

การกำจัดสีย้อมธรรมชาติจากแก่นฝางในน้ำทิ้งของกระบวนการย้อมผ้าไหม
โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส



นางสาวเสาวณีย์ ชูyingสกุลทิพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2556

**REMOVAL OF NATURAL DYE OF SAPPAN WOOD
(*CEASALPINIA SAPPAN* LINN.) FROM EFFLUENT
OF SILK DYEING USING EUCALYPTUS
ACTIVATED CARBON**

Saowanee Chuyingsakuntip



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2013**

การกำจัดสิ่งข่มธรรมชาติจากแก่นฝางในน้ำทิ้งของกระบวนการย้อมผ้าไหม
โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ

(ศ. ดร.ชัยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(รศ. ดร.มาลี ตั้งสถิตย์กุลชัย)

กรรมการ

(อ. ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ทิมปีจ่างค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

เสาวณีย์ ชูยิ่งสกุลทิพย์ : การกำจัดสีย้อมธรรมชาติจากแก่นฝางในน้ำทิ้งของกระบวนการย้อมผ้าไหม โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส (REMOVAL OF NATURAL DYE OF SAPPAN WOOD (*CEASALPINIA SAPPAN* LINN.) FROM EFFLUENT OF SILK DYEING USING EUCALYPTUS ACTIVATED CARBON) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย, 153 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการกำจัดสีย้อมธรรมชาติจากแก่นฝางในน้ำทิ้งของกระบวนการย้อมผ้าไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส โดยมีจุดมุ่งหมายของการดำเนินวิธีการวิจัย เพื่อเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกัน แล้วนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปดูดซับสีย้อมนี้ทั้งในระบบดูดซับแบบงวด (Batch adsorption) และระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed adsorption) สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดสอบการดูดซับมีทั้งหมด 3 ตัวอย่าง คือ AC800 AC900 และ OA800 โดยตัวอย่าง AC800 และ AC900 เตรียมด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีสมบัติความพรุนที่แตกต่างกัน ส่วนตัวอย่าง OA800 นั้นทำการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ AC800 ด้วยการออกซิเดชันด้วยอากาศ พบว่าถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 738, 921 และ 833 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.39, 0.53 และ 0.45 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 21.2, 23 และ 21.7 อังสตรอม ตามลำดับ และมีสัดส่วนของปริมาตรรูพรุนขนาดกลางร้อยละ 31, 43 และ 34 เทียบกับปริมาตรรูพรุนรวม ตามลำดับ และมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน (คาร์บอกซิล แล็กโทน และฟีนอล) บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ เรียงจากมากไปน้อย คือ OA800 AC900 และ AC800 ตามลำดับ

เมื่อนำถ่านกัมมันต์ทั้งสามตัวอย่างมาทดสอบการดูดซับในระบบดูดซับแบบงวด โดยสารละลายสีเชิงซ้อน $[Al(brazilein)_2]^+$ ที่ใช้ในการทดลองมีความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งได้มาจากสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมที่เตรียมจากการผสมระหว่างสารละลายสีสกัดจากแก่นฝาง และสารส้ม $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ โดยศึกษาผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับ, ระยะเวลาในการดูดซับ และอุณหภูมิของสารละลาย (25 ถึง 40 องศาเซลเซียส) พบว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด เนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่า และปริมาตรรูพรุนมากกว่า โดยมีค่าปริมาณการดูดซับสูงสุดที่อุณหภูมิการดูดซับ 25 30 และ 40 องศาเซลเซียส เท่ากับ 1010 1586 และ 1659 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สำหรับจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสามารถอธิบายได้ดีด้วยสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order kinetic model) และพบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายสีเชิงซ้อนภายในรูพรุนมีค่าอยู่ในช่วง

5.88×10^{-9} ถึง 4.81×10^{-8} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ขึ้นกับสภาวะการทดลอง สำหรับการศึกษาศมดุล การดูดซับ พบว่าไอโซเทิร์มของการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยสมการของแลงมัวร์ (Langmuir isotherm) และการศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ พบว่าการดูดซับสารละลายสี่ย้อมนี้เป็น กระบวนการดูดความร้อน (Endothermic process) และกระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous process)

สำหรับการดูดซับสี่เชิงซ้อนจากสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมในระบบดูดซับ แบบเบดนิ่ง โดยใช้ถ่านกัมมันต์ AC800 และศึกษาผลของอัตราการไหล (989 ถึง 2472 kg/h-m^2) และผลของความสูงเบด (7.5 ถึง 12.5 เซนติเมตร) พบว่าเวลาเบรกทรมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความสูงของเบดนิ่ง เพิ่มขึ้น และอัตราการไหลของสายป้อนลดลง และสภาวะที่ให้ค่าปริมาณการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนที่จุดเบรกทรมากสุดของถ่านกัมมันต์ AC800 คือ ที่ความสูงเบด 12.5 เซนติเมตร และอัตราการไหล $2472 \text{ กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง}$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $31.25 \text{ มิลลิกรัมต่อกรัม}$ และพบว่า ถ่านกัมมันต์ AC900 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด โดยพิจารณาจากเวลาเบรกทรู ซึ่งมีค่าเท่ากับ 356 นาที ปริมาณการดูดซับที่เวลาเบรกทรู เท่ากับ $74.38 \text{ มิลลิกรัมต่อกรัม}$ และปริมาณการดูดซับสูงสุดที่สภาวะสมดุล เท่ากับ $158.46 \text{ มิลลิกรัมต่อกรัม}$ ที่อัตราการไหลของสายป้อน $1236 \text{ กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง}$ และความสูงเบด 10 เซนติเมตร นอกจากนี้การทดสอบกราฟ เบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัส (Thomas model) ซึ่งมีสมมติฐาน คือ อัตราการดูดซับอยู่ในรูปของสมการจลนพลศาสตร์เคมีอันดับสองเทียม และไอโซเทิร์มเป็นแบบแลงมัวร์ เพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของพารามิเตอร์ q_0 , β และ k ของแบบจำลองของโทมัสแบบ 3 พารามิเตอร์ สามารถอธิบายกราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนได้ดี และพบว่าไม่มี ความสัมพันธ์อย่างชัดเจนระหว่างค่าของความสูงเบดและอัตราการไหลต่อค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของสมการได้

SAOWANEE CHUYINGSAKUNTIP : REMOVAL OF NATURAL DYE
OF SAPPAN WOOD (*CEASALPINIA SAPPAN* LINN.) FROM EFFLUENT
OF SILK DYEING USING EUCALYPTUS ACTIVATED CARBON.
THESIS ADVISOR : PROF. CHAIYOT TANGSATHITKULCHAI,
Ph.D., 153 PP.

ADSORPTION/ACTIVATED CARBON/SAPPAN WOOD /EUCALYPTUS

The objective of this research was to prepare the activated carbons from Eucalyptus wood with different pore structure and surface chemistry and used them to remove the residual dye left after the silk-dyeing process. Both of batch adsorption and fixed-bed adsorption were performed using three activated carbons (sample AC800, AC900 and OA800) as adsorbents with sample AC800 and AC900 being obtained by physical activation with carbon dioxide and sample OA800 by oxidizing carbon sample AC800 with air. The porous properties including the BET surface area, average pore size, mesopore and macropore volume and total pore volume were also determined, giving 738 m²/g, 21.2 Å, 31% of total pore and 0.39 cm³/g, 921 m²/g, 23 Å, 43% of total pore and 0.53 cm³/g, and 833 m²/g, 21.7 Å, 34% of total pore and 0.45 cm³/g for the carbon sample AC800, AC900 and OA800, respectively. The order of increasing oxygen-containing functional group (carboxyl, lactone and phenol) on the surface of activated carbon is: OA800>AC900>AC800.

For batch adsorption, the dye solution used was a cationic aluminium dye complex of [Al(brazilein)₂]⁺ derived from a mixture of alum and extract of the

heartwood of *Ceasalpinia sappan* Linn., with dye concentration of 220 mg/l being used as the starting feed. Effects of adsorbent dosage, adsorption time and temperature in the range of 25-40°C on the dye adsorption were investigated. It was found that the carbon sample AC900 is a very effective adsorbent for adsorption of this cationic dye due to its containing larger pore size and pore volume and the maximum adsorption capacity was 1010, 1586 and 1659 mg/g at 25, 30 and 40°C, respectively. The adsorption kinetics of this cationic dye was best described by the pseudo-second order kinetic model. The values of effective pore diffusivity of this cationic dye in porous carbon were found to vary in the range of 5.88×10^{-9} to 4.81×10^{-8} cm²/s. Adsorption isotherms of this cationic dye were well fitted by the Langmuir equation. Thermodynamic study showed that the adsorption of this cationic dye was feasible, spontaneous and endothermic process.

Furthermore, the adsorption of this cationic dye onto eucalyptus activated carbon was studied in a fixed-bed column. The effects of feed flow rate (0.8-2 ml/min) and bed height (7.5-12.5 cm) on the dye adsorption were investigated using carbon sample AC800. The results indicated that the breakthrough time increased with increasing in bed height and decreasing in the flow rate. The highest breakthrough capacity of 31.25 mg/g was obtained using 12.5 cm of bed height and 2472 kg/h-cm² of feed flow rate for the carbon sample AC800. The bed height of 10 cm and feed flow rate of 1236 kg/h-cm² for carbon sample AC900 was found to be most effective for adsorption of this cationic dye in fixed-bed adsorption and gave 356 min of the breakthrough time, 74.38 mg/g of the breakthrough capacity, and 158.46 mg/g of the equilibrium adsorbed capacity. Thomas model based on the assumption of a pseudo-

second order rate equation and Langmuir isotherm, has been applied to predict the breakthrough curves by optimizing the model parameters, q_o , β and k . The breakthrough results predicted by this model was found to be in good agreement with the experimental data but there was no specific trend for the variation of the model parameters with the process variables.



School of Chemical Engineering

Academic Year 2013

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยกราบขอบพระคุณบุคคล กลุ่มบุคคล และองค์กรต่างๆ ที่ได้ให้คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ให้การสนับสนุน และให้กำลังใจ จนวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ดังนี้

ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสฤตกุลชัช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำและให้ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.มาลี ตั้งสฤตกุลชัช ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และตรวจแก้ไขข้อบกพร่องในการทำวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด และอาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์ ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลือให้ข้าพเจ้า ได้มีประสบการณ์ในการใช้ชีวิตต่างแดน และขอขอบคุณที่ตรวจแก้ไขข้อบกพร่องในการทำวิทยานิพนธ์ คณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่านที่ได้ให้ประสาทวิชาความรู้จนประสบความสำเร็จได้ทุกวันนี้ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย คุณอัมพร ลาดหนองขุ่น ที่ให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับการติดต่อประสานงานด้านเอกสาร คุณศรีณย์ ดอกไม้กุล และเจ้าหน้าที่อาคารศูนย์เครื่องมือ 1 2 4 และ 5 ที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านอุปกรณ์การทดลองและสถานที่ในการทดลอง พี่ๆ น้องๆ ปริญญาโท และปริญญาเอก สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่านที่คอยเป็นกำลังใจ และให้คำปรึกษา ตลอดการทำงานวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ และสุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา และมารดา ที่เป็นคอยกำลังใจ คอยสนับสนุน และส่งเสริมตลอดจนสำเร็จการศึกษาในครั้งนี้

เสาวณีย์ ชูยิ่งสกุลทิพย์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ก
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ณ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
2 ปรัชญาวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ถ่านกัมมันต์	6
2.1.1 การผลิตถ่านกัมมันต์	7
2.1.2 การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์	13
2.2 ทฤษฎีการดูดซับ	18
2.2.1 ประเภทของการดูดซับ	18
2.2.2 สมดุลการดูดซับ	20
2.2.3 สมการไอโซเทิร์มการดูดซับ	22
2.2.4 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	24
2.2.5 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ.....	28
2.3 ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง.....	31

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องการดูดซับสี.....	36
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
3.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์.....	40
3.2 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์.....	43
3.3 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับแบบวง.....	45
3.4 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับเบดนิ่ง.....	50
4 ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล.....	53
4.1 สมบัติของถ่านกัมมันต์.....	53
4.1.1 องค์ประกอบแบบประมาณ.....	53
4.1.2 สมบัติความพรุน และลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์.....	54
4.1.3 สมบัติเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์.....	57
4.2 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับวง.....	59
4.2.1 ผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับ.....	59
4.2.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	61
4.2.3 สมดุลการดูดซับ.....	66
4.2.4 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ.....	70
4.2.5 การกำจัดอลูมิเนียมไอออนในสารละลายสีเชิงซ้อน.....	71
4.3 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับเบดนิ่ง.....	74
4.3.1 กราฟเบรคทู.....	76
4.3.2 แบบจำลองสำหรับกราฟเบรคทู.....	82
5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....	88
5.1 สรุปผล.....	88
5.1.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส.....	88
5.1.2 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับวง.....	89
5.1.3 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับเบดนิ่ง.....	90
5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป.....	90
รายการอ้างอิง.....	91

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก	97
ภาคผนวก ข	105
ภาคผนวก ค	126
ประวัติผู้เขียน	136



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	แสดงคุณสมบัติของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์ (Bansal et al, 1988)8
2.2	สารเคมีที่ใช้เป็นสารกระตุ้นสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ (ณัฐยา พูนสุวรรณ, 2545) 13
2.3	การกำหนดช่วงความยาวคลื่นของการดูดแสงสำหรับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่ปรากฏบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (Ngernyen, 2009) 17
2.4	การเปรียบเทียบลักษณะความแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี 19
3.1	สรุปสภาวะทั้งหมดที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับสีเชิงซ้อนของสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง..... 52
4.1	องค์ประกอบแบบประมาณและองค์ประกอบเซลล์โลสของไม้ยูคาลิปตัส 54
4.2	สมบัติรูพรุนและสมบัติเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จาก ไม้ยูคาลิปตัส..... 56
4.3	ค่าคงที่ของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนและสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์จาก ไม้ยูคาลิปตัส 65
4.4	การเปรียบเทียบค่าคงที่ของจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมของการทดลองนี้กับระบบดูดซับอื่นๆ 66
4.5	แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่คำนวณได้จากสมการ Langmuir และ Freundlich ของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 mg/L และปริมาตรสารละลาย 25 mL ที่อุณหภูมิต่างๆ..... 69
4.6	ค่าตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จาก ไม้ยูคาลิปตัส 70

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
4.7	แสดงค่าต่างๆ ของกราฟเบรกทรูสำหรับการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อน ในระบบเบคหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส).....	78
4.8	ค่าพารามิเตอร์ที่ต้องใช้สำหรับการคำนวณในการทดสอบทั้ง 3 รูปแบบ.....	84
4.9	แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่คำนวณได้จากแบบจำลองของโทมัส.....	87
ก1	ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800.....	99
ข2	ความเข้มข้นของสารละลายสีเชิงซ้อนและค่าการดูดกลืนแสงที่ $\lambda_{\max} = 509 \text{ nm}$	107
ข3	ปริมาณอลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อนภายหลังการดูดซับ ด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส.....	110
ข4	ปริมาณการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่เหลือจากการข้อมเส้นใหม่ด้วยถ่านกัมมันต์ AC800, AC900 และ OA800 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C.....	111
ข5	ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C.....	112
ข6	ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับสีเชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L, น้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 g และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C.....	113
ข7	ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800.....	115
ข8	ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC900.....	124
ข9	ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ OAC800.....	125

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	ลักษณะของ (ก) ต้นฝาง และ (ข) ไม้ฝาง (ต้นฝางมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ คือ <i>Ceasalpinia sappan</i> Linn.) (Wongsooksin et al., 2008)3
1.2	โครงสร้างทางเคมีของ (ก) บราซิลีน (Brazilein) และ(ข) ไอออนสี่เชิงซ้อน $[Al-(Brazilein)_2]^+$ (Wongsooksin et al., 2008)3
1.3	โครงสร้างทางเคมีของผ้าไหม (Wongsooksin et al., 2008)4
2.1	โครงสร้างผลึกของ (ก) แกรไฟต์ และ(ข) ไมโครคริสตัลไลต์ (Bansal and Goyal, 1988)6
2.2	ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นแบบ (ก) วิธีการกระตุ้นทางกายภาพ และ (ข) วิธีการกระตุ้นทางเคมี.....10
2.3	หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ (Wenzhong et al., 2008).....14
2.4	หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ (Wenzhong et al., 2008).....14
2.5	วิธีการทั่วไปในการปรับปรุงสภาพเคมีพื้นผิวโดยการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของพื้นผิว โดยใช้สารเคมีต่างๆ (Wongsooksin, 2008)15
2.6	ประจุบนพื้นผิวที่ได้รับอิทธิพลของ (ก) $pH < pH_{pzc}$ (ข) $pH = pH_{pzc}$ และ(ค) $pH > pH_{pzc}$ (Ngernyen et al., 2009).....16
2.7	แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ (Ngernyen, 2007).....21
2.8	ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Mass Transfer Zone, [On-line])32
3.1	อุปกรณ์สำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ (ก) เตาเผาแบบท่อแนวนอน (ข) ชุดเครื่องตะแกรงแยกขนาด และ(ค) เครื่องบด.....41
3.2	เครื่องมือ Micromeritics ASAP 201043
3.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM6010).....44

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4	เครื่องเย้าแบบควบคุมอุณหภูมิ 47
3.5	เครื่องมือ Ultra Violet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS) 47
3.6	เครื่องมือ Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) 48
3.7	เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporation) 48
3.8	ระบบดูดซับแบบเบดนิ่งสำหรับงานวิจัยนี้ 51
4.1	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 แล OA800 55
4.2	ลักษณะพื้นผิวของไม้อยูคาลิปตัส ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์จากไม้อยูคาลิปตัส จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) 58
4.3	ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดและหมู่ฟังก์ชันเบสบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 โดยการวิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตกรดและเบส (Boehm titration) 59
4.4	ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ AC800 และถ่านกัมมันต์ AC900 ที่อุณหภูมิต่างๆ 60
4.5	ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับสี่เชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่อุณหภูมิ $25-40^{\circ}\text{C}$ และน้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 กรัม 63
4.6	การทดสอบสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order kinetic) และจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order kinetic) ของการดูดซับสี่เชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่อุณหภูมิ $25-40^{\circ}\text{C}$ และน้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 กรัม 64
4.7	ไอโซเทิร์มของการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้อยูคาลิปตัส ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสี่เชิงซ้อน เท่ากับ 220 มิลลิกรัมต่อลิตร 68
4.8	ไอโซเทิร์มการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 mg/L

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
	ปริมาณ 25 mL และอุณหภูมิ 25°C ของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง.....69
4.9	ไอโซเทิร์มการดูดซับ (ก) อลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสี่เชิงซ้อน (ข) อลูมิเนียมไอออน ที่เหลืออยู่ในสารละลาย และ(ค) ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อเปอร์เซ็นต์ ของการดูดซับอลูมิเนียม ด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 ที่ความเข้มข้น 220 mg/L ปริมาณ 25 mL และอุณหภูมิ 30°C 73
4.10	ตัวอย่างกราฟเบรกทรู 74
4.11	ผลของอัตราการไหลและความสูงเบดต่อเวลาเบรกทรู (ก) และผลของอัตราการไหลและ ความสูงเบดต่อปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรู (ข) 79
4.12	ผลของเวลาเบรกทรูและปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรูของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง ที่ ความเข้มข้น 220 mg/l อัตราการไหล 1236 kg/m ² -h และความสูงเบด 10 cm 79
4.13	ผลของความสูงเบดนิ่งต่อกราฟเบรกทรูที่อัตราการไหลของสารละลายค่าต่างๆ (ก) 0.8 ml/min (ข) 1 ml/min และ (ค) 2 ml/min ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และ อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) 80
4.14	ผลของอัตราการไหลของสารละลายสี่เชิงซ้อนต่อกราฟเบรกทรูที่ความสูงเบดค่าต่างๆ (ก) 7.5 cm (ข) 10 cm และ(ค) 12.5 cm ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)..... 81
4.15	ผลของชนิดถ่านกัมมันต์ต่อลักษณะของกราฟเบรกทรู ที่อัตราการไหล 1 ml/min และความสูงเบด 7.5 cm ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)..... 82
4.16	แผนผังการทดสอบกราฟเบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัส แสดงการกำหนดตัวแปรที่ใช้ทำ regression analysis..... 82
4.17	กราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการไหล 0.8 มิลลิตรต่อนาที และความสูงเบด 7.5 เซนติเมตร ด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 เปรียบเทียบกับกราฟเบรกทรู ที่ได้จากแบบจำลองโทมัสแบบ 1 ตัวแปร 85

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
ข1	การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของสีเขียวธรรมชาติ และสารละลายสีเขียวอ่อน.....	106
ข2	กราฟมาตรฐานของสารละลายสีเขียวอ่อนที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 509 nm.....	107
ข3	กราฟมาตรฐานของสารละลายอลูมิเนียม.....	108



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

C_e	= ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่สมดุล
q_e	= ปริมาณตัวถูกดูดซับที่สมดุลต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ
q_{mL}	= ปริมาณตัวถูกดูดซับที่เรียงแบบชั้นเดียวบนผิวของตัวดูดซับ
K_L	= สัมประสิทธิ์ของการดูดซับของแลงเมียร์
Q_F	= ค่าคงที่การดูดซับฟรุนด์ลิช
n	= Freundlich intensity parameter
P^o	= ความดันไออิ่มตัวของสารถูกดูดซับที่อุณหภูมิของการดูดซับ
n	= ปริมาณสารถูกดูดซับที่ความดัน P
n_m	= ปริมาณตัวถูกดูดซับที่เรียงแบบชั้นเดียวบนผิวของตัวดูดซับ
C	= ค่าคงที่ไร้นิติยวที่มีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับ
E_1	= ค่าพลังงานที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างของแข็งและสารถูกดูดซับ
E_L	= ค่าความร้อนของการควบแน่น
R	= ค่าคงที่ของแก๊ส
T	= อุณหภูมิสัมบูรณ์
q_t	= ปริมาณสารถูกดูดซับที่เวลาใดๆต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ
k_1	= ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเทียมอันดับหนึ่ง
k_2	= ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง
E_a	= พลังงานกระตุ้น
A	= ค่าคงที่ของอาร์เรเนียส
D_e	= สัมประสิทธิ์การแพร่ภายในอนุภาค
R_p	= รัศมีของตัวดูดซับ ซึ่งสมมติให้อนุภาคของตัวดูดซับมีลักษณะเป็น
K	= ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา
ΔG^o	= เปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์
ΔH^o	= การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี
ΔS^o	= การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี
k_a	= ค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับสาร

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

k_d	=	ค่าคงที่อัตราเร็วการคายสาร
C_o	=	ความเข้มข้นในสายป้อนเข้า
z	=	ความยาวเบด
u	=	ความเร็วของไหลภายในช่องว่างเบด
t	=	เวลา
ε_b	=	ค่าความพรุนของเบด
pH	=	ค่าความเป็นกรด-ด่าง
$^{\circ}\text{C}$	=	องศาเซลเซียส
cm	=	เซนติเมตร



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

การย้อมผ้าไหมและผ้าฝ้ายเป็นอาชีพที่สร้างรายได้ให้แก่ชุมชนทางภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทยได้เป็นอย่างดีนอกเหนือจากอาชีพเกษตรกรรม ปัจจุบันมีการส่งเสริมการใช้สีย้อมผ้าที่ได้จากธรรมชาติแทนการใช้สีย้อมทางเคมี ตัวอย่างเช่น แก่นไม้ฝาง ดอกกรรณิการ์ แก่นไม้มะเกลือ เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้สีย้อมธรรมชาติที่ได้จากไม้ฝาง (*Ceasalpinia Sappan* linn.) แสดงดังรูปที่ 1.1 โดยสีสกัดธรรมชาติชนิดนี้มีองค์ประกอบหลักเป็นบราซิลีน (Brazilein) แสดงโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 1.2 (ก) และเมื่อนำมาย้อมผ้าจะให้สีชมพูแดงและส้มที่สวยงาม แต่เนื่องจากสีย้อมผ้าธรรมชาติมักมีปัญหาเกี่ยวกับการติดสี (fastness) และความคงทนต่อการซักหรือแสง จึงมีการใช้สารประกอบต่างๆ มาช่วยทำให้สีเกาะเส้นใยได้ดีขึ้น ซึ่งเรียกว่า สารช่วยติดสี (Mordant) สำหรับกรณีของบราซิลีนจะเลือกใช้สารส้ม (Alum, $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$) เป็นสารช่วยติดสี และจากการรายงานการวิจัยพบว่า สารส้มที่เติมเข้าไปจะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับโมเลกุลของสี คือ บราซิลีน ได้เป็น $[Al-(Brazilein)_2]^+$ แสดงโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 1.2 (ข) ซึ่งทำให้เกิดการดูดซับกับหมู่ฟังก์ชันของผ้าไหม (ดังแสดงในรูปที่ 1.3) ได้ดีกว่าการที่ไม่เติมสารส้มลงไป ส่งผลให้ผ้าที่ย้อมได้มีคุณภาพสีติดแน่นสวยงามคงทนมากกว่าเดิม (Wongsooksin et al., 2008) อย่างไรก็ตามในน้ำทิ้งภายหลังการย้อมพบว่า ยังมีสารเชิงซ้อนและโมเลกุลสีตลอดจน Al^{3+} เหลืออยู่ในปริมาณสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งอลูมิเนียมเป็นตัวการทำให้เกิดโรคอัลไซเมอร์ (Becaria et al., 2006; Gravthier et al., 2000; Walton, 2006) ซึ่งตามมาตรฐานทางสิ่งแวดล้อมได้อนุญาตให้มีอลูมิเนียมในน้ำดื่มได้เพียง 0.05-0.2 มิลลิกรัมต่อลิตรเท่านั้น (Verissimo and Gomes, 2008) ซึ่งการกำจัดสารที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสีและอลูมิเนียมเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องทำควบคู่ไปกับการใช้สีย้อมธรรมชาติในการย้อม

กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการย้อมสีมีหลายวิธี ได้แก่ การดูดซับ (Adsorption) การแยกด้วยเส้นใยประเภทต่างๆ (Membrane Separation) (Ciardelli et al., 2001) วิธีการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical method) (Malpass et al., 2008) กระบวนการโคแอกกูเลชัน (Coagulation) และฟลอคคูเลชัน (Flocculation) (Alinsafi et al., 2005) และกระบวนการบำบัดทาง

ชีวภาพ (Biological processes) (Kumari and Abraham, 2007; Akar et al., 2008; Khataee et al., 2013) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีจะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน สำหรับงานวิจัยนี้จะเลือกการศึกษาการบำบัดน้ำเสียจากสีข้อมนี้ด้วยกระบวนการดูดซับ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนง่ายต่อการควบคุมและการบำรุงรักษา มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดสารอินทรีย์ และสามารถปรับสภาพ (Regeneration) ตัวดูดซับ (Adsorbent) เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Kumar et al., 2010; Mahmoodi et al., 2011) สำหรับตัวดูดซับที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ เนื่องจากถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวสูง (ประมาณ 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม) และยังสามารถสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างรูพรุนที่มีการกระจายขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานด้านต่างๆ ได้อย่างกว้างขวาง เช่น ในกระบวนการแยกสารผสม การทำสารให้บริสุทธิ์ การฟอกสีของสารละลาย การกำจัดกลิ่นตลอดจนสารปนเปื้อนต่างๆ ทั้งในสถานะแก๊สและของเหลว เป็นต้น ส่วนชนิดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปพบว่า วัสดุที่มีความหนาแน่นสูง เช่น กะลามะพร้าว ถ่านหิน และเมล็ดในผลไม้ เป็นต้น จะให้ถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าขนาดใหญ่ จึงเหมาะสำหรับการดูดซับแก๊ส ส่วนวัสดุที่มีความหนาแน่นต่ำ เช่น ไม้ไผ่ และชานอ้อย เป็นต้น จะให้ถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นต่ำและค่อนข้างมีรูพรุนขนาดใหญ่มากกว่าขนาดเล็ก จึงนิยมใช้สำหรับการดูดซับสารละลายที่มีโมเลกุลใหญ่ได้ดีกว่า (Bansal et al., 1988) อย่างไรก็ตามการเลือกวัสดุสำหรับการผลิตตัวดูดซับโดยทั่วไปนั้นควรเป็นไปตามหลักเศรษฐศาสตร์ คือไม่ควรมีราคาสูง และสามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้ ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของสารที่ถูกดูดซับ ระบบการดูดซับ และสภาวะของการทำงาน เป็นต้น

สำหรับงานวิจัยนี้ จะใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไม้ยูคาลิปตัส ซึ่งเป็นไม้ไผ่และปลูกกันมากในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ เป็นตัวดูดซับน้ำทิ้งจากกระบวนการข้อมสี วิธีการทดลองจะเริ่มโดยวิธีเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีทางกายภาพเพื่อให้ได้โครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกัน และมีการปรับสภาพพื้นผิวเคมีบนถ่านกัมมันต์ด้วย จากนั้นนำไปดูดซับมลพิษในสารละลายสีข้อมจากแก่นฝางภายหลังการข้อมผ้าไหมซึ่งประกอบด้วยไอออนสีเชิงซ้อน $[Al-(Brazilein)_2]^+$ ไอออนอลูมิเนียม (Al^{3+}) และโมเลกุลสีบราซิเลิน โดยทำการศึกษาในระบบดูดซับแบบจุ่ม (Batch adsorption) เพื่อศึกษาสมดุลการดูดซับ และระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed adsorption) เพื่อหากราฟเบรคทูล ข้อมูลของการดูดซับที่ได้จากการทดลองจะนำมาอภิปรายเชื่อมโยงระหว่างสมบัติของสารดูดซับและสารถูกดูดซับพร้อมกันกับเสนอกฎการดูดซับที่เป็นไปได้

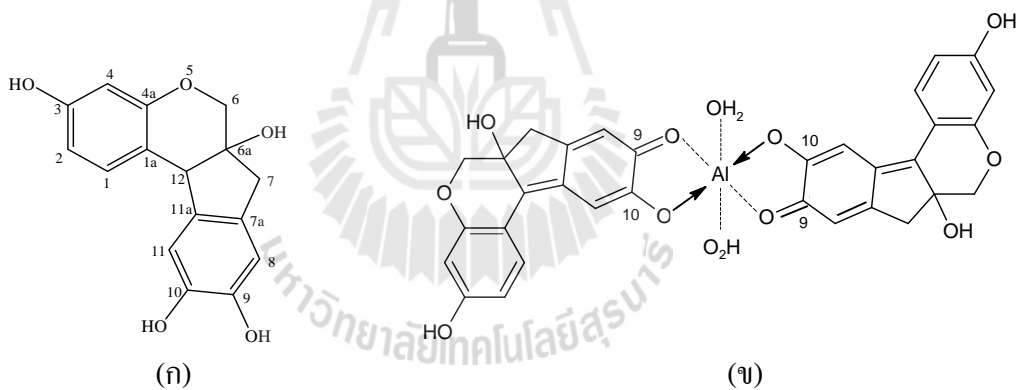


(ก) ต้นฝาง

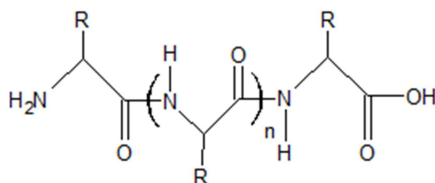


(ข) ไม้ฝาง

รูปที่ 1.1 ลักษณะของ (ก) ต้นฝาง และ (ข) ไม้ฝาง (ต้นฝางมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ คือ *Ceasalpinia sappan* Linn.) (Wongsooksin et al., 2008)



รูปที่ 1.2 โครงสร้างทางเคมีของ (ก) บราซิลีน (Brazilein) และ (ข) ไอออนอะลูมิเนียมเชิงซ้อน [Al-(Brazilein)₂]⁺ (Wongsooksin et al., 2008)



รูปที่ 1.3 โครงสร้างทางเคมีของผ้าไหม (Wongsooksin et al., 2008)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้อยู่คาลิปตัสด้วยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพโดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน

1.2.2 เพื่อศึกษาการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยวิธีออกซิเดชันด้วยอากาศ

1.2.3 เพื่อวิเคราะห์สมบัติพื้นที่ผิวและลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ และวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดบนถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวแล้ว

1.2.4 ศึกษาการดูดซับไอออนของสารละลายสีย้อมของ $[Al-(Brazilein)_2]^+$ ภายหลังการย้อมผ้าไหมในระบบดูดซับแบบงวด (Batch adsorption) ด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน

1.2.5 ศึกษาการดูดซับไอออนของสารละลายสีย้อมภายหลังการย้อมผ้าไหมในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้อยู่คาลิปตัส โดยใช้วิธีการกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

1.3.2 นำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มาปรับปรุงสมบัติเคมีพื้นผิวโดยวิธีออกซิเดชันด้วยอากาศ เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

1.3.3 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนของถ่านกัมมันต์โดยใช้เครื่อง Surface Area Analyser (ASAP 2010, Micromeritics)

1.3.4 วิเคราะห์ชนิด และปริมาณหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์โดยเทคนิค Boehm Titration

1.3.5 ศึกษาจลนพลศาสตร์ สมดุล และเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ โดยวิเคราะห์หาปริมาณไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ด้วยเครื่องมือ Ultra

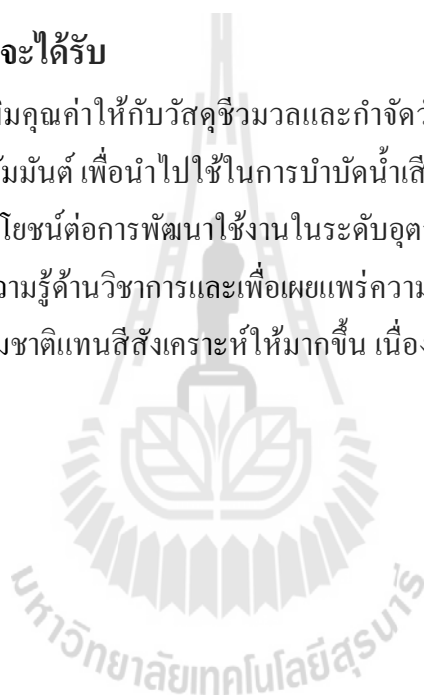
Violet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS) ส่วนปริมาณอูมิเนียมในสารละลายจะวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) เพื่อนำไปสู่การอธิบายกลไกการดูดซับ และบอกประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมที่สุด

1.3.6 ศึกษาการดูดซับไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง โดยศึกษาผลของความสูงเบดของตัวดูดซับและอัตราการป้อนของสารละลายต่อลักษณะของกราฟเบรคทู โดยวิเคราะห์หาปริมาณไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ในสารละลายด้วยเครื่องมือ Ultra Violet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เป็นการเพิ่มคุณค่าให้กับวัสดุชีวมวลและกำจัดวัสดุเหลือใช้จากไม้ยูคาลิปตัส โดยนำมาสังเคราะห์เป็นถ่านกัมมันต์ เพื่อนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีข้อมและไอออนของโลหะหนัก ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

1.4.2 เป็นองค์ความรู้ด้านวิชาการและเพื่อเผยแพร่ความรู้แก่สาธารณชนเพื่อจะได้ส่งเสริมให้มีการใช้สีข้อมจากธรรมชาติแทนสีสังเคราะห์ให้มากขึ้น เนื่องจากมีวิธีในการจัดการสิ่งแวดล้อมที่ดีควบคู่กันไป

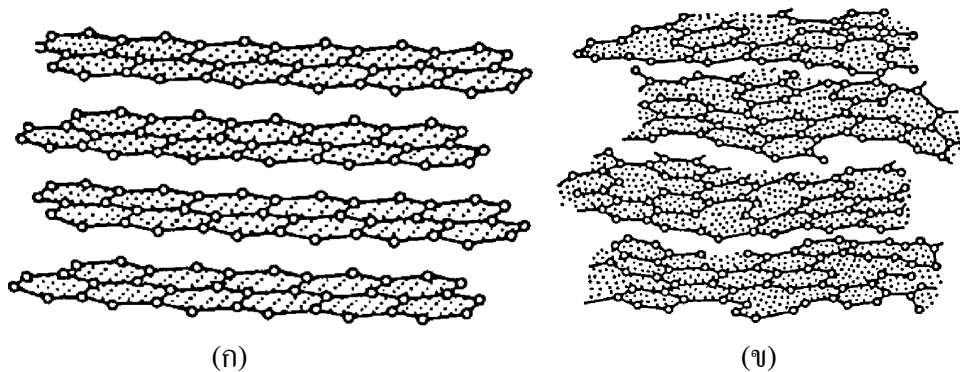


บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์จัดเป็นคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ที่ผลิตได้จากการนำวัตถุดิบทางธรรมชาติที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมาผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ (activation) จนได้เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุน วิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักๆ คือ นำวัตถุดิบมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย และหลังจากนั้นจึงนำถ่านชาร์ที่ได้มาผ่านกระบวนการกระตุ้น โดยถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันตามชนิดของวัตถุดิบ วิธีการเตรียม และสถานะที่ใช้ โครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์จะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน โดยโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นจะเป็น ไมโครคริสตัลไลต์ (microcrystallite) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างคล้ายคลึงกับแกรไฟต์แต่ไมโครคริสตัลไลต์จะประกอบด้วยผลึกแกรไฟต์ยึดโยงกันเป็นกลุ่มๆ อย่างไม่เป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างชั้นแกรไฟต์ระหว่าง 0.34 ถึง 0.35 นาโนเมตร ส่วนแกรไฟต์มีระยะห่างระหว่างชั้นแกรไฟต์เท่ากับ 0.335 นาโนเมตรดังรูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกของแกรไฟต์และไมโครคริสตัลไลต์



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ (ก) แกรไฟต์ และ(ข) ไมโครคริสตัลไลต์ (Bansal and Goyal, 1988)

การที่ไม่โครคริสตัลไลต์วางตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดการเชื่อมไขว้กัน (cross-link) ของโครงสร้างทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนขึ้นภายในถ่านกัมมันต์ และมีลักษณะโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกันไปตามชนิดของวัตถุดิบและวิธีการเตรียม โดยมีรูปร่างได้หลายแบบ เช่น แบบแผ่น (slit shape) แบบท่อ (capillary shape) แบบตัววี (V-shape) และแบบขวดหมึก (ink-bottle shape) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการแบ่งประเภทของขนาดรูพรุนโดยแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือรูพรุนขนาดเล็ก (micropores, น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) รูพรุนขนาดกลาง (mesopores, ระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร) และรูพรุนขนาดใหญ่ (macropores, มากกว่า 50 นาโนเมตร) อีกด้วย

2.1.1 การผลิตถ่านกัมมันต์

ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ๆ 3 ขั้นตอน คือ การเตรียมวัตถุดิบ คาร์บอนไนซ์เซชัน (carbonization) และการกระตุ้น (activation) จะกล่าวโดยละเอียดดังนี้

1. การเตรียมวัตถุดิบ

วัสดุที่มีราคาถูก องค์กรประกอบการรับสูง และมีสารประกอบอินทรีย์ต่ำสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ขี้เลื่อย กะลามะพร้าว เม็ดผลไม้ ชังข้าวโพด ถ่านหิน เป็นต้น โดยเริ่มจากนำวัตถุดิบมาบด และคัดขนาดก่อนที่จะนำไปคาร์บอนไนซ์ แต่บางครั้งวัตถุดิบมีความแข็ง และเหนียว ทำให้การบดวัตถุโดยตรงทำได้ยาก อาจนำวัตถุดิบไปคาร์บอนไนซ์ก่อน แล้วจึงนำมาบดคัดขนาดก็ได้ หรือหลังจากคัดขนาดวัตถุดิบแล้วนำไปกระตุ้นเป็นถ่านกัมมันต์เลยก็ได้ (บุญชัย ตระกูลมหชัย, 2536) ซึ่งการเลือกขั้นตอนในการเตรียมถ่านกัมมันต์นั้นขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบ วัตถุดิบที่ต่างชนิดกันก็จะผลิตได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณสมบัติที่ต่างกันจึงนำไปใช้งานได้หลากหลาย ดังตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์ ซึ่งจากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าวัตถุดิบที่มีความหนาแน่นสูงจะให้ถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่จึงเหมาะสำหรับใช้ในการดูดซับไอและแก๊ส ส่วนวัตถุดิบที่มีความหนาแน่นต่ำจะให้ถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นต่ำ และมีขนาดรูพรุนค่อนข้างใหญ่จึงนิยมใช้ในกระบวนการดูดซับของเหลว

2. คาร์บอนไนซ์เซชัน

คาร์บอนไนซ์เซชันเป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (pyrolysis) โดยการนำวัตถุดิบจากขั้นตอนที่ 1 มาเผาในที่อับอากาศและอุณหภูมิต่ำกว่า 800°C แล้วเกิดผลิตภัณฑ์ 3 ประเภท ได้แก่ ถ่านที่มีลักษณะสีดำเรียกว่า ชาร์ (char) ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่า ทาร์ และส่วนที่เป็นแก๊ส คาร์บอนไนซ์เซชันเป็นขั้นตอนการพัฒนาโครงสร้างรูพรุนเบื้องต้นในวัตถุดิบโดยการให้ความร้อนทำให้วัสดุเกิดการสลายตัวทางเคมีของสารที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน

และไนโตรเจน ออกมาในรูปของของเหลว และแก๊ส มีผลให้ซาร์เป็นถ่านที่มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นกว่าวัตถุดิบตั้งต้น

ตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของถ่านซาร์ ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการเพิ่มความร้อน และธรรมชาติของวัตถุดิบ อุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญเนื่องจากเป็นพลังงานที่ใช้ทำให้เกิดการแตกหักตรงบริเวณที่มีพันธะที่อ่อนหรือหมู่ที่หลุดออกได้ง่าย ทำให้ได้สารระเหยเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีโครงสร้างโมเลกุลหรือหมู่ที่มีขนาดเล็ก เช่น น้ำ แอมโมเนีย ทาร์ และแก๊สต่างๆ หลุดออกไป ส่วนที่เหลืออยู่เป็นถ่านซาร์ ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลแบบวงแหวนอะโรมาติก ซึ่งคาร์บอนจะมีการจัดเรียงตัวได้โครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้นไปตามอุณหภูมิ ส่วนอัตราการเพิ่มความร้อนนั้นมีความสำคัญต่อปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากการผลิตถ่าน ถ้าอัตราการเพิ่มความร้อนสูงปริมาณสารระเหยจะถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็ว คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยทำให้เกิดช่องว่างมากเป็นรูพรุนขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับวัตถุดิบที่มีอัตราการเพิ่มความร้อนต่ำ (Bansal et al., 1988)

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของวัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์ (Bansal et al., 1988)

วัตถุดิบ	ปริมาณคาร์บอน (wt%)	ปริมาณสารระเหย (wt%)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ปริมาณเต้า (wt%)	การใช้ประโยชน์
ไม้เนื้ออ่อน	40-45	55-60	0.40-0.50	0.3-1.1	การดูดซับในสารละลาย
ไม้เนื้อแข็ง	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	การดูดซับในสารละลาย
ลิกนิน	35-40	58-60	0.30-0.40	-	การดูดซับในสารละลาย
เปลือกถั่วลิสง	40-45	55-60	1.40	0.5-0.6	การดูดซับไอ
ลิกไนต์	55-70	25-40	1.00-1.35	0.5-6.0	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้ออ่อน	65-80	20-30	1.25-1.50	2.0-1.2	การดูดซับในสารละลาย
ปิโตรเลียมโค้ก	70-85	12-20	1.35	0.5-0.7	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้อกึ่งแข็ง	70-75	10-15	1.45	5-15	การดูดซับไอ
ถ่านหินเนื้อแข็ง	85-95	5-10	1.50-1.80	2-15	การดูดซับไอ

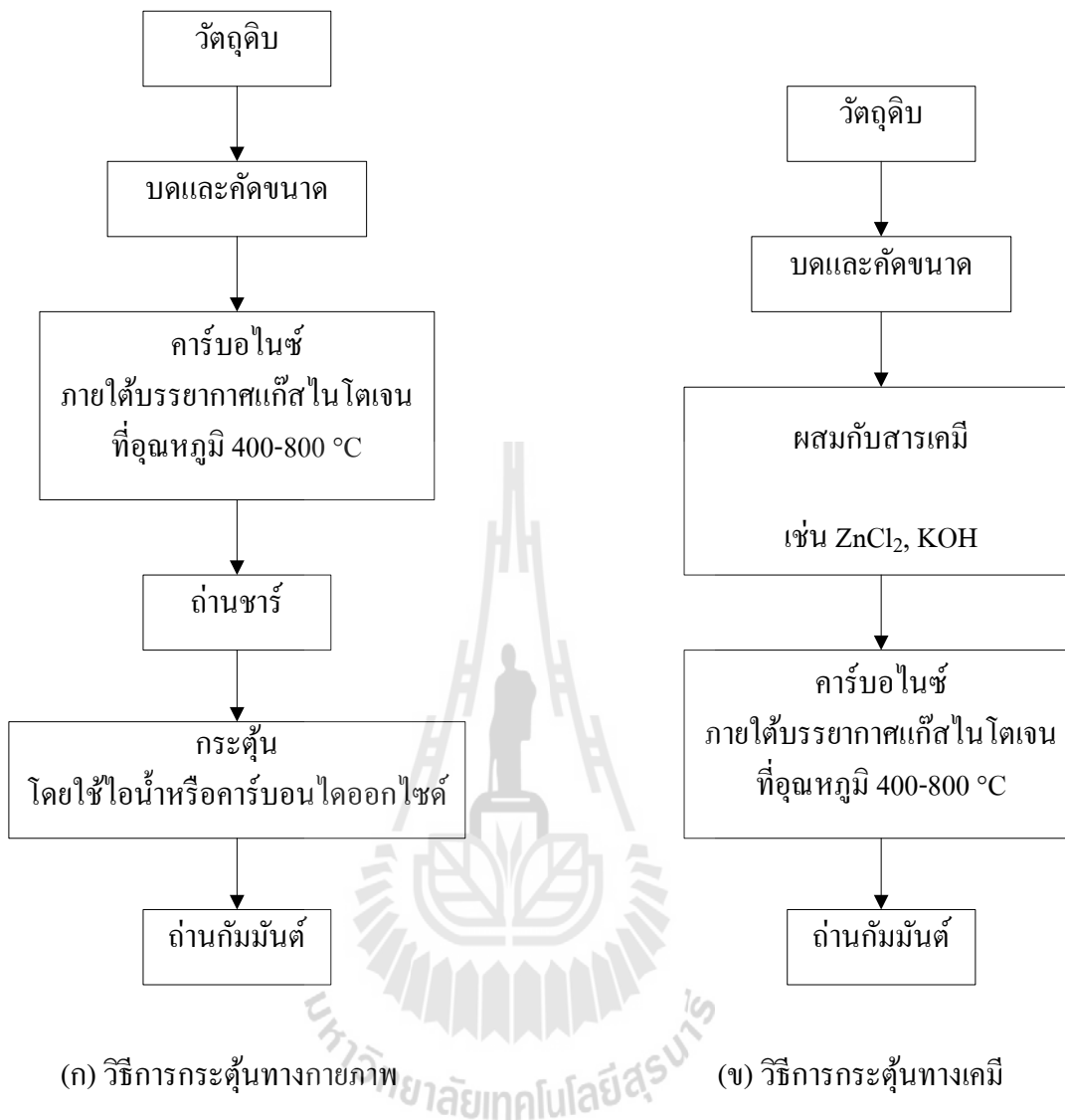
การคาร์บอนไนซ์มีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพสองช่วง ได้แก่ ช่วงการอ่อนตัว (the softening period) ควรให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำ เพื่อให้แก๊สและทาร์ที่สลายตัวหลุดออกได้ โดยไม่เกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนรูปไปเป็นของแข็งอุดแน่นในรูพรุน และช่วงหลังการอ่อนตัว (after the softening period) เป็นช่วงให้ความร้อนในอัตราปกติช่วยให้คาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นระเบียบกว่าช่วงการอ่อนตัว ถ่านชาร์ที่ได้จะมีลักษณะแข็งและมีความหนาแน่นสูงขึ้น ช่วงการอ่อนตัวนั้นวัสดุที่มีความหนาแน่นต่ำจะได้ถ่านชาร์ที่มีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมากกว่าวัสดุที่มีความหนาแน่นสูง แต่อย่างไรก็ตามถ่านชาร์ที่ได้ยังมีความสามารถในการดูดซับต่ำเพราะยังมีทาร์ตกค้างอยู่ในรูพรุนหรือเกาะอยู่ตามผิวจึงจำเป็นต้องนำถ่านชาร์ไปผ่านกระบวนการกระตุ้นในขั้นต่อไป

3. การกระตุ้น

การกระตุ้น คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านชาร์มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิวและการทำให้พื้นผิวมีความว่องไวมากขึ้น การเพิ่มพื้นที่ผิวนอกเหนือจากการใช้พลังงานความร้อนที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะหรือหมู่ที่หลุดออกได้ง่ายแล้ว ในปฏิกิริยาเคมีของการกระตุ้นยังกำจัดการต่างๆ ที่ค้างอยู่ในช่องว่างระหว่างผลึกคาร์บอนออกไปจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับอีกด้วย ส่วนการทำให้พื้นผิวมีความว่องไว (active surface area) มากขึ้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาทางเคมีทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป เกิดส่วนที่มีความสามารถในการดูดซับขึ้น อีกทั้งยังจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น โดยการกระตุ้นประกอบด้วย 2 วิธี คือ วิธีกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) และวิธีกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) ซึ่งแต่ละวิธีแสดงดังรูปที่ 2.2 และจะกล่าวโดยละเอียดดังนี้

ก. วิธีกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)

วิธีการกระตุ้นทางกายภาพเป็นการนำถ่านชาร์ที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนไนซ์มาเผาที่อุณหภูมิ 800-1100°C ภายใต้สารกระตุ้น ได้แก่ ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอากาศ เป็นต้น โดยมีกลไกของกระบวนการกระตุ้นทางกายภาพคือ คาร์บอนในถ่านชาร์จะทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ด้วยปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันกลายเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์แพร่ออกจากผิวของคาร์บอน ทำให้เกิดการสร้างรูพรุนขึ้นในโครงสร้างของถ่านด้วยกลไกต่างๆ ได้แก่ การเปิดรูพรุนที่ปิด การขยายรูพรุนขนาดเล็กให้มีขนาดใหญ่ขึ้น และการสร้างรูพรุนใหม่ และยังช่วยเพิ่มอิเล็กตรอนอิสระบนพื้นผิวอีกด้วย จึงส่งผลให้ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นแบบ (ก) วิธีการกระตุ้นทางกายภาพ และ (ข) วิธีการกระตุ้นทางเคมี

สำหรับการกระตุ้นด้วยไอน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังแสดงในสมการที่

2.1 และ 2.2

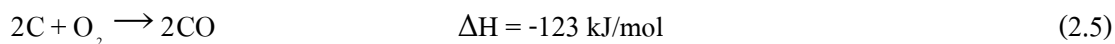
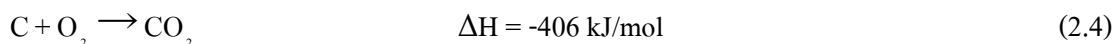


จากสมการที่ 2.2 แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บางส่วนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับไอน้ำ (Water-gas formation reaction) เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนควบคู่ไปด้วย

สำหรับการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน เช่นเดียวกันกับการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยาการกระตุ้นแสดงในสมการที่ 2.3



สำหรับปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยอากาศ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังสมการต่อไปนี้พบว่า การกระตุ้น โดยวิธีนี้ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



ปัจจัยที่มีผลต่อการกระตุ้นทางกายภาพ คือ ชนิดของวัตถุดิบ สมบัติทางเคมี และอัตราส่วนของแก๊สที่ใช้ อุณหภูมิ และระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยา สำหรับข้อดีของการกระตุ้นทางกายภาพคือ ไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าการกระตุ้นด้วยสารเคมี นอกจากนี้ยังพบว่า การกระตุ้นด้วยไอน้ำให้ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มากกว่าการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอากาศ (Tourkow et al., 1977) การกระตุ้นด้วยไอน้ำต้องใช้อุณหภูมิสูงพอที่จะให้เกิดการออกซิไดส์อย่างรวดเร็วแต่ไม่ควรเกิน 1000°C เนื่องจากทำให้ได้

ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับลดลง การกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ใช้อุณหภูมิประมาณ 800-900°C ส่วนการกระตุ้นด้วยอากาศ ใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C เนื่องจากการกระตุ้นด้วยวิธีนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้การควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในสภาวะที่ต้องการทำได้ยาก

ข. วิธีกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation)

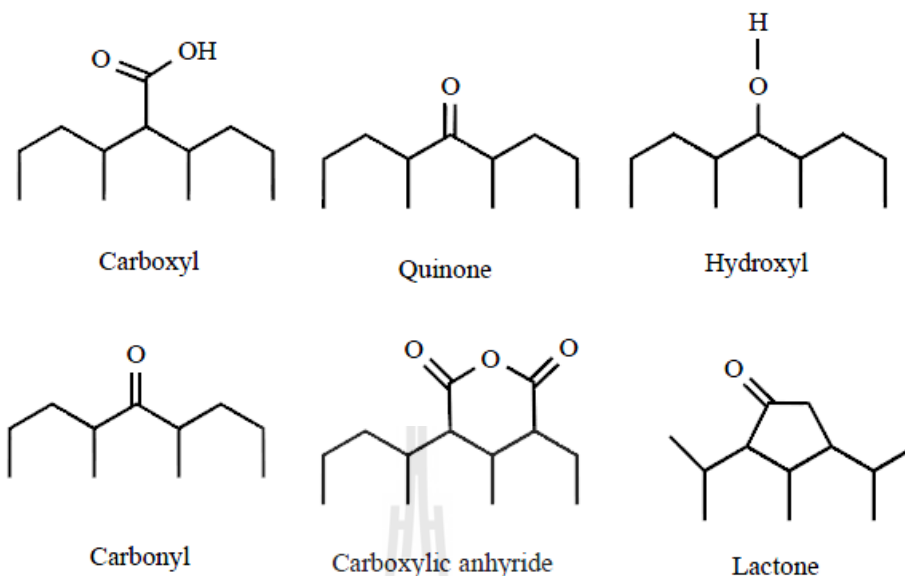
เริ่มจากการนำวัตถุดิบมาแช่ในสารกระตุ้นซึ่งจะช่วยทำลายโครงสร้างเซลลูโลสของวัตถุดิบ หลังจากนั้นนำไปคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 400-800°C ขณะที่ทำการคาร์บอนไนซ์จะเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ในวัตถุดิบ และเกิดการเชื่อมไขว้กัน (cross-link) ของโครงสร้างทำให้ถ่านเกิดรูพรุนขึ้น สารระเหยบางตัวในโครงสร้างของวัตถุดิบไม่สามารถหลุดออกไปได้ เนื่องจากเกิดการเชื่อมไขว้กันนี้ทำให้ปริมาณคาร์บอนที่ได้เพิ่มขึ้นและการเกิดทาร์ลดลง การเชื่อมไขว้กันประกอบด้วยสารเคมีที่ใช้มีความคงทนต่อการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงๆ จึงยังคงสภาพหุ้มอยู่รอบๆ และแทรกตัวอยู่ภายในทำให้เกิดการหดตัวน้อย จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ที่ได้มาล้างสารเคมีออกด้วยน้ำหรือกรดทำให้เกิดช่องว่างหรือรูพรุนเพิ่มขึ้นอีก ขั้นตอนของการผลิตถ่านกัมมันต์โดยวิธีการกระตุ้นทางเคมีแสดงในรูปที่ 2.3 (ข) ข้อดีของวิธีนี้คือใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก แต่มีข้อเสียคือมีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ทำให้ต้องเสียเวลา และค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าวออกเพิ่มขึ้น รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ เพราะสารเคมีเหล่านี้เป็นสารกัดกร่อน สารเคมีที่นิยมใช้เป็นตัวกระตุ้น ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นต้น ตัวอย่างสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้นแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สารเคมีที่ใช้เป็นสารกระตุ้นสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ (ณัฐยา พูนสุวรรณ, 2545)

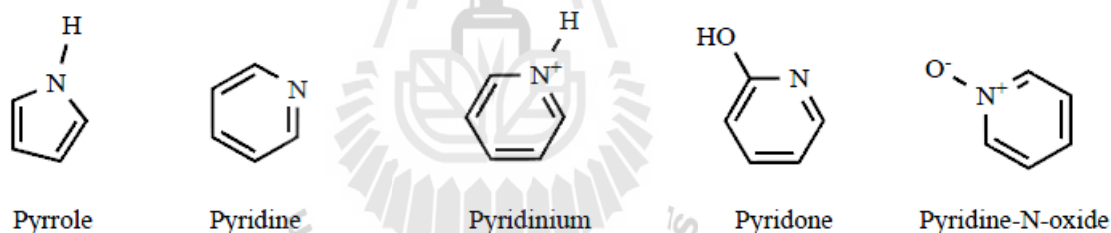
ชนิดที่เป็นกรด	ชนิดที่เป็นด่าง	ชนิดที่เป็นเกลือ
กรดบอริก (H_3BO_3)	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	เฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$)
กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)	แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$)	ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$)
กรดไนตริก (HNO_3)	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	โพแทสเซียมซัลไฟด์ (K_2S)
กรดซัลฟูริก (H_2SO_4)		โพแทสเซียมไซโอไซยานาต (KSCN)
		แคลเซียมฟอสเฟต ($Ca_3[PO_4]_2$)
		แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$)

2.1.2 การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

นอกเหนือจากโครงสร้างรูพรุนและพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งเป็นสมบัติที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับแล้ว โครงสร้างทางเคมีของพื้นผิวถ่านกัมมันต์ก็เป็นอีกสมบัติหนึ่งที่มีผลต่อการดูดซับ ซึ่งวิธีการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่ต่างกัน (ชนิดของสารเคมีและสถานะที่ใช้) จะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกัน โดยหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในสถานะแก๊สหรือของเหลว ถ้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในสถานะแก๊สก็จะได้หมู่ฟังก์ชันชนิด Hydroxyl และ Carboxyl ส่วนออกซิเดชันในสถานะของเหลวจะได้หมู่ฟังก์ชันชนิด Carboxylic acids ดังรูปที่ 2.3 แสดงชนิดหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนชนิดต่างๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ส่วนหมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบจะเกิดจากปฏิกิริยาแอมโมไนเซชัน (ammonization) โดยได้หมู่ฟังก์ชันเบส ได้แก่ C-H, C=N amino cyclic amides nitrile และ pyrrole ดังแสดงในรูปที่ 2.4

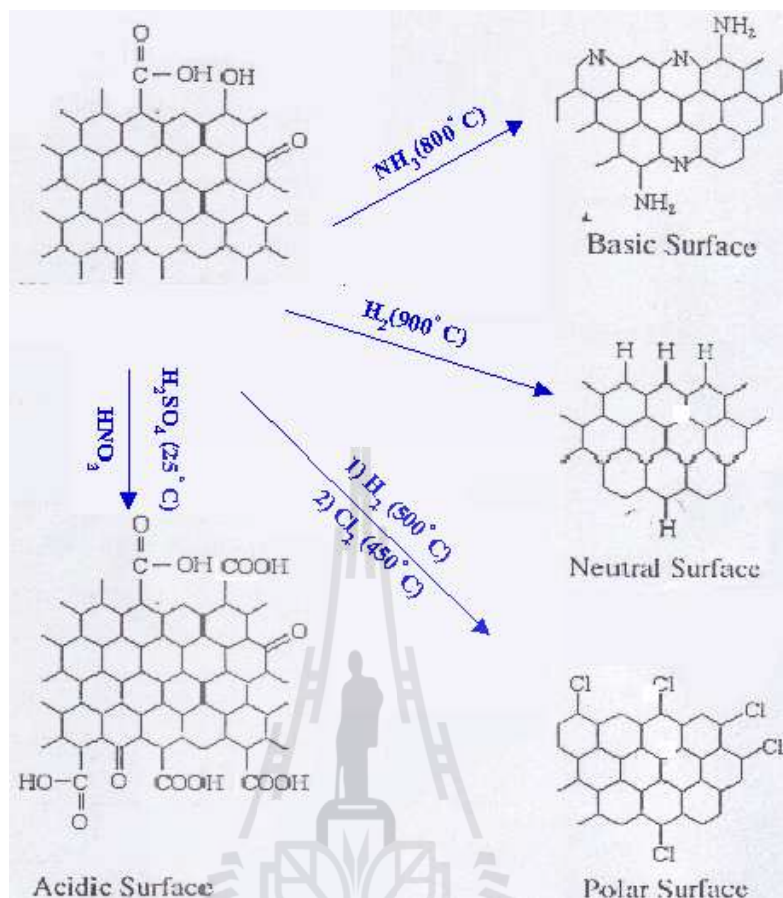


รูปที่ 2.3 หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ (Wenzhong et al., 2008)



รูปที่ 2.4 หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ (Wenzhong et al., 2008)

การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ สามารถกระทำได้โดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารที่ใช้เป็นตัวออกซิไดซ์มีอยู่หลายชนิด เช่น แก๊สโอโซน (O_3) กรดไนตริก (HNO_3) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) เป็นต้น ซึ่งทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ นอกเหนือจากนี้ยังสามารถปรับพื้นผิวให้มีหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ เช่น $-NH_2$ $-Cl$ และอื่นๆ ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 วิธีการทั่วไปในการปรับปรุงสภาพเคมีพื้นผิวโดยการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของพื้นผิวโดยใช้สารเคมีต่างๆ (Wongsooksin, 2008)

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและประจุบนพื้นผิวด้านกัมมันต์ที่นิยมใช้ได้แก่ วิธี Boehm Titration วิธี Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และวิธี pH of the point of zero charge (pH_{pzc}) เป็นต้น โดยมีรายละเอียดอย่างย่อดังต่อไปนี้

ก. การไทเทรตกรด-เบส

วิธีการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้านกัมมันต์โดยวิธีการไทเทรตด้วยกรดและเบส ที่นิยมใช้กัน คือ วิธี Boehm Titration (Boehm, 1994) สำหรับหมู่ฟังก์ชัน carboxylic หากจากการไทเทรตสารละลายที่ได้จากของผสมระหว่างด้านกัมมันต์กับสารละลาย NaHCO_3 ส่วนหมู่ฟังก์ชัน carboxylic และ lactonic หากจากการไทเทรตสารละลายที่ได้จากของผสมระหว่างด้านกัมมันต์กับสารละลาย Na_2CO_3 และหมู่ฟังก์ชัน carboxylic lactonic และ phenolic หากจากการไทเทรต

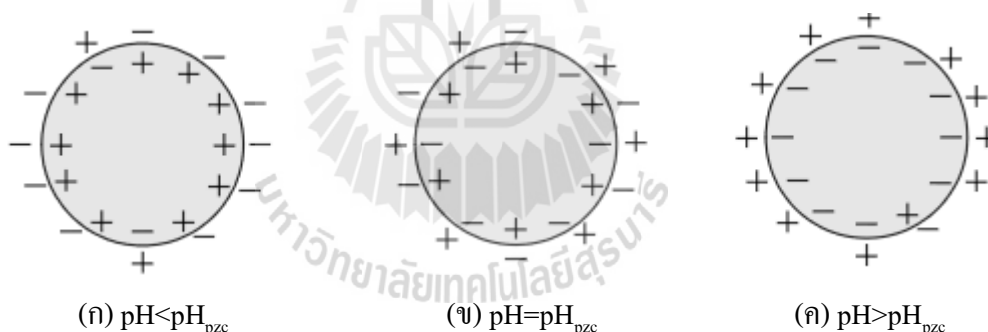
สารละลายที่ได้จากของผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับสารละลาย NaOH ส่วนหมู่ฟังก์ชันเบสรวมหาได้จากไทเทรตสารละลายที่ได้จากของผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับสารละลาย HCl

ข. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR เป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความถี่ต่าง ๆ ตารางที่ 2.3 แสดงช่วงความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสำหรับหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์

ค. pH of the point of zero charge (pH_{pzc})

จุด pH_{pzc} เป็นการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวดูดซับเพื่อแสดงค่า pH ของตัวดูดซับ ณ สภาวะที่มีประจุรวมบนพื้นผิวเป็นศูนย์ กรณีที่ pH ของสารละลายต่ำกว่า pH_{pzc} พื้นผิวของตัวดูดซับจะมีสภาพความเป็นไอออนบวก ส่วนในกรณีที่ pH ของสารละลายสูงกว่า pH_{pzc} จะแสดงไอออนลบบนพื้นผิวของตัวดูดซับดังแสดงในรูปที่ 2.6 ดังนั้นตัวดูดซับที่มีสภาพไอออนลบจะดูดซับโมเลกุลสีไอออนบวก (cationic dye) ได้ ($pH > pH_{pzc}$) และ โมเลกุลสีไอออนลบ (anionic dye) จะดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่มีสภาพไอออนบวกได้เช่นกัน ($pH < pH_{pzc}$) (Srivastava et al., 2008)



รูปที่ 2.6 ประจุบนพื้นผิวที่ได้รับอิทธิพลของ (ก) $pH < pH_{pzc}$ (ข) $pH = pH_{pzc}$ และ (ค) $pH > pH_{pzc}$ (Ngernyen et al., 2009)

ตารางที่ 2.3 การกำหนดช่วงความยาวคลื่นของการดูดแสงสำหรับหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (Ngernyen, 2009)

ชนิดของหมู่ฟังก์ชัน	การกำหนดความยาวคลื่น (cm ⁻¹)
C-O in ethers (stretching)	1000-1300
Alcohols	1049-1276, 3200-3640
Phenolic groups	
-C-OH (stretching)	1000-1220
O-H	1160-1200, 2500-3620
Carbonates; carboxyl-carbonates	1100-1500, 1590-1600
-C-C aromatic (stretching)	1585-1600
Quinones	1550-1680
Carboxylic acids	1120-1200, 16665-1760, 2500-3300
Lactones	1160-1370, 1675-1790
Carboxylic anhydrides	980-1300, 1740-1880
C-H (stretching)	2600-3000
N-H, C=N	1560-1570
Cyclics amides	646, 1461, 1546, 1685
C-N aromatic ring	1000, 1250, 1355
C-N	1190
C=C=N	2070-2040
N-O-	1300-1000

2.2 ทฤษฎีการดูดซับ

การดูดซับ (adsorption) เป็นวิธีการอย่างหนึ่งที่ใช้ในการแยกโมเลกุลของสารที่ต้องการออกจากสารผสมในวัฏภาคของไหล (แก๊ส, ของเหลว) นอกเหนือจากวิธีการแยกอื่นๆ เช่น การกลั่น (distillation) การสกัดสาร (extraction) และการตกผลึก (crystallization) เป็นต้น โดยอาศัยการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารที่ต้องการแยก หรือสารถูกดูดซับ (adsorbate) ไปสะสมอยู่บนพื้นผิวภายในของแข็งซึ่งทำหน้าที่เป็นสารดูดซับ (adsorbent) โดยการดูดซับแบ่งได้ตามแรงกระทำ (interaction forces) ระหว่างสารดูดซับกับสารถูกดูดซับได้เป็น 2 แบบ คือการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)

2.2.1 ประเภทของการดูดซับ

ประเภทของการดูดซับจะพิจารณาจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับ ถ้าเกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ แต่ถ้าโมเลกุลของสารถูกดูดซับถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวภายในของสารดูดซับโดยพันธะเคมี จะจัดเป็นการดูดซับทางเคมี โดยมีรายละเอียดดังนี้

ก. การดูดซับทางกายภาพ

เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับ กับตัวดูดซับ โดยแรงยึดเหนี่ยวเป็นแบบแวนเดอร์วาลส์ จึงเป็นการยึดเหนี่ยวที่ไม่แข็งแรง และไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิปกติ ให้ความร้อนออกมาเล็กน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล แต่มากกว่าความร้อนของการควบแน่น สามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่กรณีที่สารดูดซับมีความพรุนสูง อัตราการดูดซับจะช้าลง เพราะถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ภายในรูพรุน การดูดซับทางกายภาพเกิดขึ้นได้บนพื้นผิวทั้งหมดของสารดูดซับทำให้ปริมาณการดูดซับสูงมากต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ การดูดซับอาจเกิดขึ้นได้มากกว่าหนึ่งชั้นของตัวดูดซับ การลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิของระบบจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง และทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับเคลื่อนที่ออกจากตัวดูดซับ ปรากฏการณ์ช่วงนี้เรียกว่า การคายซับ (desorption) ซึ่งเป็นวิธีการนำสารดูดซับกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

ข. การดูดซับทางเคมี

เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิสูง ซึ่งแตกต่างกับการดูดซับทางกายภาพ โดยจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับ และให้ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีออกมาสูงมากประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล สำหรับวิธีนี้ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับค่อนข้างน้อย เนื่องจากการดูดซับเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวของตัวดูดซับเพียงบางส่วนเท่านั้น การดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น แต่

การดูดซับทางกายภาพเกิดได้ทั่วถึงบนพื้นผิวทั้งหมด การดูดซับทางเคมีจะไม่เกิดการคายสาร เพราะองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) ปรากฏการณ์นี้จะขึ้นกับองค์ประกอบและสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม เช่น องค์ประกอบบางชนิดไม่เกิดการดูดซับทางเคมีที่อุณหภูมิปกติ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะสามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้

โดยทั่วไปแล้วการประยุกต์ใช้ระบบดูดซับสารเพื่อการแยกและการทำบริสุทธิ์ ในกระบวนการต่างๆ จะใช้หลักการของการดูดซับทางกายภาพเป็นหลัก เนื่องจากมีค่าความจุต่อน้ำหนักของตัวดูดซับที่สูงกว่าการดูดซับทางเคมี และเนื่องจากการดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้จึงสามารถนำสารดูดซับที่ใช้งานจนอิ่มตัวแล้วกลับมาใช้ใหม่ได้อีก โดยมีลักษณะความแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบลักษณะความแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

ลักษณะความแตกต่าง	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
แรงดึงดูดของการดูดซับ	van der Waals force	covalent หรือ ionic bond
ค่าความร้อนการดูดซับ	20-40 กิโลจูลต่อ โมล	40-400 กิโลจูลต่อ โมล
สภาพจำเพาะของการดูดซับ	ไม่จำเพาะ	มีความจำเพาะ
สภาพผันกลับได้	ผันกลับได้	ไม่ผันกลับ
อัตราเร็วของการดูดซับ	เร็ว	ช้า
ลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ	เป็นแบบชั้นเดียว หรือหลายชั้น	เป็นแบบชั้นเดียวเท่านั้น

ที่มา: ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสฤตย์กุลชัย. 2554. กระบวนการดูดซับสาร. นครราชสีมา : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.

2.2.2 สมดุลการดูดซับ

การดูดซับทางกายภาพเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับ และสารดูดซับ ดังนั้น ในการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ โดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า “ไอโซเทิร์ม (isotherm)” ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นการจำแนกไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สตามระบบ IUPAC โดยไอโซเทิร์ม 5 ชนิดแรก (Type I ถึง Type V) ได้ถูกจำแนกไว้ตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1940 โดยนักวิทยาศาสตร์ 4 ท่าน ได้แก่ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller หรืออาจเรียกการจำแนกไอโซเทิร์ม 5 ชนิดแรกว่าเป็นการจำแนกตามแบบของ BDDT

Type I เป็นไอโซเทิร์มสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงมัวร์ (langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุด เป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่มีความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์ หรือซีโอไลต์ พบทั้งในการดูดซับทางเคมี และการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (relative pressure) ต่ำ ๆ และที่ความดันสัมพัทธ์สูงเข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

Type II ไอโซเทิร์มรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ จุด B (inflection point or knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้น ดังนั้นการดูดซับแบบนี้จึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)

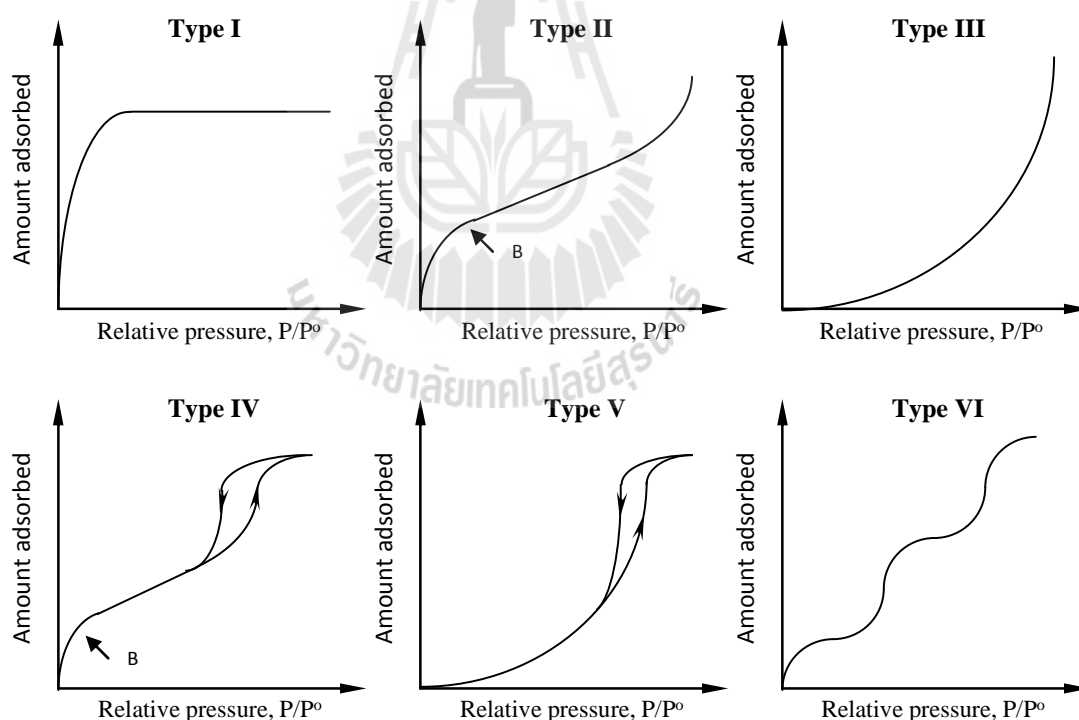
Type III เป็นไอโซเทิร์มที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเงา ไอโซเทิร์มแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนักจะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มีความพรุน (nonporous solid) และของแข็งที่มีความพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองทำให้ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

Type IV เป็นไอโซเทิร์มที่พบมากในวัสดุที่มีความพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทิร์มจะเหมือนกับไอโซเทิร์มชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น

เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลารี (capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลารีสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลารีทำให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

Type V เหมือนไอโซเทิร์มชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี hysteresis loop) ไอโซเทิร์มแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

Type VI เป็นไอโซเทิร์มแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทิร์มแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นที่ผิวที่มีความสม่ำเสมอของพลังงานการดูดซับ (uniform surface) โดยรูปร่างของไอโซเทิร์มจะขึ้นอยู่กับระบบ และอุณหภูมิในการดูดซับ



รูปที่ 2.7 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ (Ngernyen, 2007)

2.2.3 สมการไอโซเทิร์มการดูดซับ

เนื่องจากมีหลายทฤษฎีในการอธิบายสมดุลของการดูดซับ แต่สมการที่นิยมใช้มากที่สุด คือ สมการแลงมัวร์ (Langmuir equation) สมการฟรอนด์ลิช (Freundlich equation) และสมการ BET (BET equation) ดังนี้

1. สมการแลงมัวร์ (Langmuir equation) เป็นสมการที่เสนอโดย Langmuir (1918) โดยพิจารณาว่าระบบดูดซับเป็นกระบวนการที่อยู่ในสมดุลทางพลศาสตร์ ดังนั้นอัตราการระเหยของตัวถูกดูดซับจะเท่ากับอัตราการควบแน่นของตัวถูกดูดซับจากวัฏภาคแก๊ส การพัฒนาสมการแลงมัวร์ใช้สมมุติฐานดังนี้

- การดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption)
- โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับไว้ ณ ตำแหน่งที่แน่นอน และอยู่ประจำที่ (localized sites)
- พลังงานของการดูดซับมีค่าคงที่ตลอดทั้งพื้นผิวของตัวดูดซับ (homogeneous surface) ไม่ขึ้นกับตำแหน่งและปริมาณการดูดซับ
- ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่อยู่ใกล้กัน (no lateral interaction)

จากหลักการและสมมุติฐานต่างๆ สามารถเขียนสมการแลงมัวร์สำหรับการดูดซับ ได้ดังนี้

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

เมื่อ C_e = ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/L)

q_e = ปริมาณตัวถูกดูดซับที่สมดุลต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (mg/g)

q_{mL} = ปริมาณตัวถูกดูดซับที่เรียงแบบชั้นเดียวนบนผิวของตัวดูดซับ (mg/g)

K_L = สัมประสิทธิ์ของการดูดซับของแลงเมียร์ (L/mg) ซึ่งมีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับและค่าคงที่ของอัตราเร็วการคายสาร (k_a/k_d)

2. สมการฟรอนด์ลิช (Freundlich equation)

สมการฟรอนด์ลิชเป็นสมการสหสัมพันธ์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายสมการหนึ่ง นำเสนอโดย (Freundlich, 1906) มีสมมุติฐานว่า เป็นการดูดซับบนพื้นผิวที่พลังงานการดูดซับมีค่า

ไม่คงที่ (heterogeneous surface) โดยการดูดซับเกิดเป็นกลุ่มๆ (patch wise) ตามระดับของพลังงาน โดยแต่ละกลุ่มแสดงลักษณะการดูดซับชั้นเดียวแบบแลงมัวร์ สมการฟรุนด์ลิชรูปแบบดังนี้

$$q_e = Q_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

เมื่อ Q_F = ค่าคงที่การดูดซับฟรุนด์ลิช
 n = ค่าคงที่ (Freundlich intensity parameter) แสดงถึงความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวการดูดซับ

3. สมการ BET (BET equation) เป็นสมการที่เสนอโดย Brunauer et al. (1938) ใช้สำหรับการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) โดยมีสมมุติฐานเช่นเดียวกันกับสมการแลงมัวร์ คือพลังงานของการดูดซับมีค่าคงที่ตลอดทั้งพื้นผิวของตัวดูดซับ ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง และปริมาตรการดูดซับ กับ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่อยู่ใกล้กัน โดยมีรูปแบบสมการ BET ดังนี้

$$\frac{P}{n(P^o - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P^o} \right) \quad (2.8)$$

เมื่อ P^o = ความดันไออิ่มตัวของสารถูกดูดซับ ที่อุณหภูมิของการดูดซับ
 n = ปริมาณสารถูกดูดซับที่ความดัน P (mol/g)
 n_m = ปริมาณตัวถูกดูดซับที่เรียงแบบชั้นเดียวบนผิวของตัวดูดซับ (mol/g)
 C = ค่าคงที่ไร้หน่วยที่มีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับ โดยที่

$$C \cong \exp \left[\frac{(E_i - E_L)}{R_g T} \right] \quad (2.9)$$

เมื่อ E_i = ค่าพลังงานที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างของแข็งและสารถูกดูดซับ
 E_L = ค่าความร้อนของการควบแน่น
 R = ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

2.2.4 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

การอธิบายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ต่างๆ สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบจำลองหลักๆ คือแบบจำลองปฏิกิริยาการดูดซับ (adsorption reaction model) และแบบจำลองการแพร่ของการดูดซับ (adsorption diffusion model) ซึ่งทั้งสองแบบจำลองมีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน กล่าวคือแบบจำลองการแพร่ของการดูดซับ จะอธิบายกลไกการดูดซับ 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 เป็นการแพร่ของโมเลกุลไปยังผิวนอกของสารดูดซับ (external diffusion or film diffusion) ขั้นตอนที่ 2 เป็นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในรูพรุนของสารดูดซับ (internal diffusion or intra-particle diffusion) และขั้นตอนที่ 3 ขั้นตอนของการดูดซับ (adsorption processes) ส่วนแบบจำลองปฏิกิริยาการดูดซับจะอธิบายการดูดซับเสมือนเกิดปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการต่างๆ ซึ่งในกระบวนการดูดซับก็คือปฏิกิริยาการดูดซับระหว่างสารดูดซับกับตัวดูดซับ

1. แบบจำลองปฏิกิริยาการดูดซับ

แบบจำลองปฏิกิริยาการดูดซับถูกใช้ในการอธิบายการดูดซับสารพิษต่างๆ เช่น สีข้อม โลหะหนัก ฟีนอล และสารอินทรีย์อื่นๆ (Jia et al. 2000; Wu et al., 2005; Wang et al., 2010; Boudrahem et al., 2011) แบบจำลองปฏิกิริยาการดูดซับ ได้แก่ สมการ Pseudo-first order สมการ Pseudo-second order สมการของ Elovich และสมการของ Ritchie เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้สมการ Pseudo-first order และ สมการ Pseudo-second order ในการวิเคราะห์ผล

- สมการ Pseudo-first order อ้างอิงโดย Ho and Mackay (1998)

จากสมมูลมวลของปฏิกิริยาการดูดซับบนพื้นผิววิวิธพันธุ์ (heterogeneous surface) ระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับ จะได้ว่า

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

อินทิเกรตสมการ 2.10 ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ จะได้

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2.11)$$

เมื่อ $t =$ เวลา (min)

$C_e =$ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ (mg/L)

q_t = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ ที่เวลาใดๆ ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ
(mg/g)

q_e = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ ที่สมดุล ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ
(mg/g)

k_1 = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเทียมอันดับหนึ่ง (g/mg-min)

สมการที่ 2.11 สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.12)$$

โดยสามารถหาค่า k_1 และ q_e ได้จากพล็อตกราฟระหว่าง q_t กับ t

- สมการ Pseudo-second order อ้างอิงโดย Ho and Mackay (1999) กล่าวคือ การดูดซับจะถูกควบคุมด้วยการดูดซับบนพื้นผิวภายในอนุภาค (surface diffusion) และเป็น การดูดซับทางเคมี โดยมีรูปแบบสมการดังนี้

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.13)$$

อินทิเกรตสมการ (2.13) ที่เวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ จะได้

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.14)$$

เมื่อ t = เวลา (min)

C_e = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ (mg/L)

q_t = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ ที่เวลาใดๆ ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ
(mg/g)

q_e = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ ที่สมดุล ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ
(mg/g)

k_2 = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง (g/mg-min)

สมการที่ 2.14 สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.15)$$

โดยสามารถหาค่า k_2 และ q_e ได้จากพล็อตกราฟระหว่าง q_t กับ t

ค่าพลังงานกระตุ้นของกระบวนการดูดซับ สามารถหาได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยากับอุณหภูมิ ดังนี้

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2.16)$$

เมื่อ E_a = พลังงานกระตุ้น (kJ/mol)

A = ค่าคงที่ของอาร์เรเนียส

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol-K)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

k = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเทียมอันดับหนึ่งเทียมหรืออันดับสองเทียม

สมการที่ 2.16 สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.17)$$

ค่าพลังงานกระตุ้นสามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นนี้สามารถบอกประเภทของการดูดซับว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) หรือการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) โดยการดูดซับทางกายภาพจะให้ค่าพลังงานกระตุ้นต่ำ (5-40 kJ/mol) เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับไม่แข็งแรง ปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ (reversible) และมีการคายสาร (desorption) ส่วนการดูดซับทางเคมีมักจะมีค่าพลังงานกระตุ้นที่สูง (40-800 kJ/mol) เพราะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับจึงมีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรง เช่น เกิดพันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) เป็นต้น

2. แบบจำลองการแพร่ของการดูดซับ

Meng (2005) กล่าวว่า ขั้นตอนการแพร่ของการดูดซับ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังที่กล่าวมาข้างต้น แต่ในกระบวนการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) นั้นพบว่าขั้นตอนที่ 3 จะเกิดขึ้นเร็วมากจึงไม่ใช่ขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับรวม ดังนั้น 2 ขั้นตอนของการแพร่ที่เหลือจะเป็นขั้นตอนการควบคุม ได้แก่ การแพร่ภายนอกอนุภาค (film diffusion) และการแพร่ภายในอนุภาค (intraparticle diffusion) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะพิจารณาการแพร่ของการดูดซับถูกกำหนดด้วยการแพร่ภายในอนุภาค โดยจะกล่าวดังต่อไปนี้

- แบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค

แบบจำลองที่ใช้อธิบายการแพร่ภายในอนุภาค ได้แก่ Homogeneous solid diffusion model (HSDM) Weber-Morris model และ Dumwald-Wagner model เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้แบบจำลอง HSDM ในการอธิบายการแพร่ภายในอนุภาค

แบบจำลอง HSDM ใช้สำหรับอธิบายการแพร่ภายในของอนุภาคตัวดูดซับที่มีรูปร่างเป็นเอกพันธ์ทรงกลม (Homogeneous sphere) (Cooney, 1999) สมการควบคุมมวลของสารดูดซับภายในอนุภาคเป็นดังนี้

$$D_s \left[\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right] = \frac{\delta q}{\delta t} \quad (2.18)$$

โดยมีสภาวะขอบเขต

$$q = q_o, r = R_p \quad (2.19)$$

โดยการนิยามตัวแปรเวลาไร้หน่วย ดังนี้

$$\tau_s = \frac{D_s t}{R_p^2} \quad (2.20)$$

เราสามารถเปลี่ยนสมการ (2.18) ให้อยู่ในรูปของตัวแปรไร้หน่วยต่าง ๆ ได้สมการต่อไปนี้

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \zeta^2} + \frac{2}{\zeta} \frac{\partial Y}{\partial \zeta} = \frac{\delta Y}{\delta \tau_s} \quad (2.21)$$

สภาวะเริ่มต้น และสภาวะขอบเขตสำหรับสมการ (2.21) คือ

$$\left. \begin{aligned} Y = 0, & \quad \tau_s = 0 \\ Y = 1, & \quad \zeta = 1, \quad \tau_s > 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

ได้คำตอบสมการต่อไปนี้

$$Y = \frac{\bar{q}}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau_s) \quad (2.23)$$

โดยที่ q_0 หาได้จากสมการไอโซเทิร์ม $q_0 = f(C_0)$ ซึ่งสามารถใช้กับสมการไอโซเทิร์มได้ทุกแบบ ทั้งแบบเชิงเส้น และไอโซเทิร์มที่มีความโค้ง
จากสมการ (2.23) พิจารณาเพียงเทอมแรก จะได้ว่า

$$q_t = q_e \left[1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \exp\left(\frac{-\pi^2 D_e t}{R_p^2} \right) \right] \quad (2.24)$$

โดยที่ τ คือเทอมไร้หน่วยของเวลา, $\tau = \frac{D_e t}{R_p^2}$

D_e คือสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในอนุภาค

R_p คือ รัศมีของตัวดูดซับ ซึ่งสมมติให้อนุภาคของตัวดูดซับมีลักษณะเป็น

ทรงกลม

2.2.5 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ

ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH°) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG°) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะบอกค่าความเป็นไปได้ (feasibility) และการเกิดขึ้นเอง (spontaneous) ตามธรรมชาติของกระบวนการดูดซับ โดยคำนวณได้จากสมการต่างๆ ที่อ้างอิงจากหลายๆ งานวิจัย (Hameed et al., 2007; Li et al., 2009; Ahmad and Alrozi, 2011) ดังนี้

จากกฎข้อที่ 1 ทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

จากนิยามของค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (จากสมการที่ 4-370 ของ Perry's Chemical Engineers' Handbook)

$$K \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (2.26)$$

โดยที่ K = ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา
 ΔG° = เปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของปฏิกิริยา
 R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 kJ/mol)
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการ 2.26 จัดรูปใหม่จะได้

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.27)$$

แทนสมการ 2.27 ลงในสมการ 2.25 จะได้

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.28)$$

โดยที่ K = ค่าคงที่ของแลงมัวร์ (K_L)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับกระบวนการดูดซับ มีดังนี้



โดยที่ A = โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate)
 S = ตัวดูดซับ (adsorbent)
 $A \cdot S$ = การดูดซับของโมเลกุล A บนพื้นผิวของตัวดูดซับ
 k_a = ค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับสาร
 k_d = ค่าคงที่อัตราเร็วการคายสาร

จากสมการ (2.29) จะได้ค่าคงที่สมดุล (K , equilibrium constant) คือ

$$K = \frac{[A \cdot S]}{[A][S]} \quad (2.30)$$

โดยที่สัญลักษณ์ของ [] หมายถึงความเข้มข้น

จากสมมติฐานของสมการแลงมัวร์

อัตราเร็วการดูดซับสาร = อัตราเร็วการคายสาร

$$k_a[A][S] = k_d[A \cdot S]$$

$$\frac{[A \cdot S]}{[A][S]} = \frac{k_a}{k_d} = K_L \quad (2.31)$$

แทนสมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.31) จะได้ว่า

$$K = \frac{k_{ad}}{k_{de}} = K_L \quad (2.32)$$

ดังนั้นสมการที่ (2.28) จะได้ว่า

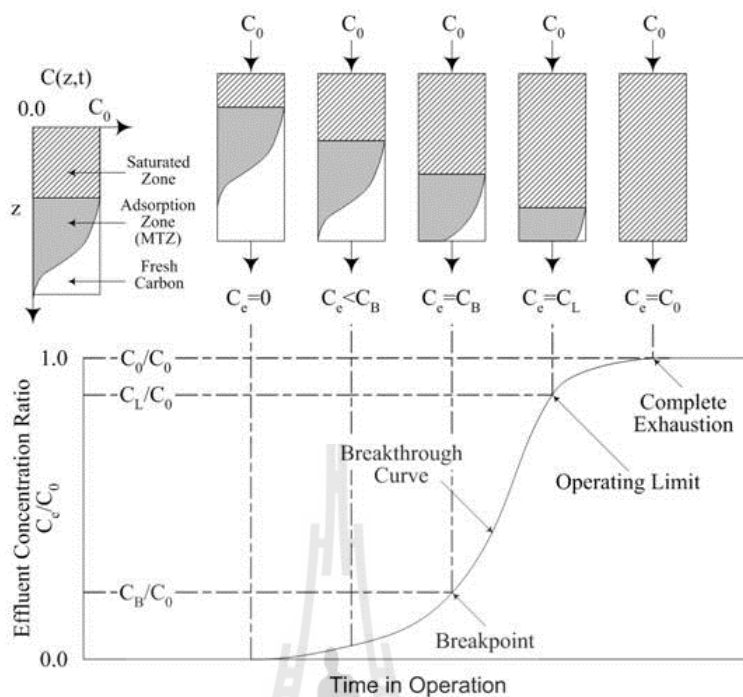
$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.33)$$

ค่าของ ΔH° และ ΔS° สามารถคำนวณได้จากความชัน และจุดตัดของกราฟความสัมพัทธ์ระหว่าง $\ln K_L$ กับ $1/T$

ถ้าค่า ΔG° เป็นลบแสดงว่ามีกระบวนการดูดซับเกิดขึ้นจริง และพฤติกรรมของการดูดซับนี้เกิดขึ้นเอง ถ้า ΔH° มีค่าเป็นบวกแสดงว่ากระบวนการดูดซับนี้เป็นแบบดูดความร้อน แต่ถ้าเป็นลบแสดงว่ากระบวนการดูดซับเป็นแบบคายความร้อน ส่วน ΔS° เป็นลบแสดงว่าความไม่เป็นระเบียบของกระบวนการดูดซับมีค่าลดลง แต่ถ้าเป็นบวกจะแสดงว่าไม่เป็นระเบียบของกระบวนการดูดซับมีค่าสูงขึ้น

2.3 ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง

ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง เป็นกระบวนการแยกสารที่ใช้ในการแยกทั้งแก๊สและของเหลว โดยบรรจุสารดูดซับลงในคอลัมน์ในสภาพเบดตรึง (fixed bed) แล้วป้อนของไหล (fluid) ผ่านเบดของแข็งในคอลัมน์ในทิศทางไหลขึ้น (up-flow) หรือ ไหลลง (down-flow) อย่างต่อเนื่อง ดังรูปที่ 2.8 โดยให้ของไหลซึ่งประกอบด้วยสารที่ถูกดูดซับที่มีความเข้มข้นสม่ำเสมอไหลเข้าทางด้านบน เมื่อของไหลไหลผ่านคอลัมน์สารที่สามารถถูกดูดซับได้จะถูกดูดและเกาะติดกับสารดูดซับนั้น จนถึงระยะเวลาหนึ่งตรงบริเวณทางเข้าของหอดูดซับจะอิ่มตัวจนทำให้เกิดเป็นเขตที่มีการอิ่มตัวในการดูดซับ เรียกว่า บริเวณอิ่มตัว (saturated zone) ซึ่งจะเป็นชั้นที่ไม่มีการดูดซับเกิดขึ้นอีกแล้ว ในขณะที่บริเวณที่ต่อจากบริเวณที่มีการอิ่มตัวจะยังเกิดการดูดซับอย่างต่อเนื่อง บริเวณของการดูดซับนี้เรียกว่า บริเวณการถ่ายเทมวล (mass transfer zone, MTZ) ทำให้ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลายลดลง ในขณะที่ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามระยะทางที่เพิ่มขึ้น เมื่อสารละลายเคลื่อนที่ผ่านเบดที่อยู่หนึ่งของสารดูดซับจนตรวจพบความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่ตำแหน่งทางออกจะเรียกสภาวะนี้ว่า จุดเบรกทรู (breakthrough point) จากนั้นเมื่อติดตามความเข้มข้นเทียบกับเวลาจะได้โพรไฟล์ของความเข้มข้น (Concentration profile) ที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้งที่มีรูปร่างคล้ายตัว “S” ซึ่งเรียกว่า กราฟเบรกทรู (breakthrough curve) และสามารถนำ Breakthrough Curve ไปหาค่า Length of unused bed (LUB) และค่า Length of mass transfer zone (LMTZ) ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการออกแบบคอลัมน์ดูดซับขนาดใหญ่ต่อไปได้



รูปที่ 2.8 ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Mass Transfer Zone, [On-line])

2.3.1 แบบจำลองสำหรับระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง

สมการควบคุมมวลสารของสารถูกดูดซับในเบดนิ่ง (Ruthven, 1984) สามารถเขียนได้เป็นสมการ Partial Differential ได้ดังสมการที่ (2.34)

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} (vC) + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2.34)$$

สมมุติฐานของแบบจำลองโทมัส (Thomas model) มีดังนี้

1. การไหลเป็นแบบปลัก และไม่มีการผสมในแนวแกน ($D_L=0$)
2. ความเร็วของการไหลผ่านช่องว่างของเบด (v) มีค่าคงที่
3. อุณหภูมิของระบบมีค่าคงที่
4. อัตราการดูดซับอยู่ในรูปของสมการจลนพลศาสตร์เคมีอันดับสองเทียม (Pseudo-second order kinetic)
5. ไอโซเทิร์มเป็นแบบแลงมัวร์ (Langmuir isotherm)

ภายใต้สมมุติฐานดังกล่าวจะได้สมการดังต่อไปนี้

1. สมการสมดุลมวลสารในวัฏภาคของไหล

$$u \frac{\delta C_b}{\delta z} + \frac{\delta C_b}{\delta t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \frac{\delta \bar{q}}{\delta t} = 0 \quad (2.35)$$

สมการที่ (2.35) จัดในรูปของสมการไร้หน่วยได้เป็น

$$\frac{\delta(C_b/C_o)}{\delta \xi} + \frac{\delta(\bar{q}/q_o)}{\delta \tau} = 0 \quad (2.36)$$

2. สมการอัตราเร็ว

$$\frac{\delta \bar{q}}{\delta t} = k \left[C_b (q_\infty^* - \bar{q}) - \beta \bar{q} (C_o - C_b) \right] \quad (2.37)$$

จากสมการที่ (2.37) จัดรูปของสมการไร้หน่วยได้เป็น

$$\frac{\delta(\bar{q} - q_o)}{\delta t} = \left(\frac{C_b}{C_o} \right) \left(1 - \frac{\bar{q}}{q_\infty^*} \right) - \beta \left(\frac{\bar{q}}{q_o} \right) \left(1 - \frac{C_b}{C_o} \right) \quad (2.38)$$

จะได้คำตอบของสมการเป็นดังนี้

$$\frac{C_b}{C_o} = \frac{J(\beta \xi, \tau)}{J(\beta \xi, \tau) + [1 - J(\xi, \beta \tau)] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \quad (2.39)$$

โดยที่

$$\beta = \text{แฟกเตอร์สมดุล} = \frac{1}{(1 + bC_o)} \quad (2.40)$$

$$\tau = kC_o \left[t - \frac{z}{u} \right] \quad (2.41)$$

$$\xi = \frac{kq_o z}{u} \left[\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right] \quad (2.42)$$

$$q_o = \frac{q^* b C_o}{1 + b C_o} \quad (2.43)$$

- เมื่อ
- k = ค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับ (L/mg-min)
 - C_o = ความเข้มข้นในสายป้อนเข้า (mg/L)
 - z = ความยาวเบด (m)
 - u = ความเร็วของไหลภายในช่องว่างเบด (m/s)
 - t = เวลา (s)
 - ε_b = ค่าความพรุนของเบด
 - q^* = ปริมาณการดูดซับสูงสุดแบบชั้นเดียว (mg/g)
 - b = ค่าคงที่ของสมการแลงมัวร์ (L/mg)

Beveridge (1962) แสดงค่าโดยประมาณของฟังก์ชัน $J(u, v)$ ดังนี้

$$J(u, v) \cong \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{u} - \sqrt{v}) \right] + \frac{\exp \left[-(\sqrt{u} - \sqrt{v})^2 \right]}{2\pi^{1/2} \left[(uv)^{1/4} + v^{1/2} \right]} \quad (2.44)$$

ดังนั้น

$$J(\beta\xi, \tau) \cong \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\beta\xi} - \sqrt{\tau}) \right] + \frac{\exp \left[-(\sqrt{\beta\xi} - \sqrt{\tau})^2 \right]}{2\pi^{1/2} \left[(\beta\xi\tau)^{1/4} + \tau^{1/2} \right]} \quad (2.45)$$

และ

$$J(\xi, \beta\tau) \cong \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\xi} - \sqrt{\beta\tau}) \right] + \frac{\exp \left[-(\sqrt{\xi} - \sqrt{\beta\tau})^2 \right]}{2\pi^{1/2} \left[(\beta\xi\tau)^{1/4} + (\beta\tau)^{1/2} \right]} \quad (2.46)$$

แทนสมการ (2.45) และ(2.46) ลงในสมการ (2.39) เพื่อหาคำตอบของสมการ

เราสามารถทำนายกราฟเบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัส (Thomas model) โดยเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการทดลอง เพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น q_0 , β และ k ซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มีประโยชน์สำหรับใช้ในการออกแบบ Scale up ของระบบดูดซับได้

สำหรับในงานวิจัยนี้จะทดสอบกราฟเบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัส กับข้อมูลการทดลองโดยที่แบบจำลองประกอบด้วยพารามิเตอร์ 3 ค่า คือ q_0 , β และ k โดยแบ่งการทดสอบออกเป็น 3 รูปแบบ ดังนี้

1. คำนวณค่า q_0 และ β จากนิยามในสมการที่ (2.40) และ (2.43) แล้วหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของ k
2. คำนวณค่า β จากนิยามในสมการที่ (2.43) แล้วหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของ q_0 และ k
3. หาค่าที่เหมาะสมที่สุดของทั้ง 3 ตัวแปร (q_0 , β และ k)

การทดสอบสมมุติฐานในการวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงเส้น ทำได้โดยการพิจารณาผลรวมกำลังสองของความผิดพลาดสุ่ม (SSE) ดังสมการต่อไปนี้

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.47)$$

โดยที่ y_i = ค่าจริง ที่ $n=i$

\hat{y}_i = ค่าประมาณที่ได้รับจากตัวแบบความสัมพันธ์ ที่ $n=i$

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องการดูดซับสี

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมหลายประเภทมีมลสาร เช่น โลหะหนัก สีย้อม แก๊สเสียต่างๆ ปนออกมากับของเสียอุตสาหกรรม เมื่อมลสารถูกปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำหรืออากาศ จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสภาพแวดล้อม และสุขภาพอนามัยของมนุษย์ ทำให้มีวิธีการบำบัดหลากหลายกระบวนการเกิดขึ้น ได้แก่ กระบวนการดูดซับ (adsorption process) กระบวนการโคแอกกูเลชัน (coagulation process) และฟลอคกูเลชัน (flocculation process) และกระบวนการแยกด้วยเส้นใยประเภทต่างๆ (membrane process) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการดูดซับก็เป็นวิธีการบำบัดที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการดูดซับสารพวกสารละลาย แก๊ส และโลหะต่างๆ ซึ่งในหัวข้อรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องนี้จะมุ่งเน้นรายงานกระบวนการดูดซับสีย้อมชนิดต่างๆ ทั้งโมเลกุลสีไอออนบวกและไอออนลบด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ดังต่อไปนี้

ยิวรัตน์ และคณะ (2009) แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสโดยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยวิธีออกซิเดชันด้วย HNO_3 และการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ผลจากการทดลองพบว่า ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดและเบสจะเพิ่มขึ้นหลังจากออกซิเดชันด้วย HNO_3 โดยมีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกสูงสุด รองลงมาคือ หมู่แลคโทนิคและหมู่ฟีนอลิก ตามลำดับ ส่วนการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนนั้น พบว่าปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดและเบสจะลดลงแต่จะทำให้พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้น และมีหมู่แลคโทนิคมากที่สุด รองลงมาคือ หมู่ฟีนอลิกและหมู่กรดคาร์บอกซิลิก ตามลำดับ ในการทดลองส่วนที่ 2 ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสโดยวิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกที่อัตราส่วนกรดฟอสฟอริกต่อวัตถุดิบ 0.5:1 โดยน้ำหนัก และปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยวิธีออกซิเดชันด้วย H_2O_2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ HNO_3 และ Air ผลจากการทดลองพบว่า ปริมาณของหมู่ฟังก์ชันกรดเพิ่มขึ้นหลังจากออกซิเดชันด้วยสารออกซิไดซ์ชนิดต่าง ๆ รวมทั้งการเพิ่มเวลา อุณหภูมิ และความเข้มข้นของกรดขณะออกซิเดชัน ก็จะช่วยเพิ่มปริมาณของแต่ละหมู่ฟังก์ชันและปริมาณหมู่กรดรวมด้วย และพบว่าการออกซิเดชันด้วย Air ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะให้ปริมาณของหมู่ฟังก์ชันกรดรวมมากที่สุด และมีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกมากที่สุด และส่วนที่ 3 ศึกษาสมดุลการดูดซับไอน้ำและโลหะหนัก ผลจากการทดลองพบว่า ปริมาณการดูดซับไอน้ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวปริมาตรรูพรุน และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของถ่านกัมมันต์เพิ่มมากขึ้น ส่วนการดูดซับไอออนตะกั่ว ทองแดง และแคลเซียมจากสารละลาย มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อถ่านกัมมันต์ถูกออกซิไดซ์ โดยสามารถดูดซับตะกั่วได้สูงสุด รองลงมาคือ ทองแดง และแคลเซียมตามลำดับ

Wang et al. (2005) ได้เตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ BDH, ถ่านกัมมันต์ F100 และถ่านกัมมันต์ BPL ซึ่งถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังมีการปรับเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ BPL ด้วยกรด HNO_3 และ HCl โดยให้ชื่อตัวอย่างถ่านกัมมันต์ว่า BPL- HNO_3 และ BPL- HCl ตามลำดับ จากนั้นนำตัวอย่างถ่านทั้งหมดมาทดสอบการดูดซับสีเมทิลีนบลูในระบบดูดซับแบบงวด พบว่าปริมาณการดูดซับสีเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์ BPL > ถ่านกัมมันต์ BDH > ถ่านกัมมันต์ F100 ตามลำดับ เนื่องจากถ่านกัมมันต์ BPL มีรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่เป็นจำนวนมากจึงทำให้ดูดซับสีเมทิลีนบลูได้มากที่สุด และเมื่อนำถ่านกัมมันต์ BPL มาเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว พบว่าปริมาณหมู่ฟังก์ชันเบสรวมจะมีค่าลดลง แต่ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดรวมจะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งหมู่ฟังก์ชันกรดนี้จะไปเกาะกับ π -electrons ที่อยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ และทำให้ π -electrons ที่อยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ลดลง จึงทำให้แรงดึงดูดระหว่าง π -electrons ที่อยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ กับ π -electrons ของสีเมทิลีนบลูลดน้อยลง ดังนั้นประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงเคมีพื้นผิวจึงมีค่าลดลง ส่วนผลของ pH ของสารละลาย พบว่าเมื่อ pH ของสารละลายมีค่าสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับสีเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้น เนื่องจาก $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ดังนั้นพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะแสดงไอออนประจุบวก เมื่อมีการเพิ่ม pH ของสารละลายก็ทำให้พื้นผิวของถ่านกัมมันต์แสดงไอออนประจุบวกมากขึ้นจึงดูดซับโมเลกุลสีไอออนลบได้มากขึ้น

Wu, Tseng and Juang (2005) ศึกษาการดูดซับ โมเลกุลสีและฟีนอลด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้สนที่เตรียมด้วยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพด้วยไอน้ำ พบว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1150 ตารางเมตรต่อกรัม และมีสัดส่วนพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของรูพรุนขนาดเล็ก เท่ากับ 0.72 และ 0.50 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น เท่ากับ 2800 ตารางเมตรต่อกรัม และมีสัดส่วนพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของรูพรุนขนาดเล็กสูงขึ้นอีกด้วย เท่ากับ 0.89 และ 0.76 ตามลำดับ จากนั้นนำตัวอย่างถ่านทั้งหมดไปทดสอบการดูดซับโมเลกุลสีและฟีนอล พบว่าจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Elovich และสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลสีภายในรูพรุน มีค่าระหว่าง 0.58×10^{-11} ถึง 4.1×10^{-11} ตารางเมตรต่อวินาที ส่วนสัมประสิทธิ์การแพร่ของฟีนอลภายในรูพรุน มีค่าระหว่าง 0.69×10^{-11} ถึง 6.9×10^{-11} ตารางเมตรต่อวินาที แสดงว่าอัตราเร็วของการดูดซับฟีนอลเร็วกว่าการดูดซับโมเลกุลสีด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้สน

Hameed et al. (2007) ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นกับระยะเวลาในการเข้าสู่สมดุล, ผลของ pH ของสารละลาย และผลของอุณหภูมิ ต่อการดูดซับโมเลกุลสีไอออนลบ (acid green 25)

ด้วยถ่านกัมมันต์จากถ่านปาล์มในระบบดูดซับแบบงวด พบว่าการดูดซับในช่วงก่อน 10 ชั่วโมงแรก จะเกิดขึ้นเร็วมาก หลังจากนั้นการดูดซับจะเริ่มช้าลงจนเข้าสู่สมดุล เนื่องจากในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับถ่านกัมมันต์มีตำแหน่งในการดูดซับ (active site) สูงเพราะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ยังไม่มี การดูดซับ และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนผลของ pH ของสารละลายต่อการดูดซับ พบว่าที่ pH ต่ำๆ จะเกิดการดูดซับได้มากกว่า เนื่องจากเมื่อถ่านกัมมันต์ อยู่ในสารละลายจะแสดงไอออนบวกบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จึงเกิดแรงคูไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) กับโมเลกุลสีไอออนลบ ดังนั้นเมื่อ pH ของสารละลายลดลงประสิทธิภาพการดูดซับจะสูงขึ้น และผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณการดูดซับ เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสีเข้าไปยังรูพรุนภายในตัวดูดซับได้ เร็ววาจะเป็นเพราะความหนืดของสารละลายจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานกระตุ้นจะเพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลสีเคลื่อนที่เข้าไปยังรูพรุนของตัวดูดซับได้เร็วขึ้นอีกด้วย

Pereira et al. (2003) และ Faria et al. (2004) ซึ่งทั้งสองกลุ่มวิจัยศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวเป็นแบบกรดและเบสเพื่อดูดซับ ไอออนของโมเลกุลสีทั้งไอออนบวกและไอออนลบ (anionic dyes and cationic dyes) ในระบบดูดซับแบบงวด สำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวแบบกรดซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเพิ่มขึ้นนั้น ได้นำถ่านกัมมันต์ไปทำปฏิกิริยาการออกซิเดชันกับกรดไนตริก ส่วนถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวแบบเบสได้เตรียมโดยนำถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นผิวแบบกรดไปไล่หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนออกโดยให้ผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งผลการทดลองดูดซับพบว่า ถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวแบบเบสสามารถดูดซับ ไอออน โมเลกุลสีทั้งแบบ ไอออนบวกและไอออนลบได้ดีจึงสรุปได้ว่า มีการกระทำต่อกันแบบ Dispersive interaction โดยเกิดระหว่าง π -electrons ที่เคลื่อนที่ได้ของถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวแบบเบสกับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้ซึ่งเป็นอิสระบนวงอะโรมาติกสีและพหุพันธะของ ไอออน โมเลกุลสี นอกจากนี้ ถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวแบบเบสอาจสามารถดูดซับ โปรตอน (H^+) ได้จากสารละลาย ทำให้เคมีพื้นผิวมีประจุบวกจึงดูดซับ ไอออนของโมเลกุลสีที่มีประจุลบได้ดี ส่วน ไอออนของโมเลกุลสีที่มีประจุบวกพบว่า ถ่านกัมมันต์ที่มีเคมีพื้นผิวแบบกรดเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนอยู่ด้วยนั้น สามารถดูดซับได้ดี จากผลของดังกล่าว นักวิจัยกลุ่มนี้จึงได้สรุปว่า กลไกการดูดซับมีได้ทั้ง 2 แบบ กล่าวคือ การกระทำต่อกันด้วยประจุต่างชนิด (Electrostatic interaction) และแบบการกระทำต่อกันด้วย Dispersive interaction ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาพเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์และสภาพประจุบน ไอออนของโมเลกุลสี

Ahmad and Hameed (2010) ศึกษาการดูดซับสีย้อม Azo reactive ด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ไผ่ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง โดยศึกษาลักษณะของกราฟเบรคทรูเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงผลของ

ความเข้มข้นเริ่มต้น 50-200 มิลลิกรัมต่อลิตร, อัตราการไหลของสายป้อน (10-30 มิลลิลิตรต่อนาที) และความสูงของเบคหนึ่ง (40-80 มิลลิเมตร) พบว่าที่ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร, อัตราการไหลของสายป้อน 10 มิลลิลิตรต่อนาที และความสูงเบค 80 มิลลิเมตร จะให้ปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบคอิ่มตัวมากที่สุด เท่ากับ 39.02 มิลลิกรัมต่อกรัม จากนั้นนำข้อมูลเบรกทูลมาทำนายลักษณะของกราฟเบรกทูลด้วยแบบจำลองของ Adam's-Bohart, Thomas และ Yoon-Nelson ซึ่งพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ถดถอยของความเป็นเส้นตรงของแบบจำลอง Thomas และ Yoon-Nelson มีค่ามากกว่า 0.93

Patel and Vashi (2012) ศึกษาการดูดซับสีย้อมแอซิด Yello17 ด้วยถ่านกัมมันต์จากเม็ดมะขามในระบบดูดซับแบบเบคหนึ่ง โดยศึกษาผลของอัตราการไหลของสายป้อน, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมในสายป้อน, ความสูงของเบคหนึ่ง และ pH ของสารละลายสีย้อม จากนั้นนำข้อมูลเบรกทูลที่ได้มาทำนายกราฟเบรกทูลด้วยแบบจำลองของ Thomas, Yoon-Nelson, Bed Depth Service (BDST) และ Adams and Bohart พบว่าปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม, pH ของสารละลายสีย้อม และความสูงเบค แต่จะมีค่าลดลงเมื่ออัตราการไหลของสายป้อนลดลง นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์ถดถอยของแบบจำลอง BDST มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด และพบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร, pH เท่ากับ 7, อัตราการไหลของสายป้อน 15 มิลลิลิตรต่อนาที และความสูงเบค 15 เซนติเมตร จะให้ค่าปริมาณการดูดซับสูงสุด เท่ากับ 978.5 มิลลิกรัมต่อกรัม

Kumar Gunasekar and Ponnusami (2013) ศึกษาการดูดซับสีเมธิลีนบลูด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วลิสงในระบบดูดซับแบบเบคหนึ่ง โดยศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ และทำนายกราฟเบรกทูลด้วยแบบจำลองของ Bed Service Depth และ Thomas พบว่าความสามารถในการกำจัดสีย้อมจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสูงของเบคหนึ่งมากขึ้น โดยมีค่าปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบคอิ่มตัว เท่ากับ 0.238 ถึง 0.272 มิลลิกรัมต่อกรัม และพบว่าทั้งแบบจำลองของ Bed Service Depth และ Thomas อธิบายกราฟเบรกทูลได้ดี

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การวิจัยการใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจาก ไม้ยูคาลิปตัสเป็นตัวดูดซับน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าไหม เป็นรูปแบบการวิจัยเชิงทดลอง (experimental research) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียจากสีย้อมนี้ ประกอบด้วยขั้นตอนการดำเนินการวิจัย ดังต่อไปนี้

1. เตรียมถ่านกัมมันต์จาก ไม้ยูคาลิปตัส
2. เตรียมสารละลายสีย้อมจากแก่นฝางเพื่อนำไปย้อมเส้นไหม โดยภายหลังการย้อมเส้นไหมจะนำสารละลายสีย้อมนี้มาใช้ในการทดลองการดูดซับต่อไป
3. ศึกษาการดูดซับสารละลายสีย้อมจากแก่นฝางภายหลังการย้อมผ้าไหมด้วยถ่านกัมมันต์จาก ไม้ยูคาลิปตัสในระบบแบบงวด (batch adsorption)
4. ศึกษาการดูดซับสารละลายสีย้อมจากแก่นฝางภายหลังการย้อมผ้าไหมด้วยถ่านกัมมันต์จาก ไม้ยูคาลิปตัสในระบบแบบเบดนิ่ง (fixed-bed adsorption)

3.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

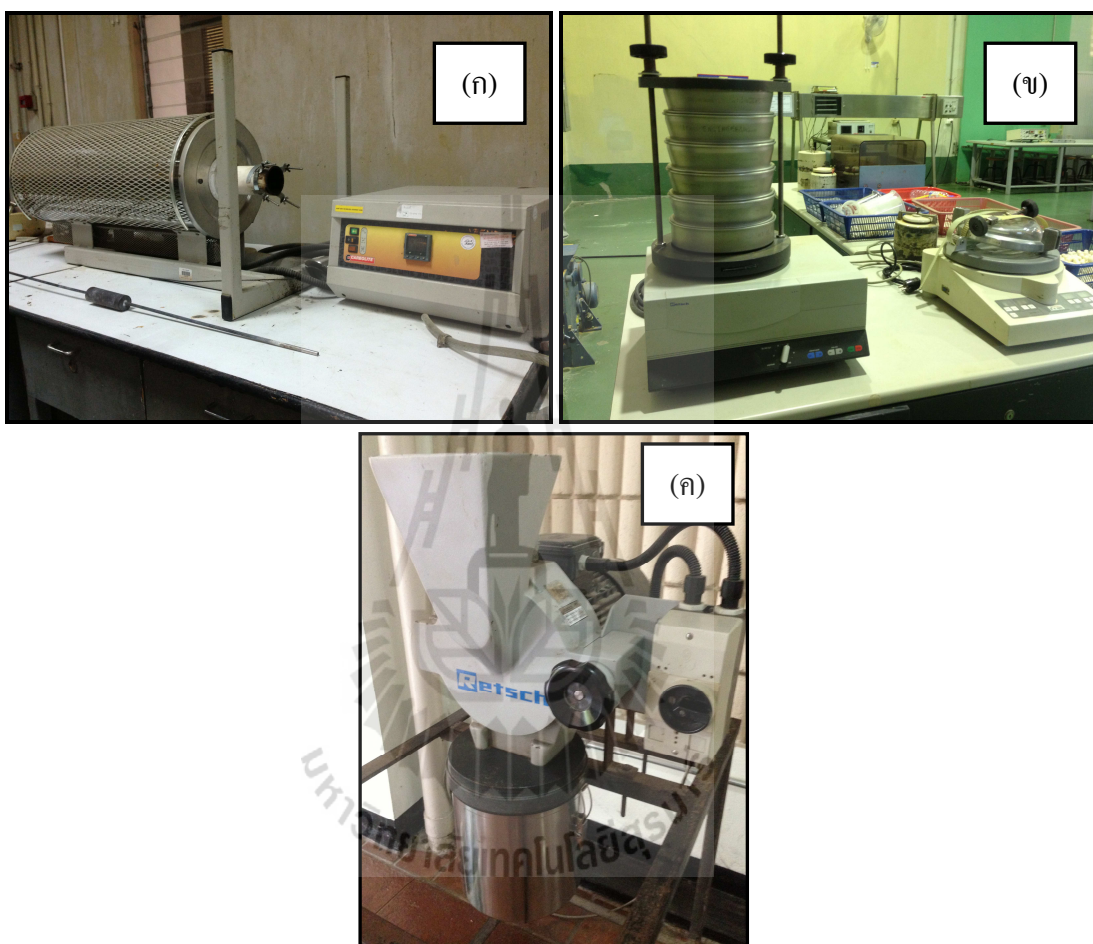
1. เตาเผาแบบท่อแนวนอน แสดงดังรูปที่ 3.1 (ก) (Tube furnace รุ่น CTF 12/75 - ยี่ห้อ Carbolite, UK)
2. เครื่องชั่งแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
3. เครื่องบด แสดงดังรูปที่ 3.1 (ข)
4. ตู้อบ
5. ชุดเครื่องตะแกรงแยกขนาด แสดงดังรูปที่ 3.1 (ค)
6. โถดูดความชื้น (Descicator)

3.1.2 สารเคมีและวัตถุดิบ

1. ไม้ยูคาลิปตัส จากอ. ปักธงชัย จ. นครราชสีมา โดยบริษัทโคราช วัสดุภัณฑ์ จำกัด
2. แก๊สไนโตรเจน (N_2) บริรจุถังมีความบริสุทธิ์สูง 99.999% โดยบริษัทไทยอินคัสเทรียล แก๊ส จำกัด (มหาชน)

3. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) บริสุทธิ์ถึงบริสุทธิ์สูง 99.95% โดยบริษัทไทยอินดัสเทรียล แก๊ส จำกัด (มหาชน)

4. แก๊สแอร์ซีโร (airzero gases) โดยบริษัท ไทยอินดัสเทรียล แก๊ส จำกัด (มหาชน)



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์สำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ (ก) เตาเผาแบบท่อแนวนอน (ข) ชุดเครื่องตะแกรงแยกขนาด และ(ค) เครื่องบด

3.1.3 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนมีจุดมุ่งหมายเพื่อเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสจำนวน 2 ตัวอย่าง ที่มีสมบัติความพรุนที่แตกต่างกัน เพื่อนำไปทดสอบการดูดซับสีเชิงซ้อนจากสารละลายที่เหลือจากกระบวนการย้อมเส้นไหม วิธีการเตรียมประกอบด้วยการผลิตถ่านชาร์ด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชันในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ตามด้วยการกระตุ้นถ่านชาร์ในบรรยากาศของแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์เพื่อสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้ยังต้องการศึกษาถึงบทบาทของหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวต่อพฤติกรรมการดูดซับสี โดยการนำถ่านกัมมันต์มาออกซิไดซ์ในบรรยากาศของแก๊สแอร์ โดยจะรายงานดังหัวข้อต่อไปนี้

1. การเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพ

- กระบวนการคาร์บอนในเซชัน

(ก) นำเศษไม้ยูคาลิปตัสมาบดเป็นชิ้นเล็ก และนำมาคัดขนาดโดยเลือกศึกษาที่ขนาดเฉลี่ย 0.714 มิลลิเมตร (20x30 mesh) แล้วนำไปอบแห้งที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(ข) นำไม้ยูคาลิปตัสที่ได้จากข้อ 1 ประมาณ 7 กรัม มาเผาในเตาเผาแบบท่อ แนวนอนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที

(ค) เมื่อครบ 60 นาที ปล่อยให้ถ่านชาร์เย็นตัวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้องจึงนำถ่านชาร์ออกจากเตาเผา แล้วเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

- กระบวนการกระตุ้น

(ก) นำถ่านชาร์ที่เตรียมได้จากกระบวนการคาร์บอนในเซชันประมาณ 7 กรัม ใสลงใน Packed-bed reactor (ท่อสเตนเลสที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตรและความยาว 10 เซนติเมตร) แล้วนำไปเผาในเตาเผาแบบท่อแนวนอนภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิขึ้นถึง 800 องศาเซลเซียส

(ข) เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส ให้ปิดแก๊สไนโตรเจน และเปิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เวลาในการกระตุ้น 120 นาที

(ค) เมื่อครบ 120 นาที ปล่อยให้ถ่านกัมมันต์เย็นตัวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนจนกระทั่งอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้องจึงนำถ่านกัมมันต์ออกจากเตาเผา แล้วเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

(ง) ทำซ้ำข้อ (ก) ถึง (ค) โดยเปลี่ยนอุณหภูมิในการกระตุ้นเป็น 900 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการกระตุ้นนาน 90 นาที

2. การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์โดยออกซิไดซ์ด้วยอากาศ

(ก) นำถ่านกัมมันต์ประมาณ 7 กรัม ใสลงใน Packed-bed reactor (ท่อสเตนเลสที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร และความยาว 10 เซนติเมตร) แล้วนำไปให้ความร้อนในเตาเผา

แบบท่อแวนอนที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของอากาศที่ไหลในอัตรา 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

(จ) เมื่อครบ 20 ชั่วโมง ปล่อยให้ถ่านกัมมันต์เย็นตัวภายใต้บรรยากาศการไหลของแก๊สไนโตรเจน จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิจึงนำถ่านกัมมันต์ออกจากเตาเผาแล้วเก็บไว้ภายในตู้ดูดความชื้น

3.2 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์

3.2.1 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Micromeritics ASAP 2010 ดังรูปที่ 3.2 โดยใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ในการวิเคราะห์สมบัติรูพรุน (Do, 1998) ดังนี้

- (ก) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ คำนวณจากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- (ข) ปริมาตรรูพรุนรวมทั้งหมดโดยคำนวณจากปริมาตรของแก๊ส N_2 ที่ถูกดูดซับที่ค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P°) เท่ากับ 0.98 โดยแปลงเป็นปริมาตรของ N_2 ในสถานะของเหลว
- (ค) ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก คำนวณจากสมการ Dubinin-Radushkevich (DR)
- (ง) ปริมาตรรูพรุนขนาดกลางคำนวณด้วยสมการ BJH
- (จ) ขนาดรูพรุนเฉลี่ยคำนวณด้วยสมการ $4V/A$

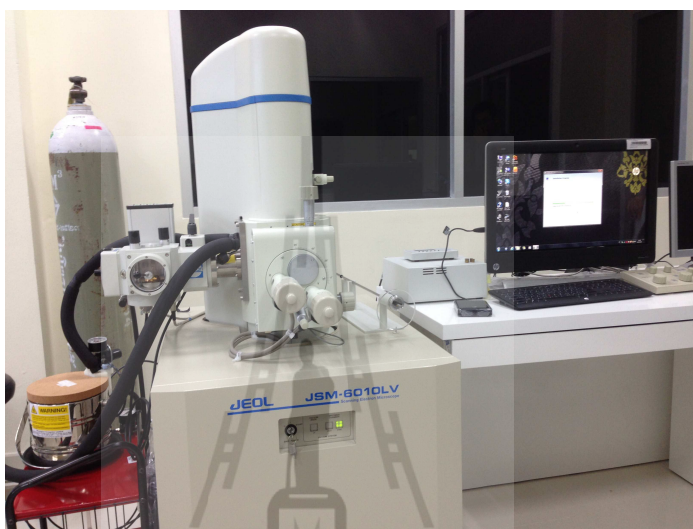
$$\text{เมื่อ } V = \text{ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (m}^3\text{/g)}$$

$$A = \text{พื้นที่ผิวจำเพาะ (m}^2\text{/g)}$$



รูปที่ 3.2 เครื่องมือ Micromeritics ASAP 2010

3.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ดังรูปที่ 3.3 ก่อนทำการวิเคราะห์ตัวอย่างจะถูกนำไปเคลือบด้วยทอง ด้วยเครื่องเคลือบทองด้วยไฟฟ้าภายใต้สุญญากาศ (Vacuum electroplating machine)



รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM6010)

3.2.3 วิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดรวม พร้อมทั้งวิเคราะห์หมู่กรดแยกเป็นชนิดต่าง ๆ ดังนี้ หมู่ฟังก์ชัน carboxylic หมู่ฟังก์ชัน lactic หมู่ฟังก์ชัน phenolic และหมู่ฟังก์ชันเบสรวม โดยวิธี Boehm Titration ซึ่งสมมุติฐานในการวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันมีดังนี้

- สารละลายเบส NaOH ใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันกรดรวม
- สารละลายเบส NaHCO_3 ใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน carboxylic
- สารละลายเบส Na_2CO_3 ใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน carboxylic และ lactic
- สารละลายกรด HCl ใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเบสรวม

โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

- (ก) ชั่งน้ำหนักถ่านกัมมันต์ปริมาณ 1 กรัม จำนวน 4 ชุด โดย
 - ชุดที่หนึ่งแช่ในสารละลายเบส NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50

มิลลิลิตร

- ชุดที่สองแช่ในสารละลายเบส NaHCO_3 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

- ชุดที่สามแช่ในสารละลายเบส Na_2CO_3 ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

- ชุดที่สี่แช่ในสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

(ข) เขย่าของผสมทั้งสี่ชุดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(ค) เมื่อครบ 24 ชั่วโมง ทำการกรองผ่านกัมมันต์ออกจากสารละลายทั้งสี่ชุด

(ง) ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้หลังจากกรองผ่านกัมมันต์ของแต่ละชุดดังนี้

- ชุดที่หนึ่ง สอง และสาม ไทเทรตด้วยสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

- ชุดที่สี่ ไทเทรตด้วยสารละลายเบส NaOH ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

(จ) ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดรวม คำนวณได้จากปริมาณสารละลายกรด HCl ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายชุดที่หนึ่ง

(ฉ) ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน carboxylic คำนวณได้จากปริมาณสารละลายกรด HCl ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายชุดที่สอง

(ช) ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน lactonic คือผลต่างของหมู่ฟังก์ชัน carboxylic และ lactonic ในสารละลายชุดที่สามกับปริมาณหมู่ฟังก์ชัน carboxylic ในสารละลายชุดที่สอง

(ฌ) ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน phenolic คือผลต่างของปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดรวมจากสารละลายชุดที่หนึ่งกับปริมาณหมู่ฟังก์ชัน carboxylic และ lactonic ในสารละลายชุดที่สาม

(ญ) ปริมาณหมู่ฟังก์ชันเบสรวม คำนวณจากปริมาณสารละลายเบส NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายชุดที่สี่

3.3 การดูดซับของสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับแบบงวด

การทดลองนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสีเชิงซ้อนของสารละลายที่เหลือจากการข้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสที่เตรียมได้ในระบบดูดซับแบบงวด โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวดูดซับ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารละลาย ปัจจัยของชนิดของตัวดูดซับ และปัจจัยทางด้านจลนพลศาสตร์ เป็นต้น รวมทั้งพิจารณาถึงการกำจัดอนุมูลไอออนที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วย โดยมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้

3.3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. เครื่องเขย่าแบบควบคุมอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 3.4
2. เครื่องชั่งแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
3. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง
4. เครื่องมือ Ultra Violet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS) แสดงดังรูปที่ 3.5
5. เครื่องมือ Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) แสดงดังรูปที่

3.6

6. ชุดกรองสุญญากาศ
7. ตู้อบ
8. เครื่องอบแห้งสุญญากาศ
9. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporation) แสดงดังรูปที่ 3.7

3.3.2 สารเคมีและวัตถุดิบ

1. ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไม้ยูคาลิปตัส
2. ไม้ฝาง
3. น้ำกลั่น
4. กระดาษกรอง Whatmann No.1
5. สารส้ม ($KAl(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$)

3.3.3 วิธีการทดลอง

1. การเตรียมสารละลาย

(ก) ทำการสกัดสีข้อมผ้าจากไม้ฝาง โดยสับไม้ฝางให้เป็นชิ้นเล็กๆ ขนาด 1 cm^3 จากนั้นนำไปต้มกับน้ำที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำให้แห้งเป็นผงด้วยเครื่องอบแห้งสุญญากาศ

(ข) เตรียมสารละลายสีในการข้อมผ้าใหม่ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยใช้สารส้ม ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ ปริมาตร 200 มิลลิลิตร และสีข้อมธรรมชาติความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (ใช้สัดส่วนสารส้มต่อสีข้อมธรรมชาติ = 2:1 โดยปริมาตร)

(ค) จากนั้นนำผ้าใหม่ 5 กรัม มาจุ่มในสารละลายสีที่เตรียมไว้ในข้อ (ข) พร้อมกับเขย่าในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(ง) เมื่อครบ 2 ชั่วโมง นำผ้าใหม่ออกจากสารละลายโดยสารละลายที่เหลือจากการข้อมจะถูกเก็บไว้ใช้เป็นสารละลายสำหรับศึกษาการดูดซับต่อไป โดยก่อนนำไปทำการทดลองการดูดซับจะต้องเตรียมสารละลายให้ได้ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 220 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 3.4 เครื่องเขย่าแบบควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 3.5 เครื่องมือ Ultra Violet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS)



รูปที่ 3.6 เครื่องมือ Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS)



รูปที่ 3.7 เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporation)

2. การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับไอออนสีเชิงซ้อน

(ก) ชั่งถ่านกัมมันต์ 0.015 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 ลูกบาศก์เซนติเมตร

(ข) เติมน้ำละลายสีความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงไป 25 มิลลิลิตร

(ค) นำขวดรูปชมพู่ไปวางในเครื่องเขย่าแบบควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

(ง) เมื่อครบ 6 ชั่วโมง กรองแยกสารละลายออกจากถ่านกัมมันต์

(จ) นำสารละลายที่ได้จากข้อ (ง) มาวิเคราะห์หาปริมาณไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ด้วยเครื่องมือ UV-VIS ที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 509 nm และ อลูมิเนียม (Al^{3+}) ที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเครื่องมือ ICP-MS

(ฉ) ทำซ้ำข้อ (ก) ถึง (จ) โดยเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการเขย่าไปเรื่อยๆ จนได้ค่าปริมาณการดูดซับที่สมดุล

(ช) ทำซ้ำข้อ (ก) ถึง (ฉ) โดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 25 และ 40 องศาเซลเซียส

3. การศึกษาสมดุลของการดูดซับไอออนสีเชิงซ้อนสี

(ก) ชั่งถ่านกัมมันต์ในช่วง 0.005 ถึง 0.025 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 ลูกบาศก์เซนติเมตร

(ข) เติมน้ำละลายสีความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงไป 25 มิลลิลิตร

(ค) นำขวดรูปชมพู่ไปวางในเครื่องเขย่าแบบควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมอุณหภูมิที่

30 องศาเซลเซียส จนถึงสภาวะสมดุล

(ง) กรองแยกสารละลายออกจากถ่านกัมมันต์

(จ) นำสารละลายที่ได้จากข้อ (ง) มาวิเคราะห์หาปริมาณไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ด้วยเครื่องมือ UV-VIS และวิเคราะห์ปริมาณอลูมิเนียม (Al^{3+}) ที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเครื่องมือ ICP-MS

(ฉ) ทำซ้ำข้อ (ก) ถึง (จ) โดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 25 และ 40 องศาเซลเซียส

(ช) หาไอโซเทิร์มของการดูดซับ โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ต่อน้ำหนักถ่านกัมมันต์ กับความเข้มข้นของไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ที่เหลือในสารละลายที่สภาวะสมดุล ส่วนข้อมูลการวิเคราะห์ปริมาณ Al^{3+} ในสารละลาย จะนำมาสร้างไอโซเทิร์มของการดูดซับ Al^{3+}

3.4 การดูดซับของสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับแบบเบตนิ่ง

นอกจากการศึกษาการดูดซับในระบบดูดซับแบบงวดแล้ว การทดลองนี้ก็ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสีเชิงซ้อนของสารละลายที่เหลือจากการข้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสที่เตรียมได้ในระบบดูดซับแบบเบตนิ่ง (fixed-bed adsorption) ซึ่งเป็นระบบการดูดซับแบบต่อเนื่อง และเป็นระบบที่นิยมใช้ในการกำจัดน้ำเสียในระดับอุตสาหกรรม โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวดูดซับ การเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของสารละลาย และปัจจัยของชนิดของตัวดูดซับ เป็นต้น โดยมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้

3.4.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. คอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.786 เซนติเมตร และความยาว 30 เซนติเมตร

2. ปั๊มรีดสายยาง (Peristaltic pump)

3. เครื่องชั่งแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง

4. เครื่องมือ Ultra Violet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS) แสดงดังรูปที่ 3.5

3.4.1 สารเคมีและวัตถุดิบ

1. ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไม้ยูคาลิปตัส

2. สารละลายสีเชิงซ้อนหลังการข้อมผ้าไหมที่ความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.4.2 วิธีการทดลอง

1. การทดลองจะศึกษาที่อุณหภูมิห้อง โดยใส่ถ่านกัมมันต์ประมาณ 0.69 กรัม ลงในคอลัมน์ ซึ่งจะได้ความสูงเบตประมาณ 7.5 เซนติเมตร จากนั้นติดตั้งเครื่องมือดังรูปที่ 3.8

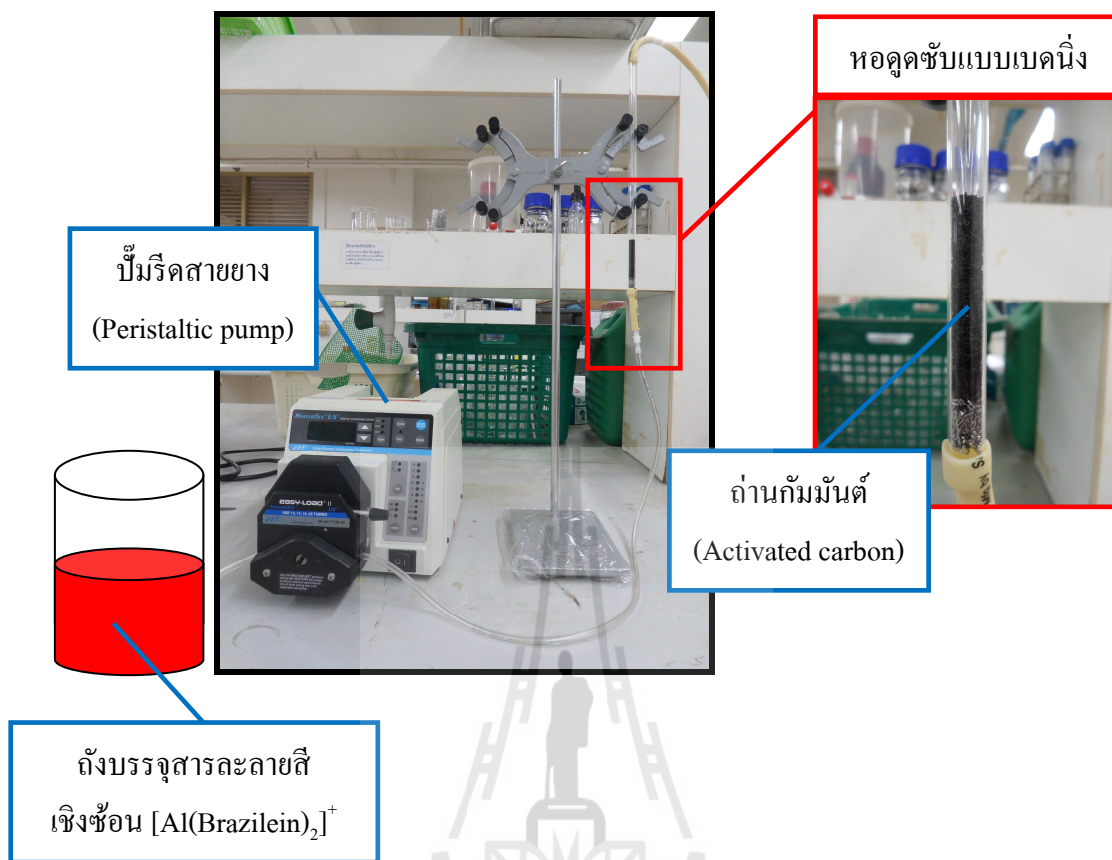
2. ปรับอัตราการไหลเป็น 0.8 มิลลิลิตรต่อนาที โดยให้สารละลายไหลเข้าคอลัมน์แก้วที่บรรจุตัวดูดซับไว้จากด้านล่างขึ้นสู่ด้านบน

3. เก็บตัวอย่างหลังจากผ่านคอลัมน์ทุกๆ 15 นาที จนความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ ความเข้มข้นเริ่มต้น (การเก็บตัวอย่างจะใช้เวลาในการเก็บ 1 นาที)

4. นำสารละลายที่ได้จากข้อ (3.4.3.3) มาวิเคราะห์หาปริมาณไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ด้วยเครื่องมือ UV-VIS ที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 509 nm

5. ทำซ้ำข้อ 3.4.3.1 ถึง 3.4.3.4 โดยเปลี่ยนน้ำหนักถ่านกัมมันต์เป็น 1 และ 1.3 กรัม ซึ่งจะได้ความสูงเบต 10 และ 12.5 เซนติเมตร ตามลำดับ

6. ทำการทดลองซ้ำที่ความสูงเบต 7.5 10 และ 12.5 เซนติเมตร โดยเปลี่ยนอัตราการไหลเป็น 1 และ 2 มิลลิลิตรต่อนาที

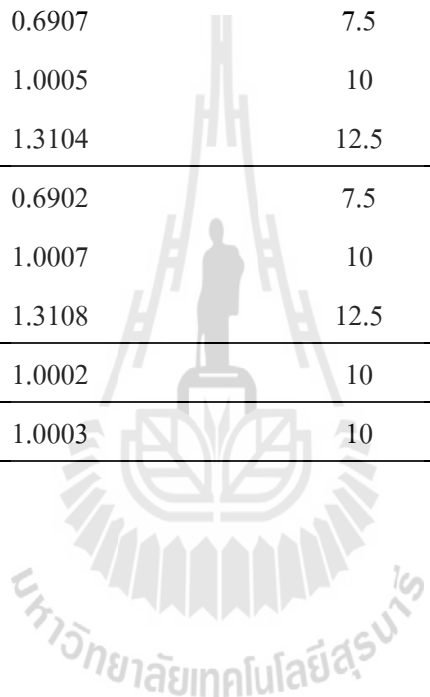


รูปที่ 3.8 ระบบดูดซับแบบเบดนิ่งสำหรับงานวิจัยนี้

สถานะทั้งหมดที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับสีเชิงซ้อนของสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง สรุปได้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สรุปสภาวะทั้งหมดที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับสีเชิงซ้อนของสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง

ตัวอย่าง	น้ำหนักของถ่านกัมมันต์ (g)	ความสูงเบด (cm)	อัตราการไหล	
			(mL/min)	(kg/h-m ²)
AC800	0.6912	7.5	0.8	989
	1.0002	10		
	1.3102	12.5		
AC800	0.6907	7.5	1	1236
	1.0005	10		
	1.3104	12.5		
AC800	0.6902	7.5	2	2472
	1.0007	10		
	1.3108	12.5		
AC900	1.0002	10	1	1236
OA800	1.0003	10	1	1236



บทที่ 4

ผลการศึกษา และการวิเคราะห์ผล

4.1 สมบัติของถ่านกัมมันต์

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสโดยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อนำไปใช้เป็นตัวดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่เหลื่ออยู่ในน้ำทิ้งหลังการย้อมผ้าไหม โดยใช้ไม้ยูคาลิปตัสขนาดเฉลี่ย 0.714 มิลลิเมตร แล้วนำไปคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และระยะเวลาคาร์บอนไนซ์ 60 นาที ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำถ่านชาร์ที่ได้ไปกระตุ้นภายใต้อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และระยะเวลากระตุ้น 120 นาที (ให้ชื่อตัวอย่างว่า AC800) กับกระตุ้นที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และระยะเวลากระตุ้น 90 นาที (ให้ชื่อตัวอย่างว่า AC900) นอกจากนี้ยังมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ AC800 ภายใต้อัตราการไหลของอากาศ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 20 ชั่วโมง (ให้ชื่อตัวอย่างว่า OA800) แล้วจึงนำถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่างไปศึกษาการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนต่อไป ส่วนผลของสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ได้จะรายงานในหัวข้อต่อไป

4.1.1 องค์ประกอบแบบประมาณ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ และองค์ประกอบธาตุโลสของไม้ยูคาลิปตัสแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าไม้ยูคาลิปตัสมีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 18.3 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับวัสดุชีวมวลชนิดอื่นๆ ตามการรายงานของนักวิจัย Chang et al. (2000), Daud and Ali (2004) และ Yang and Lua (2003) ดังนี้ ชังข้าวโพดมีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 16.1 กะลามะพร้าวมีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 18.6 และเปลือกถั่วพิสตาชิโอมีปริมาณคาร์บอนคงตัวร้อยละ 21.6 ตามลำดับ นอกจากนี้ไม้ยูคาลิปตัสมีองค์ประกอบเถ้าในปริมาณค่อนข้างต่ำประมาณร้อยละ 1.2 จึงเหมาะที่จะนำมาเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตถ่านกัมมันต์ ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุโลสของไม้ยูคาลิปตัสพบว่ามีปริมาณธาตุโลสร้อยละ 57.3 เหมิธาตุโลสร้อยละ 16.8 และลิกนินร้อยละ 25.9 และจากการรายงานของ Sun and Cheng (2002) พบว่าในไม้เนื้อแข็งจะประกอบด้วยธาตุโลสร้อยละ 40 ถึง

55 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 24 ถึง 40 และลิกนินร้อยละ 18 ถึง 25 ดังนั้นไม้ยูคาลิปตัสจึงจัดเป็นประเภท ไม้เนื้อแข็ง

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบแบบประมาณและองค์ประกอบเซลลูโลสของไม้ยูคาลิปตัส

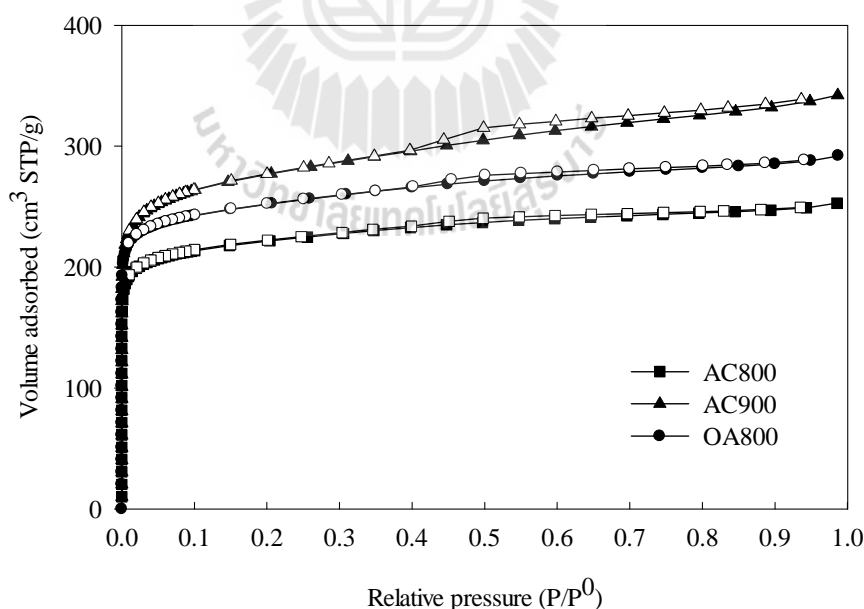
องค์ประกอบแบบประมาณ	เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก	องค์ประกอบ เซลลูโลส	เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก
คาร์บอนคงตัว	18.3	เซลลูโลส	57.3
สารระเหย	76.4	เฮมิเซลลูโลส	16.8
เถ้า	1.2	ลิกนิน	25.9
ความชื้น	4.1		

4.1.2 สมบัติความพรุนและลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และOA800 แสดงดังรูปที่ 4.1 ตามการจำแนกไอโซเทิร์มของ IUPAC พบว่าถ่านกัมมันต์ AC800 และOA800 มีลักษณะไอโซเทิร์มแบบ Type I ส่วน AC900 มีลักษณะไอโซเทิร์มแบบ Type II จากลักษณะไอโซเทิร์มดังกล่าวอธิบายได้ว่าถ่านกัมมันต์ AC800 และOA800 ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ (Micropores, น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) และถ่านกัมมันต์ AC900 มีสัดส่วนของรูพรุนขนาดกลางและใหญ่เพิ่มขึ้น จึงมีขนาดของ hysteresis loop กว้างขึ้น (Mesopores, ระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร; Macropores, มากกว่า 50 นาโนเมตร) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าถ่านกัมมันต์ มีสมบัติรูพรุนและพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน จากงานวิจัยของ Valix et al. (2004) พบว่าโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ รวมทั้งผลของรูปร่างและขนาดของโมเลกุลตัวถูกดูดซับที่มีขนาดใหญ่ ได้แก่ โมเลกุลสี เมื่อเทียบขนาดและรูปร่างของโมเลกุลสี กับขนาดรูพรุนของตัวดูดซับจะส่งผลกระทบต่ออัตราเร็วของการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับไปยังพื้นผิวของตัวดูดซับอีกด้วย

สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่คำนวณได้จากไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจน ดังกล่าวข้างต้น ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 พบว่าถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และOA800 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 738, 921 และ 833 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.39, 0.53 และ 0.45 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 21.2, 23 และ 21.7

อังสตรอม ตามลำดับ และสัดส่วนของปริมาตรรูพรุนขนาดกลางร้อยละ 31, 43 และ 34 ตามลำดับ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าผลของการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะต่างกันของตัวอย่าง AC800 และ AC900 นั้นให้สมบัติรูพรุนและพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน ถ้าใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นต่ำจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นสูงขึ้นถ่านกัมมันต์จะมีโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง และปริมาตรรูพรุนรวมเพิ่มมากขึ้น (Sun and Jiang, 2010; Demiral et al., 2011) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ AC800 โดยการออกซิเดชันด้วยอากาศ พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้ (OA800) มีการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้างรูพรุนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แสดงว่าการปรับสภาพเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ไม่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ แต่จะเป็นการปรับสภาพเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ให้มีสภาพมีขั้วเพิ่มขึ้น ด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิว (หมู่คาร์บอกซิล, ฟีนอล และ แล็กโทน กับหมู่ฟังก์ชันเบส) ดังผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4.2 และเมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง พบว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนทุกขนาด ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากที่สุด



รูปที่ 4.1 ไอโซเทอรัมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800

ตารางที่ 4.2 สมบัติรูพรุนและสมบัติเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส

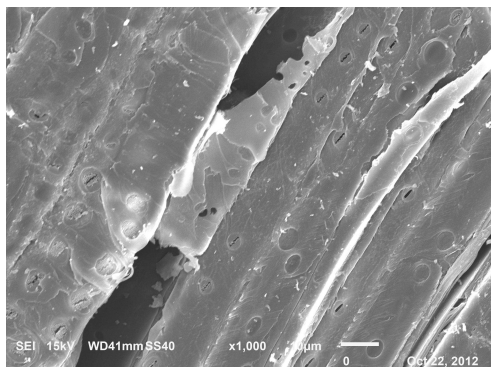
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m ² /g)	ขนาดรู พรุนเฉลี่ย (A°)	ปริมาณรูพรุน		ปริมาตรรู พรุนรวม (cm ³ /g)	หมู่ฟังก์ชันกรรวม (mmol/g)				หมู่เบส รวม (mmol/g)
			ขนาดเล็ก (cm ³ /g)	ขนาดกลาง (cm ³ /g)		หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl)	หมู่แล็กโทน (Lactone)	หมู่ฟีนอล (Phenol)	รวม	
AC800	738	21.2	0.27 (69%)	0.12 (31%)	0.39	0	0	0.38 (100%)	0.38	0.83
AC900	921	23	0.3 (57%)	0.23 (43%)	0.53	0	0.15 (32%)	0.3 (68%)	0.47	0.88
OA800	833	21.7	0.3 (66%)	0.15 (34%)	0.45	0.21 (13%)	0.19 (12%)	1.26 (76%)	1.66	0.16

หมายเหตุ: ถ่านกัมมันต์ AC800 คือการนำถ่านชาร์มากระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 ถ่านกัมมันต์ AC900 คือการนำถ่านชาร์มากระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง
 ถ่านกัมมันต์ OAC800 คือการนำถ่านกัมมันต์ AC800 มาออกซิไดส์ด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

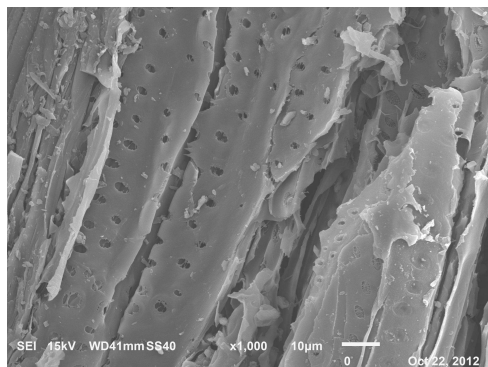
รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะพื้นผิวของไม้อยูคาลิปตัส และถ่านกัมมันต์จากไม้อยูคาลิปตัส โดยการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) พบว่าถ่านกัมมันต์จากไม้อยูคาลิปตัสมีรูพรุนเกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยถ่านกัมมันต์ AC900 จะมีขนาดรูพรุนใหญ่เกิดขึ้นมากกว่าถ่านกัมมันต์ AC800 ส่วนถ่านกัมมันต์ OA800 มีรูพรุนขนาดเล็กเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากซึ่งทำให้มีปริมาตรรูพรุนรวมมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่คำนวณได้จากไอโซเทิร์มดังที่กล่าวมาข้างต้น

4.1.3 สมบัติเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

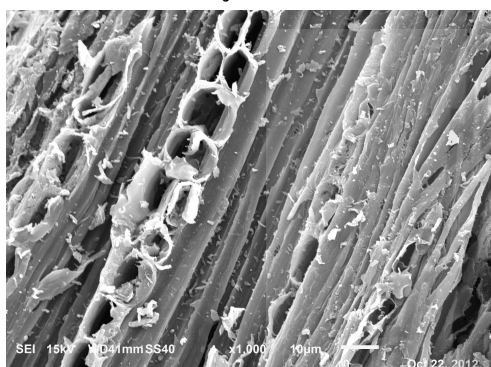
ปริมาณและชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยกรดและเบส ได้ผลวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.2 และสรุปได้ดังรูปที่ 4.3 พบว่าถ่านกัมมันต์ AC800 มีเพียงหมู่ฟีนอลเกิดขึ้นเท่านั้น สำหรับ AC900 จะมีหมู่เล็กโทนเกิดขึ้นคิดเป็นร้อยละ 32 เมื่อเทียบกับปริมาณหมู่กรดรวม และ OA800 มีหมู่คาร์บอกซิลเกิดขึ้นร้อยละ 13 แล็กโทนร้อยละ 12 เมื่อเทียบกับปริมาณหมู่กรดรวม โดยจะเห็นได้ว่าถ่านกัมมันต์ทั้ง AC800 และ AC900 จะไม่มีหมู่คาร์บอกซิลเกิดขึ้น นอกจากนี้ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดรวมของถ่านกัมมันต์ $OA800 > AC900 > AC800$ เมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ AC800 กับ OA800 พบว่าเมื่อนำถ่านกัมมันต์ AC800 มาเพิ่มปริมาณหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวจะทำให้พื้นผิวของถ่านมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดบนพื้นผิวเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณหมู่ฟังก์ชันเบสลดลง ซึ่งการนำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นแล้วมาออกซิเดชันกับอากาศจะทำให้พื้นผิวของถ่านกัมมันต์เกิดการรวมตัวของอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนได้ดีขึ้น จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ได้มากขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันกรดบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะทำให้มีสมบัติที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และเพิ่มความหนาแน่นของประจุลบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสารที่มีขั้วได้ดีขึ้น เช่น การดูดซับแคดเมียมไอออนของ Jia and Thomas (2000) และการดูดซับโมเลกุลสีไอออนบวกและไอออนลบของ Faria et al. (2004) เป็นต้น



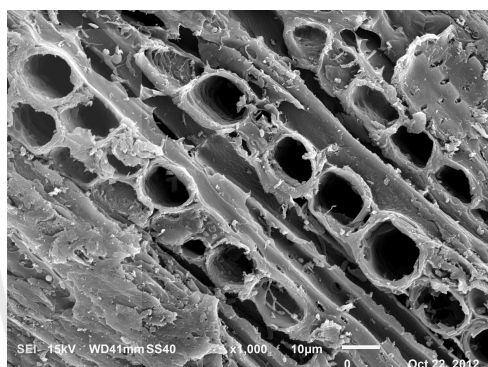
(ก) ไม้ยูคาลิปตัส



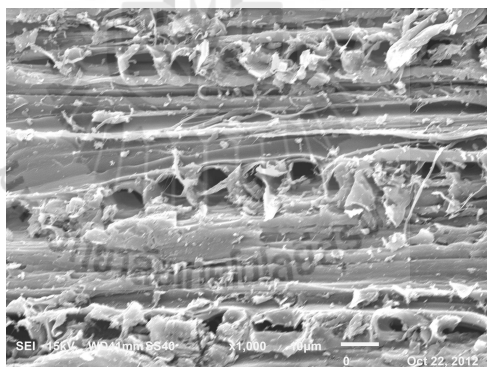
(ข) ถ่านชาร์



(ค) ถ่านกัมมันต์ AC800

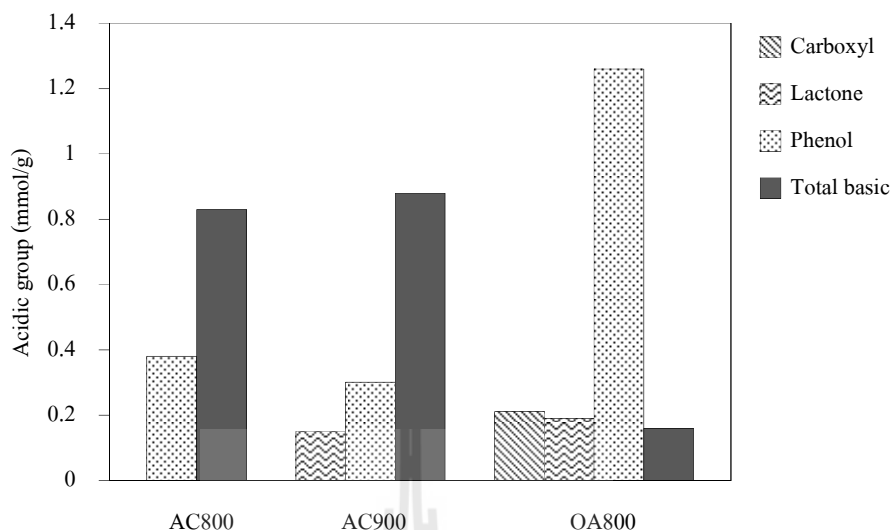


(ง) ถ่านกัมมันต์ AC900



(จ) ถ่านกัมมันต์ OA800

รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของไม้ยูคาลิปตัส ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)



รูปที่ 4.3 ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดและหมู่ฟังก์ชันเบสบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 โดยการวิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตกรดและเบส (Boehm titration)

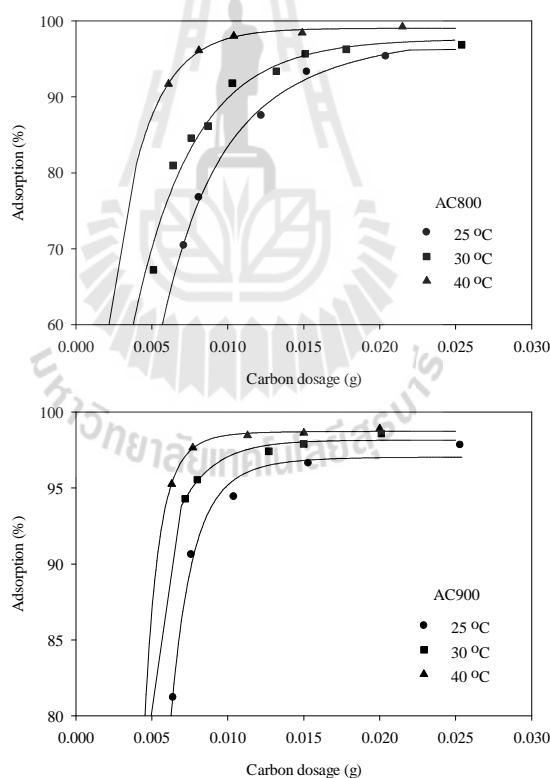
4.2 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบบวด

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่เหลืออยู่จากการย้อมผ้าไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสที่มีสมบัติความพรุนและสมบัติเคมีพื้นผิวที่แตกต่างกัน ซึ่งน้ำทิ้งจากการย้อมผ้าไหมนั้นยังมีความเข้มข้นของสีเหลืออยู่สูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องบำบัดน้ำทิ้งให้มีความเข้มข้นของสีให้เหลือน้อยที่สุดก่อนปล่อยน้ำเสียนี้ออกสู่สิ่งแวดล้อม และไม่เกินกำหนดของมาตรฐานน้ำทิ้งทางสิ่งแวดล้อม โดยแบ่งการศึกษาออกเป็นส่วนตัวต่างๆ ดังนี้ (1) ผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับ (2) ผลของเวลาการดูดซับ (จลนพลศาสตร์การดูดซับ) (3) ผลของสมมูลการดูดซับ และ (4) ผลของเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ นอกจากการดูดซับจะกำจัดสีย้อมแล้วยังสามารถกำจัดอลูมิเนียมไอออนควบคู่ไปด้วยทั้งที่อยู่ในรูปของไอออนและอยู่เป็นส่วนหนึ่งของ โมเลกุลสีเชิงซ้อน โดยได้วิเคราะห์หาปริมาณอลูมิเนียมไอออนที่เหลืออยู่หลังการดูดซับ และก่อนการดูดซับเพื่อหาสมมูลไอโซเทิร์ม

4.2.1 ผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับ

ถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 จะถูกนำมาศึกษาผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่เหลือจากการย้อมไหมที่ความเข้มข้นเท่ากับ 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรสารละลาย 25 มิลลิลิตร และ pH ของสารละลายเท่ากับ 4 ที่อุณหภูมิ 25 30 และ 40 องศา

เซลเซียส ผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อร้อยละการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนแสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าที่อุณหภูมิต่างๆ ประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ทั้งสองตัวอย่างแปรผันตรงกับปริมาณถ่านกัมมันต์ โดยถ่านกัมมันต์ทั้งสองตัวอย่างจะมีความสามารถในการกำจัดสีย้อมที่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นจาก 0.005 ถึง 0.025 กรัม ในขณะที่ปริมาณสารละลายคงที่ และการดูดซับจะเริ่มเข้าสู่สมดุลที่ปริมาณถ่านกัมมันต์มากกว่า 0.025 กรัม โดยมีประสิทธิภาพของการดูดซับสูงกว่าร้อยละ 95 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับเป็นการเพิ่มจำนวนของตำแหน่งการดูดซับ (active site) และถ้าใช้ปริมาณของตัวดูดซับมากจะทำให้กระบวนการดูดซับเกิดขึ้นเร็วมากบนพื้นผิวของตัวดูดซับซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการกำจัดสีย้อม (Vadivelan and Kumar, 2005; Wang et al., 2010) ดังนั้นในการทดลองนี้จึงใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์เท่ากับ 0.025 กรัม ในการศึกษาผลของจลนพลศาสตร์การดูดซับต่อไป



รูปที่ 4.4 ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ AC800 และถ่านกัมมันต์ AC900 ที่อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีเชิงซ้อน 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และ pH ของสารละลายก่อนการดูดซับ เท่ากับ 4

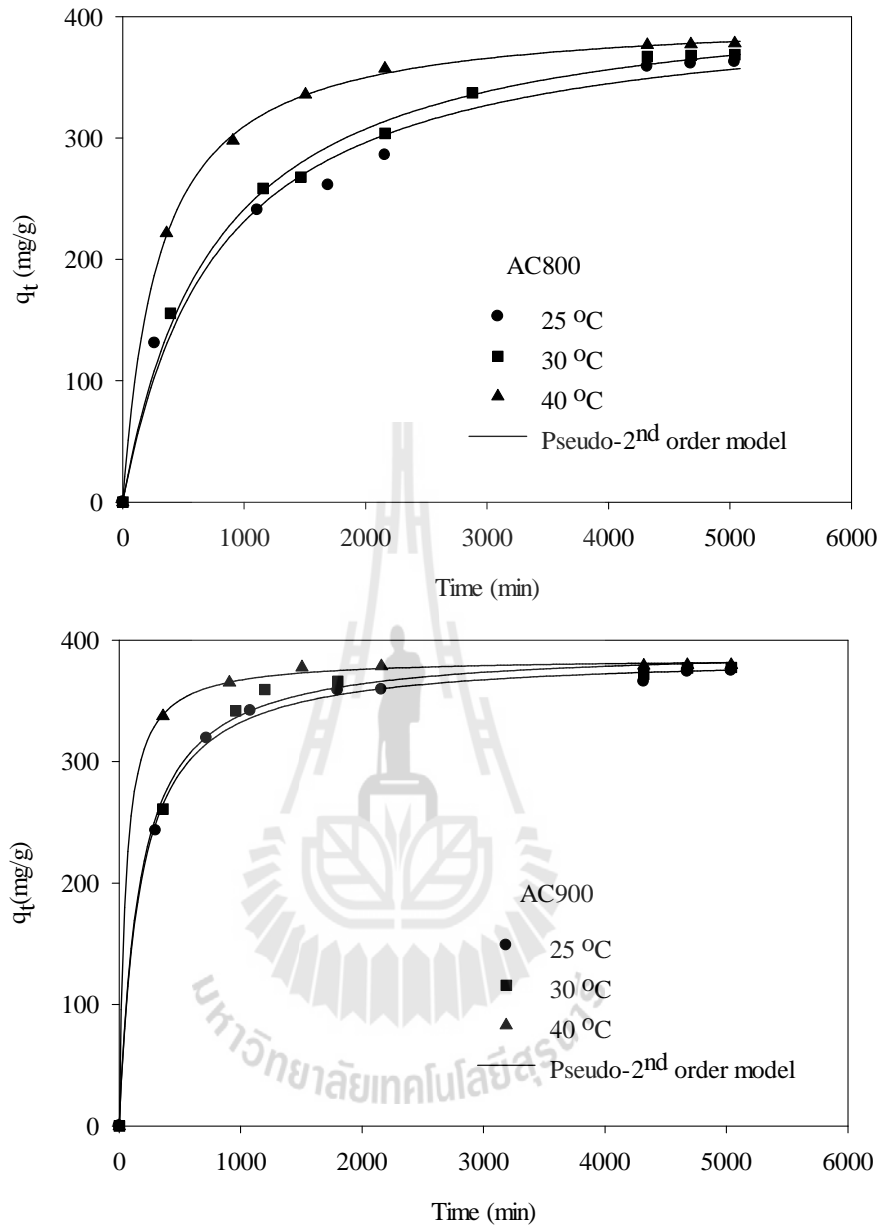
4.2.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

รูปที่ 4.5 แสดงอิทธิพลของเวลาที่มีต่อปริมาณการดูดซับสี่เชิงซ้อนที่อุณหภูมิการดูดซับในช่วงระหว่าง 25 ถึง 40 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มระยะเวลาในการดูดซับ จะทำให้ปริมาณการดูดซับ ณ เวลาใดๆ มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 500 นาทีแรก เนื่องจากพื้นผิวของตัวดูดซับมีตำแหน่งการดูดซับ (active site) ที่สามารถดูดซับสี่เหลี่ยมในปริมาณมากจึงสามารถดูดซับสี่เหลี่ยมได้อย่างรวดเร็ว และมีความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration gradients) ของสารละลายสี่เหลี่ยมที่อยู่ในสารละลายกับบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่สูงจึงทำให้อัตราเร็วของการดูดซับมีค่ามาก หลังจากนั้นปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลที่เวลา 4000 นาที เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นลดลง และพื้นผิวของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยสี่เหลี่ยมจึงทำให้อัตราเร็วของการดูดซับลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Vadivelan and Kumar (2005) ที่ศึกษาความสามารถการดูดซับโมเลกุลสี่เหลี่ยมด้วยเปลือกข้าวจากผลการทดลองนี้จะเห็นได้ว่าการดูดซับสารละลายสี่เหลี่ยมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส จะใช้เวลาค่อนข้างนานในการเข้าสู่สมดุล โดยมีสาเหตุมาจากการที่โมเลกุลของสี่เหลี่ยมมีขนาดใหญ่จึงทำให้การแพร่ของสี่เหลี่ยมซึมเข้า หรืออาจเกิดจากการขัดขวางระหว่างโมเลกุลของสี่เหลี่ยมทำให้ระยะเวลาในการเข้าสู่สมดุลค่อนข้างนาน ส่วนผลของอุณหภูมิต่อปริมาณการดูดซับสารละลายสี่เหลี่ยม ณ เวลาใดๆ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปริมาณการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการทดลองของ Dawood and Sen (2012) ได้อธิบายว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความหนืดของสารละลายลดลง และโมเลกุลสี่เหลี่ยมเคลื่อนที่เข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับได้เร็วขึ้นเนื่องจากมีพลังงานเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การทดลองของ Doğan et al. (2009) ได้อธิบายว่าอุณหภูมิทำให้เกิดการกระตุ้นหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ หมู่แอลกอฮอล์ (alcohol) คาร์บอนิล (carbonyl) และฟีนอล (phenol) ซึ่งอยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้เกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต (electrostatic forces) ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนตัวดูดซับกับประจุบวกบนโมเลกุลของสี่เหลี่ยมบางชนิด นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิทำให้สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient) มีค่าเพิ่มขึ้น จึงทำให้ปริมาณการดูดซับมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

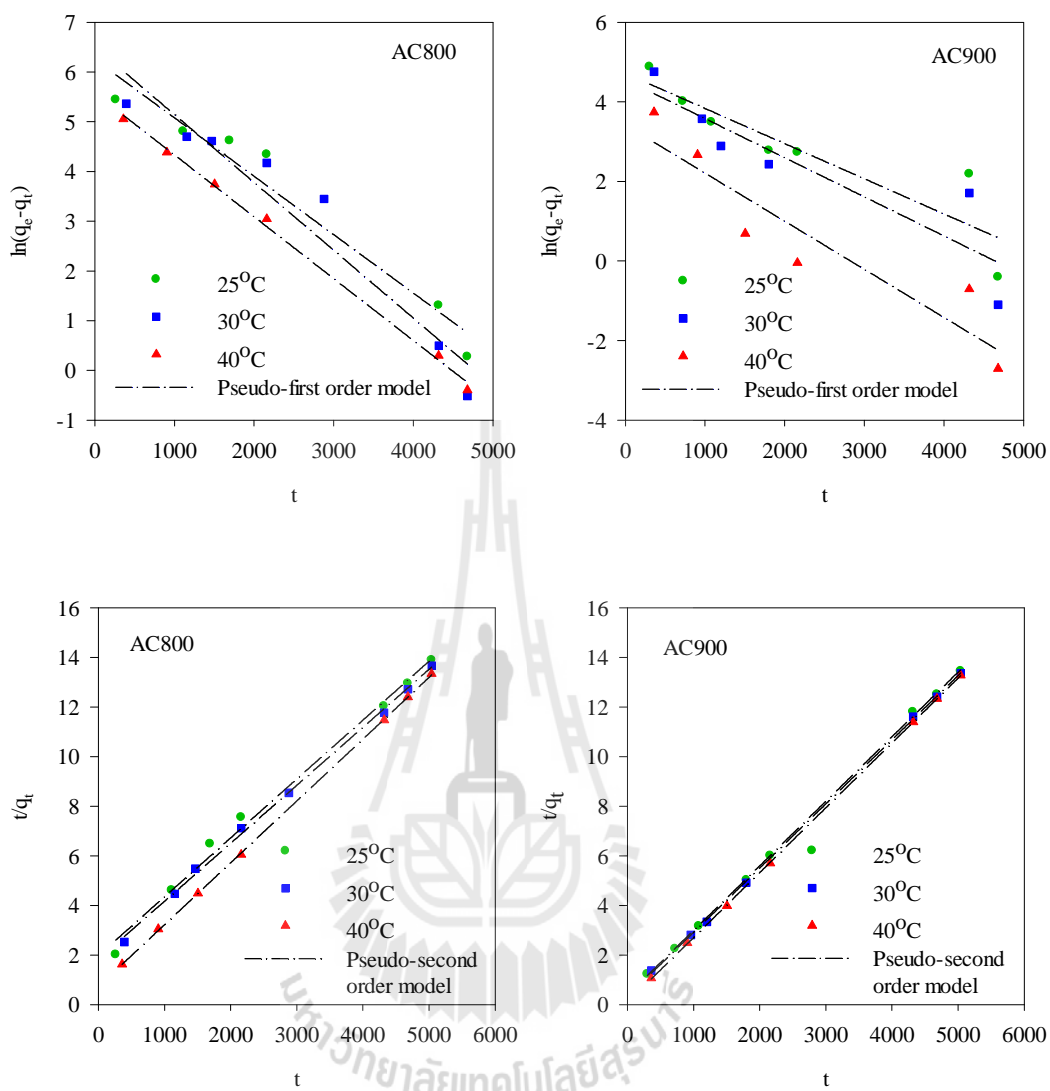
ผลจากการศึกษาระยะเวลาของการดูดซับกับปริมาณการดูดซับ ณ เวลาใดๆ สามารถนำมาศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ โดยการทดสอบด้วยสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order model) และจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (pseudo-second order model) ดังรูปที่ 4.6 และสามารถหาค่าคงที่ของจลนพลศาสตร์การดูดซับของทั้งสองสมการได้ผลดังแสดงสรุปในตารางที่ 4.3 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (coefficient of

regression) ของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมมีความเป็นเส้นตรงมากกว่า สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม และพบว่าค่าปริมาณการดูดซับสีย้อมที่คำนวณ จากสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง ดังนั้นการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสจึงสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับสีย้อมด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่เป็นไปตามจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบอันดับสองเทียม (Hameed et al., 2007; Li et al., 2009; Kumar et al., 2010; Wang et al., 2010; Ahmad and Alrozi, 2011) แต่ก็มีบางการทดลองที่เป็นไปตามจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Verma and Mishra, 2010; Renugadevi et al., 2011) และพบว่าค่าคงที่ของจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมของการทดลองนี้ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับระบบดูดซับอื่นๆ ดังตารางที่ 4.4 แสดงว่าอัตราเร็วในการดูดซับของสารละลายสีเชิงซ้อนในถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสเกิดได้ค่อนข้างช้า ส่วนค่าคงที่ของจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียมและอันดับสองเทียมของถ่านกัมมันต์ AC900 มีค่ามากกว่าถ่านกัมมันต์ AC800 แสดงว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีอัตราการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่เร็วกว่าถ่านกัมมันต์ AC800 เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า และมีรูพรุนขนาดกลางมากกว่า นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียมและอันดับสองเทียมของทั้งถ่านกัมมันต์ทั้งสองตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการแพร่ของสารละลายสีเชิงซ้อนเข้าสู่รูพรุนของตัวดูดซับ โดยทดสอบด้วยแบบจำลองการแพร่ภายในรูพรุน (pore diffusion model) เพื่อหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของอนุภาค (D_p) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายสีเชิงซ้อนภายในรูพรุนของตัวดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายสีเชิงซ้อนโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส มีค่าอยู่ในช่วง 5.88×10^{-9} ถึง 4.81×10^{-8} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ซึ่งมีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาของ Tangsathitkulchai et al. (2012) ซึ่งพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายสีเชิงซ้อนชนิดเดียวกันโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวมีค่าอยู่ในช่วง 1.8×10^{-9} ถึง 3.8×10^{-9} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ดังนั้นการใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสในการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ใช้ในการทดลองนี้จะมีประสิทธิภาพกว่าการใช้ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว



รูปที่ 4.5 ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับสีเชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่อุณหภูมิ 25-40°C และน้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 กรัม



รูปที่ 4.6 การทดสอบสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order kinetic) และจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order kinetic) ของการดูดซับสีเชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่อุณหภูมิ 25-40°C และน้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 กรัม

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อน และสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	การทดลอง	จลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order kinetic)				จลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (Pseudo-second order kinetic)			การแพร่ภายในรูพรุน (Pore diffusion)		
			$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	D_e (cm ² /s)	R^2
AC800	25	365	357	9.47×10^{-4}	0.9544	412	3.10×10^{-6}	0.9858	340	5.88×10^{-9}	0.8097	
	30	369	362	1.05×10^{-3}	0.9188	424	3.12×10^{-6}	0.9966	353	6.00×10^{-9}	0.8165	
	40	378	368	2.18×10^{-3}	0.9986	402	8.33×10^{-6}	0.9996	361	1.20×10^{-8}	0.8233	
AC900	25	375	363	3.40×10^{-3}	0.8220	388	1.54×10^{-5}	0.9986	357	2.00×10^{-8}	0.8273	
	30	377	371	3.24×10^{-3}	0.8120	394	1.53×10^{-5}	0.9966	362	2.05×10^{-8}	0.8231	
	40	380	377	6.20×10^{-3}	0.8646	385	5.24×10^{-5}	0.9997	368	4.81×10^{-8}	0.8249	



ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบค่าคงที่ของจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียบของการทดลองนี้กับระบบดูดซับอื่นๆ

ตัวดูดซับ (Adsorbent)	ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)	k_2 (g/mg-min)	แหล่งอ้างอิง (reference)
ยูคาลิปตัส	[Al(Brazilein) ₂] ⁺	3.1×10^{-6} - 5.2×10^{-5}	งานวิจัยนี้
เถาป่าลัม	acid green 25	3.3×10^{-5} - 3.8×10^{-4}	Hameed et al., 2007
ต้นฝ้าย	2-nitroaniline	1.7×10^{-4} - 4.3×10^{-4}	Li et al., 2009
เปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์	Congo red	0.019-0.096	Kumar et al., 2010
เอื้องพีศมัว (Polygonum orientale Linn)	Malachite green rhodamine B	8.6×10^{-4} - 23×10^{-4} 2×10^{-4} - 5.8×10^{-4}	Wang et al., 2010
เปลือกเงาะ	malachite green	5×10^{-5} - 3.7×10^{-3}	Ahmad and Alrozi, 2011

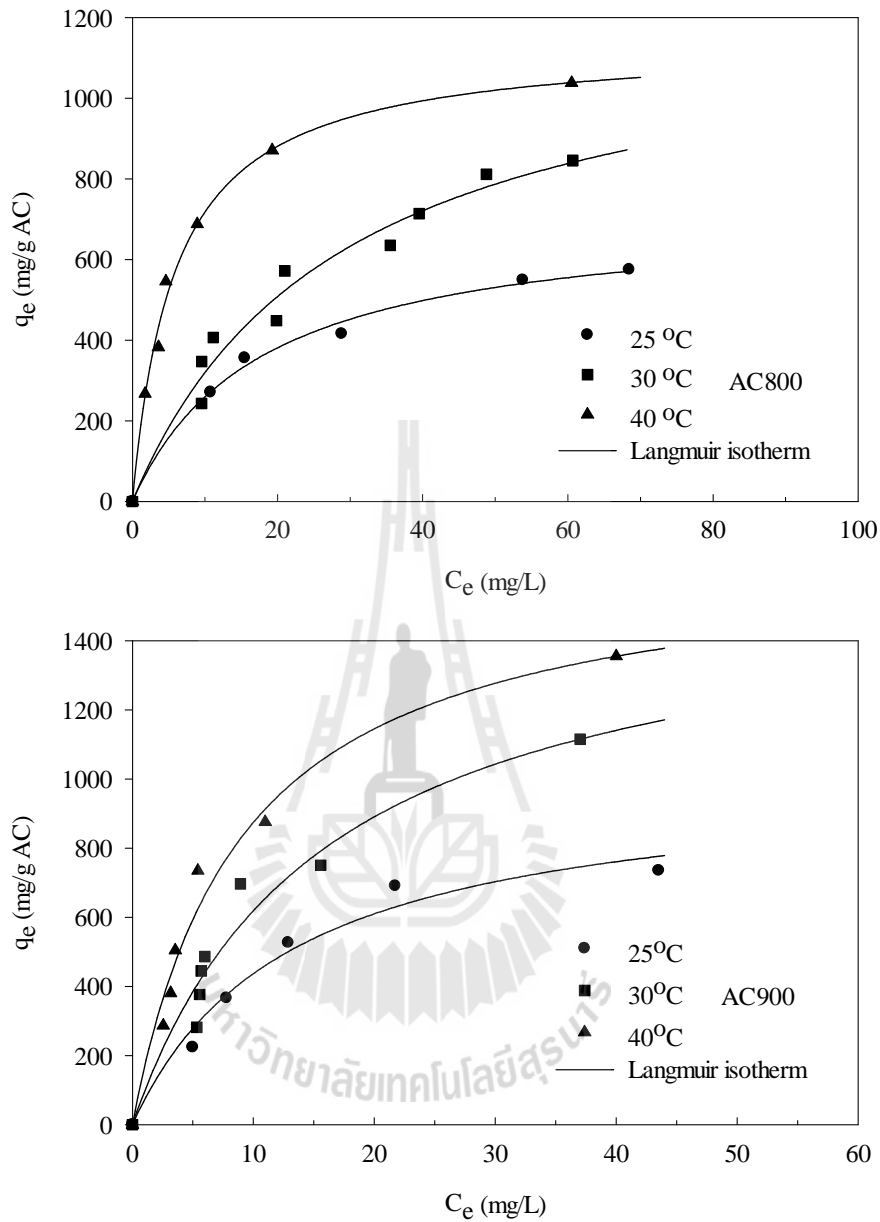
4.2.3 สมดุลการดูดซับ

ไอโซเทิร์มของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่เตรียมด้วยการกระตุ้นทางกายภาพให้มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกันนั้นสามารถดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการดูดซับสูงขึ้น จึงอาจเป็นไปได้ว่ากระบวนการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนบนถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสนี้เป็นกระบวนการดูดความร้อน (endothermic process) นอกจากนี้ขนาดโมเลกุลของสารละลายสีเชิงซ้อนมีขนาดใหญ่ เมื่ออุณหภูมิของการดูดซับสูงขึ้นส่งผลให้โมเลกุลของสารละลายสีเชิงซ้อนได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นและมีพลังงานมากพอที่จะทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ไปดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Hameed et al. (2007) ซึ่งได้ทดลองการดูดซับสี Acid green 25 บนถ่านกัมมันต์จากเถาป่าลัม พบว่าปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการดูดซับสูงขึ้น และกระบวนการดูดซับเป็นแบบดูดความร้อน นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ AC900 สามารถดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนได้ดีกว่า ถ่านกัมมันต์ AC800 เนื่องจากถ่านกัมมันต์ AC900 มีขนาดรูพรุนใหญ่ และมีปริมาตรรูพรุนขนาดกลางมากกว่า จึงทำให้โมเลกุลสีที่มีขนาดใหญ่สามารถแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับได้ง่าย และมีพื้นที่ผิวสูงจึงทำให้สามารถดูดซับสีได้มาก และจากการทดลองก่อนหน้าของกลุ่มวิจัย Tangsathitkulchai (2012) ซึ่งศึกษาการดูดซับ

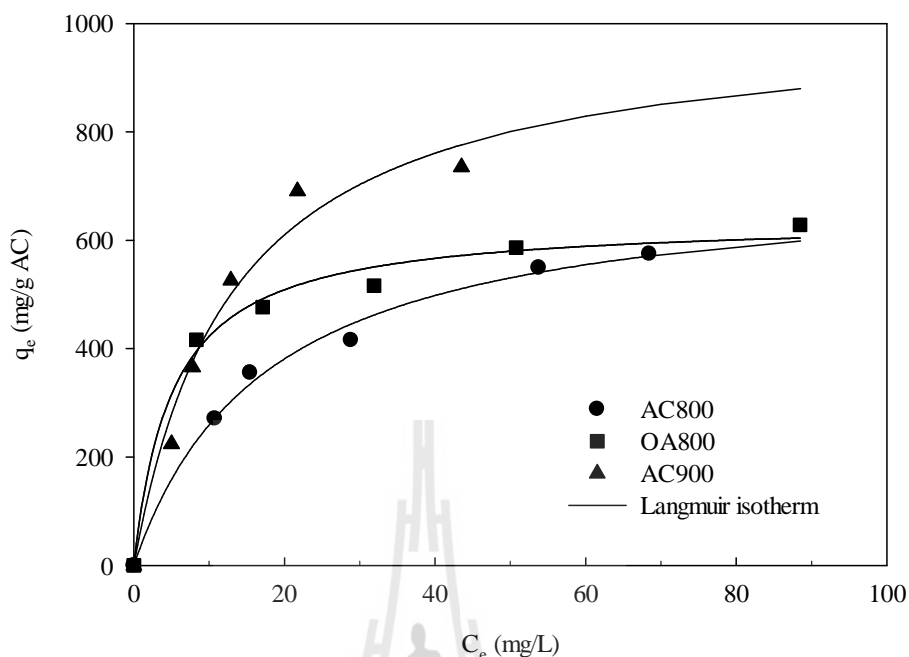
สารละลายสีเชิงซ้อนชนิดเดียวกันกับงานวิจัยนี้ด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว ได้อธิบายกลไกการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนนี้ว่าเกิดจากแรงดึงดูดระหว่าง π อิเล็กตรอนบนพื้นผิวคาร์บอน กับ π อิเล็กตรอนบนโมเลกุลของสารละลายสีเชิงซ้อน และในงานวิจัยนี้ก็สนับสนุนกลไกดังกล่าวมาข้างต้น

เมื่อเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง ดังรูปที่ 4.8 พบว่าถ่านกัมมันต์ AC900 ดูดซับได้มากที่สุด รองลงมา คือ ถ่านกัมมันต์ OA800 และถ่านกัมมันต์ AC800 น้อยที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูง และมีรูพรุนขนาดกลางจำนวนมาก กับถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กแต่ได้เพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว จะมีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวน้อย และมีรูพรุนขนาดเล็กสูง

จากตารางที่ 4.5 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่คำนวณได้จากสมการ Langmuir และ Freundlich พบว่าการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ทั้งสามสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Langmuir ได้เป็นอย่างดี และเมื่อพิจารณาค่า q_{mL} และค่า K_F พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการดูดซับสูงขึ้น ส่วนค่า K_L ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการดูดซับด้วย ซึ่งแสดงว่าเกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลสีและพื้นผิวที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง ส่วนค่า n_F บ่งบอกถึงความเบี่ยงเบนของไอโซเทิร์มจากความเป็นเส้นตรงซึ่งสะท้อนถึงความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวในแง่ของพลังงานการดูดซับ ซึ่งจากการพิจารณาค่าของ n_F ของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ไม่พบความสัมพันธ์โดยตรงระหว่างอุณหภูมิและค่า n_F โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.91 ถึง 3.24 ในขณะที่ค่า n_F ของถ่านกัมมันต์ OA800 มีค่าที่สูงกว่ามาก โดยมีค่าเท่ากับ 5.68 สำหรับค่า K_F ของสมการฟรอนด์ลิช และ q_{mL} ของสมการแลงมัวร์มีแนวโน้มเพิ่มตามอุณหภูมิ ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับผลของอุณหภูมิต่อปริมาณการดูดซับนั่นเอง



รูปที่ 4.7 ไอโซเทอรั่มของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีเชิงซ้อน เท่ากับ 220 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 4.8 ไอโซเทิร์มการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 mg/L ปริมาตร 25 mL และ อุณหภูมิ 25°C ของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง

ตารางที่ 4.5 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่คำนวณได้จากสมการ Langmuir และ Freundlich ของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 mg/L และปริมาตรสารละลาย 25 mL ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	สมการ Langmuir			สมการ Freundlich		
		q_{mL} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n_F	K_F	R^2
AC800	25	719	0.0564	0.9938	2.63	118	0.9943
	30	1240	0.0347	0.9708	1.91	102	0.9696
	40	1140	0.1699	0.9942	3.24	311	0.9506
AC900	25	1011	0.0761	0.9772	2.33	158	0.9378
	30	1586	0.0640	0.9560	1.95	180	0.9414
	40	1659	0.1113	0.9798	2.32	285	0.9527
OA800	25	639	0.1952	0.9903	5.68	287	0.9987

4.2.4 เทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับ

ตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส ได้แก่ พลังงานกระตุ้น การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH°) พลังงานอิสระกิบส์ (ΔG°) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) ซึ่งได้อธิบายไว้ในบทที่ 2 และแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.6 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH°) มีค่าเป็นบวก ดังนั้นการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสเป็นกระบวนการดูดความร้อน (Endothermic process) และค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) มีค่ามากกว่าศูนย์ สามารถอธิบายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงภายในระบบนั้น ทำให้ความไม่เป็นระเบียบของระบบสูงขึ้น ส่วนค่าพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG°) มีแนวโน้มติดลบมากขึ้นเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิของสารละลาย 25 ถึง 40 องศาเซลเซียส สามารถอธิบายได้ว่าระบบสามารถเกิดขึ้นเองได้

ตารางที่ 4.6 ค่าตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	A (g/mg-min)	E_a (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol-K)	ΔG° (kJ/mol)
AC800	25	1.40×10^4	55.5	105.3	0.38	-6.84
	30					-8.72
	40					-12.48
AC900	25	9.47×10^6	67.7	55.6	0.22	-9.67
	30					-10.76
	40					-12.95

4.2.5 การกำจัดอลูมิเนียมไอออนในสารละลายสีเชิงซ้อน

การศึกษาการกำจัดสีของน้ำเสียหลังการบำบัดน้ำเสียในสีของน้ำเสียที่ประกอบไปด้วยสีบราซิลิน (แสดงความยาวคลื่นสูงสุด 431 นาโนเมตร) สารประกอบสีเชิงซ้อน (แสดงความยาวคลื่นสูงสุด 509 นาโนเมตร) และอลูมิเนียมไอออนที่มาจากสารส้มที่ใช้เป็นสารช่วยในการติดสี โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาการกำจัดสารละลายสีเชิงซ้อนที่เหลืออยู่หลังการบำบัดน้ำเสีย รวมทั้งการกำจัดอลูมิเนียมควบคู่ไปด้วย โดยปริมาณอลูมิเนียมทั้งหมดจะเท่ากับอลูมิเนียมที่อยู่ในสารประกอบสีเชิงซ้อน และในรูปของอลูมิเนียมไอออนที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสีกับสารส้ม ซึ่งจะวิเคราะห์หาปริมาณอลูมิเนียมได้โดยใช้เครื่อง Inductively Couple Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) และในการทดลองนี้จะคำนวณไอโซเทิร์มของอลูมิเนียมที่อยู่ในสารประกอบสีเชิงซ้อน ไอโซเทิร์มของอลูมิเนียมไอออน และประสิทธิภาพในการกำจัดอลูมิเนียมไอออน โดยจะอภิปรายดังต่อไปนี้

จากรูปที่ 4.9 (ก) แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับอลูมิเนียมที่อยู่ในสารประกอบสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 ในสารละลายความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับอลูมิเนียมที่เหลืออยู่ในสารประกอบสีเชิงซ้อนอธิบายได้ดีด้วยสมการแลงมัวร์ โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์ถดถอย (R^2) มีค่าเท่ากับ 0.9565 ส่วนผลการคำนวณความสามารถในการดูดซับอลูมิเนียมจากสมการของ Langmuir จะได้ค่าปริมาณสูงสุดของอลูมิเนียมที่สามารถดูดซับแบบชั้นเดียวต่อปริมาณถ่านกัมมันต์ (q_{mL}) เท่ากับ 31.34 มิลลิกรัมต่อกรัม และค่าคงที่แลงมัวร์ (K_L) เท่ากับ 0.84 มิลลิกรัมต่อกรัม

ส่วนไอโซเทิร์มของการดูดซับอลูมิเนียมไอออนแสดงดังรูปที่ 4.9 (ข) พบว่าไอโซเทิร์มเป็นแบบเส้นตรง แสดงว่าการดูดซับเกิดกับระบบที่ความเข้มข้นของอลูมิเนียมไอออนในสารละลายมีค่าน้อย แสดงสมการไอโซเทิร์มได้ดังนี้

$$q_{e,Al^{3+}} = K_H C_{e,Al^{3+}} \quad (4.1)$$

โดยที่ ค่าคงที่ของ Henry (K_H) มีค่าเท่ากับ 0.74 ลิตรต่อมิลลิกรัม

จากการวิเคราะห์หาอลูมิเนียมที่เหลืออยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อน พบว่ามีปริมาณอลูมิเนียมไอออนอยู่ทั้งหมด 11.48 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อผ่านกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสอลูมิเนียมรวม (อลูมิเนียมที่อยู่ในสารประกอบสีเชิงซ้อนกับอยู่ในสารละลายที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสีกับสารส้ม) จะถูกกำจัดได้ประมาณร้อยละ 80 เมื่อใช้ถ่านกัมมันต์ประมาณ 6 กรัมต่อลิตร ดังรูปที่ 4.9 (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ในการดูดซับอลูมิเนียมกับปริมาณตัวดูดซับ นอกจากนี้ยังสามารถหาสมการความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์ในการดูดซับอลูมิเนียมกับปริมาณตัวดูดซับได้ดังสมการที่ (4.2) และ (4.3) ตามลำดับ

สมการสำหรับการกำจัดอลูมิเนียมทั้งหมด (Total Al)

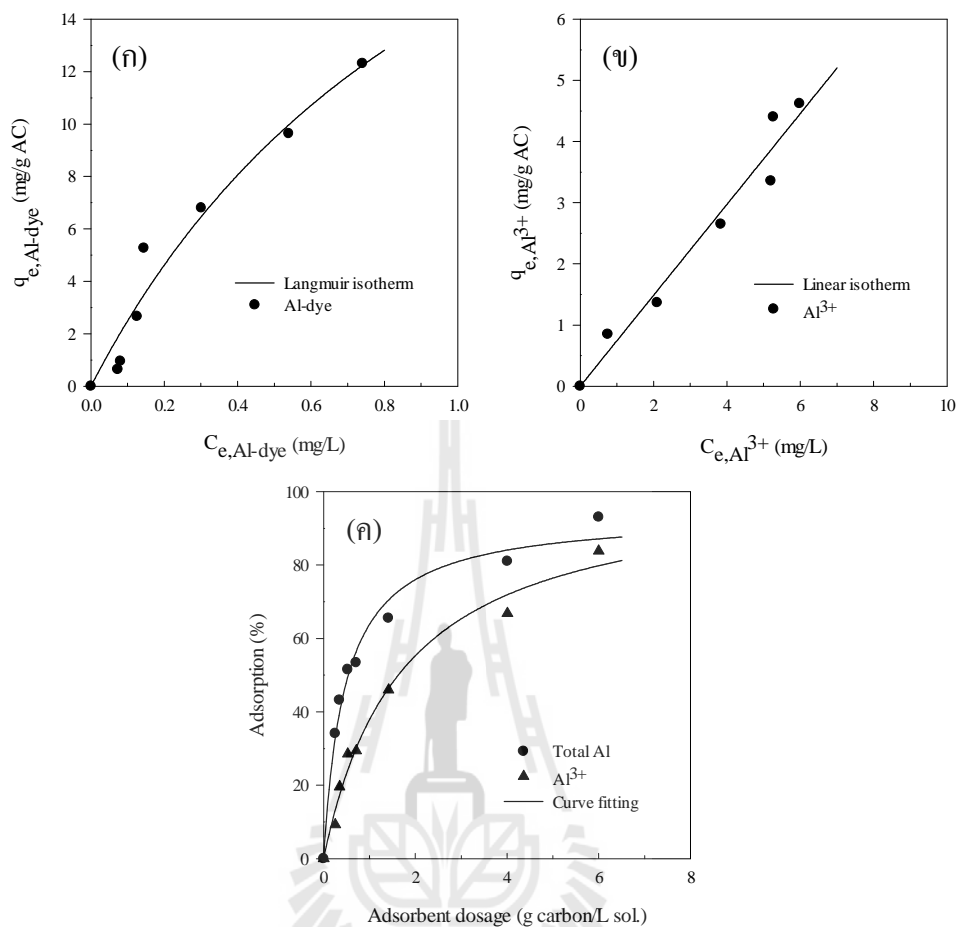
$$\eta_t = \frac{138W_c}{1+1.36W_c} \quad (4.2)$$

และสมการสำหรับการกำจัดอลูมิเนียมไอออน (Al^{3+})

$$\eta_i = \frac{57W_c}{1+0.55W_c} \quad (4.3)$$

โดยที่ η_t และ η_i คือเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดอลูมิเนียมทั้งหมดกับอลูมิเนียมไอออนที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อน และ W_c คือปริมาณถ่านกัมมันต์ (g/L)

ถ้ากำหนดให้ปริมาณอลูมิเนียมสูงสุดที่สามารถปล่อยทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมได้เท่ากับมาตรฐานทางสิ่งแวดล้อมของน้ำดื่ม ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร จะพบว่าปริมาณอลูมิเนียมสูงสุดที่ควรกำจัดได้คือ 98.26% ($=100(11.48-0.2)/11.48$) และจะต้องใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์ในการกำจัดอลูมิเนียมนี้ เท่ากับ 22.5 กรัมต่อลิตร (คำนวณจากสมการที่ 4.2)

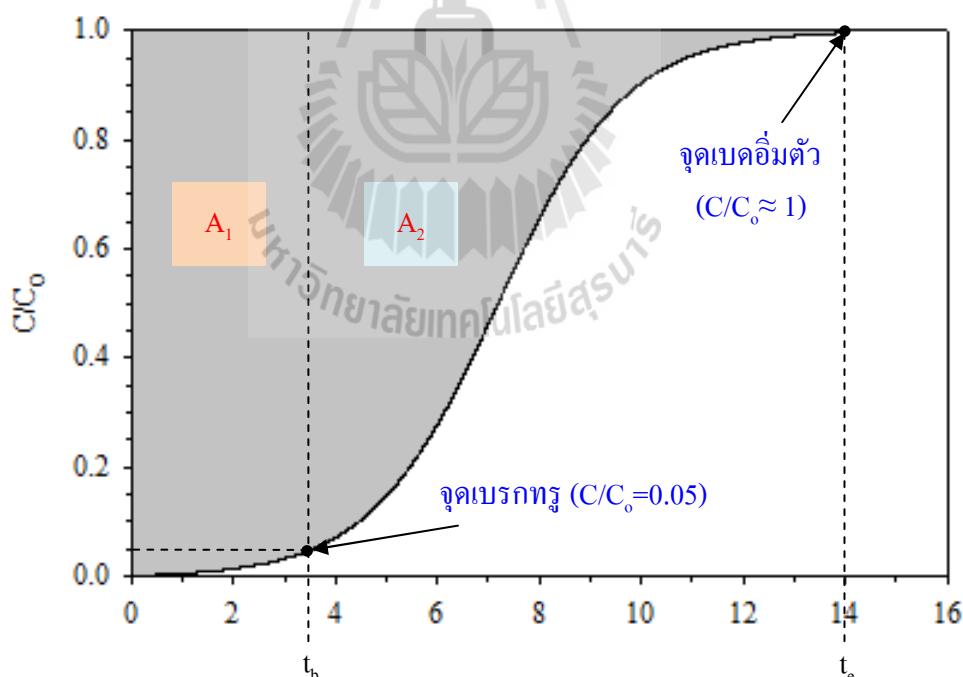


รูปที่ 4.9 ไอโซเทิร์มการดูดซับ (ก) อลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อน (ข) อลูมิเนียมไอออนที่เหลือน้อยในสารละลาย และ (ค) ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อเปอร์เซ็นต์ของการดูดซับ อลูมิเนียม ด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 ที่ความเข้มข้น 220 mg/L ปริมาตร 25 mL และ อุณหภูมิ 30°C

4.3 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบเบคหนึ่ง

ในการทดลองส่วนนี้จะศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับแบบเบคหนึ่งด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส โดยใช้สารละลายสีเชิงซ้อนความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร ไหลเข้าทางด้านล่างของหอดูดซับขนาดเล็กที่บรรจุตัวดูดซับอยู่ในคอลัมน์ การทดลองจะกระทำภายใต้ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) โดยมีพารามิเตอร์ที่สำคัญคือ อัตราการไหล (0.8-2 มิลลิตรต่อนาที หรือ 989-2472 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง) ความสูงเบค (7.5-12.5 เซนติเมตร) และชนิดของตัวดูดซับ จากผลการทดลองจะได้กราฟเบรกทรู (Breakthrough curve) และนำข้อมูลเบรกทรูมาทดสอบกับแบบจำลองของโทมัส (Thomas model)

สำหรับข้อมูลที่ได้จากกราฟเบรกทรู เช่น เวลาเบรกทรู (t_b) ปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรู (q_b) และปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบคอิ่มตัว (q_c) หรือที่ $C/C_0 \approx 1$ เป็นต้น สามารถพิจารณาได้จากตัวอย่างกราฟเบรกทรูในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ตัวอย่างกราฟเบรกทรู

จากตัวอย่างกราฟเบรกทรูสามารถสร้างสมการความสัมพันธ์ของเวลาและพื้นที่เหนือกราฟ ได้ดังนี้

1. การหาค่าปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรู

$$q_b = \left(\frac{QC_o}{1000 \times W_{AC}} \right) A_1 = \frac{QC_o}{1000 \times W_{AC}} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (4.4)$$

เมื่อ $A_1 =$ พื้นที่เหนือกราฟช่วงเวลา $0-t_b = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt$

สำหรับงานวิจัยนี้กำหนดให้เวลาเบรกทรูเป็นเวลาที่เริ่มตรวจพบความเข้มข้นของสีย้อมในระดับ 5% ของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมในสายป้อนเข้า ($C/C_o=0.05$) ดังนั้นจึงแทน $C=0.05C_o$ ลงในสมการที่ (4.4) จะได้ว่า

$$q_b = \frac{0.95}{1000} \left(\frac{QC_o t_b}{W_{AC}} \right) \quad (4.5)$$

2. การหาค่าปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบดอิมตัว (สภาวะที่ต้องทำการคืนสภาพให้กับเบด)

$$q_e = \left(\frac{QC_o}{1000 \times W_{AC}} \right) (A_1 + A_2) = \frac{QC_o}{1000 \times W_{AC}} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (4.6)$$

เมื่อ $A_1 + A_2 =$ พื้นที่เหนือกราฟช่วงเวลา $0-t_e = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt$

โดยที่ $Q =$ อัตราการไหลของสารละลาย (ml/min)

$C_o =$ ความเข้มข้นเริ่มต้นของของสารถูกดูดซับ (mg/L)

$C =$ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่ตำแหน่งทางออก ณ เวลาใดๆ (mg/L)

$t_b =$ เวลาที่จุดเบรกทรู (min)

$t_e =$ เวลาที่สภาวะเบดอิมตัว (min)

$W_{AC} =$ น้ำหนักของตัวดูดซับที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ (g)

4.3.1 กราฟเบรกทรู

ผลของอัตราการไหลและความสูงเบคหนึ่งต่อกราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 แสดงดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 พบว่ากราฟเบรกทรูมีลักษณะรูปร่างคล้ายตัวเอส “S” เนื่องจากไม่ได้มีการกำหนดค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากกระบวนการฟอกย้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงกำหนดจุดเบรกทรูให้เท่ากับ 5% ของสารละลายสี่ย้อมในสายป้อนเข้า ($C/C_0 = 0.05$) และพบว่าอัตราการไหลและความสูงเบคมีผลต่อเวลาเบรกทรู และปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรูดังรูปที่ 4.11(ก) และ 4.11(ข) ตามลำดับ โดยเวลาที่จุดเบรกทรูปรากฏช้าลงเมื่อความสูงเบคเพิ่มขึ้นแต่จะปรากฏเร็วขึ้นเมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น และปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรูมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อความสูงเบคเพิ่มขึ้น โดย Patal and Vashi (2012) กล่าวว่าประสิทธิภาพของการดูดซับขึ้นกับความสูงเบคและอัตราการไหล เมื่อความสูงเบคเพิ่มขึ้นปริมาณตัวดูดซับก็จะมากขึ้นทำให้มีพื้นที่ผิวและระยะเวลาในการสัมผัสของสารถูกดูดซับกับตัวดูดซับเพิ่มขึ้น แต่ถ้าอัตราการไหลเร็วจะทำให้ระยะเวลาในการสัมผัสของสารถูกดูดซับกับตัวดูดซับน้อยลง

เมื่อเปรียบเทียบกราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการไหล 1236 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง และความสูงเบค 10 เซนติเมตร ด้วยถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่างคือ AC800, AC900 และ OA800 แสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่าลักษณะของกราฟเบรกทรูมีรูปร่างคล้ายตัวเอส “S” และถ่านกัมมันต์ AC800 จะปรากฏเวลาที่จุดเบรกทรูเร็วที่สุดคือ 115 นาที รองลงมาคือถ่านกัมมันต์ OA800 ที่เวลาเบรกทรู 268 นาที และถ่านกัมมันต์ AC900 ที่เวลาเบรกทรู 356 นาที ตามลำดับ เมื่อพิจารณาจากเวลาเบรกทรู และปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรูของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง ดังรูปที่ 4.12 พบว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด โดยมีปริมาณการดูดซับที่เวลาเบรกทรู เท่ากับ 74.38 มิลลิกรัมต่อกรัม และมีปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบคอิ่มตัว เท่ากับ 158.46 มิลลิกรัมต่อกรัม เนื่องจากว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีพื้นที่ผิวสูง และมีปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและใหญ่เป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ AC800 และ OA800 จึงดูดซับสี่ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ดีกว่า ส่วนถ่านกัมมันต์ OA800 ซึ่งเป็นตัวดูดซับที่มีการปรับสภาพพื้นผิวเคมี ทำให้ถ่านกัมมันต์นี้มีประจุบนพื้นผิวจึงทำให้เกิดแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต (electrostatic forces) ระหว่างหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนตัวดูดซับกับประจุบวกบนโมเลกุลของสี่ย้อม จึงทำให้ดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ AC800 ที่ไม่ได้ปรับสภาพเคมีพื้นผิว ซึ่งผลของประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ 3 ตัวอย่างนี้สอดคล้องกับการดูดซับสารละลายสี่เชิงซ้อนด้วยระบบดูดซับแบบงวด

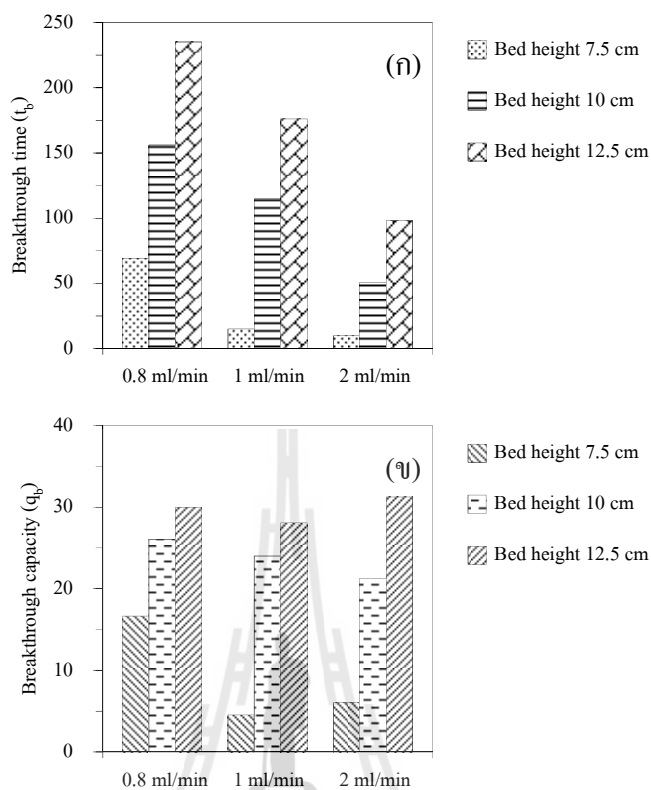
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าต่างๆ ของกราฟเบรกทรูสำหรับการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของความสูงเบดและอัตราการไหลของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 พบว่าที่ความสูงเบด 12.5 เซนติเมตร และอัตราการไหล 989 กิโลกรัมต่อตารางเมตรชั่วโมง จะมีเวลาที่จุดเบรกทรู (t_b) นานที่สุด เท่ากับ 235 นาที และมีปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบดอิ่มตัว (q_b) เท่ากับ 60.41 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีความสมเหตุสมผลเนื่องจากมีอัตราการไหลที่ต่ำสุดและความสูงเบดมากที่สุดจึงทำให้เห็นจุดเบรกทรูช้าที่สุด และที่ความสูงเบด 12.5 เซนติเมตร และอัตราการไหล 2472 กิโลกรัมต่อตารางเมตรชั่วโมง จะมีปริมาณการดูดซับที่สภาวะเบดอิ่มตัวมากที่สุด เท่ากับ 130.27 มิลลิกรัมต่อกรัม



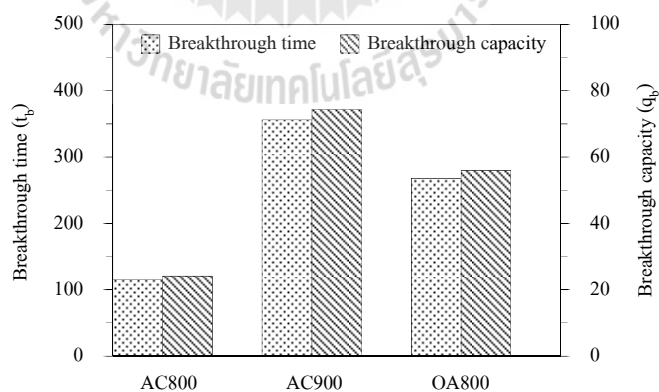
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าต่างๆ ของกราฟเบรกทรูสำหรับการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)

Sample	C_0 (mg/L)	Bead height (cm)	W_{AC} (g)	Flow rate (mL/min)	Flow rate (kg/h-m ²)	t_b (min)	Area under curve (min)	q_b (mg/g)	q_c (mg/g)
AC800	220	7.5	0.6912	0.8	989	69	275.41	16.69	70.13
	220	10	1.0025	0.8	989	156	396.89	26.02	69.68
	220	12.5	1.3102	0.8	989	235	449.74	29.99	60.41
	220	7.5	0.6907	1	1236	15	165.00	4.54	52.56
	220	10	1.0005	1	1236	115	256.14	24.02	56.32
	220	12.5	1.3104	1	1236	176	384.78	28.07	64.60
	220	7.5	0.6907	2	2472	10	111.07	6.05	70.75
	220	10	1.0007	2	2472	51	167.47	21.30	73.64
	220	12.5	1.3108	2	2472	98	388.09	31.25	130.27
AC900	220	10	1.0003	1	1236	356	720.49	74.38	158.46
OA800	220	10	1.0002	1	1236	268	587.19	56.00	129.16

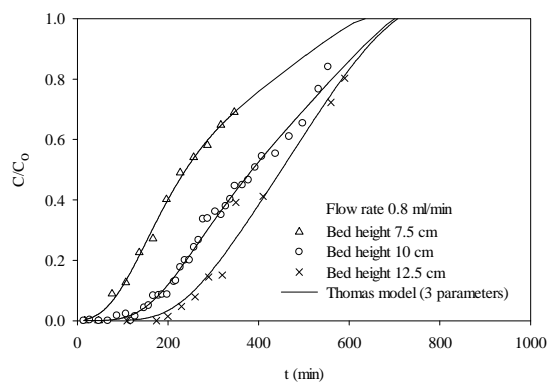
หมายเหตุ: เวลาเบรกทรู (t_b) เป็นเวลาที่เริ่มตรวจพบความเข้มข้นของสีข้อมในระดับ 5% ของความเข้มข้นของสารละลายสีข้อมในสารป้อนเข้า ($C/C_0=0.05$)



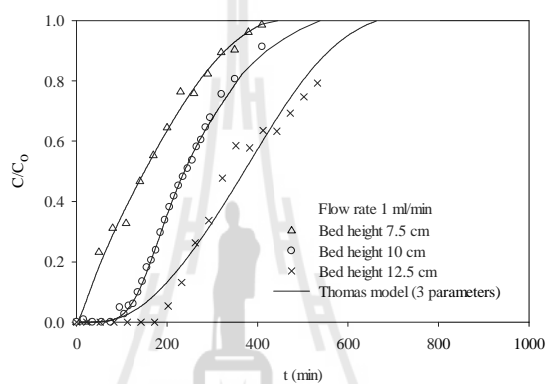
รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการไหลและความสูงเบดต่อเวลาเบรกทรู (ก) และผลของอัตราการไหลและความสูงเบดต่อปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรู (ข)



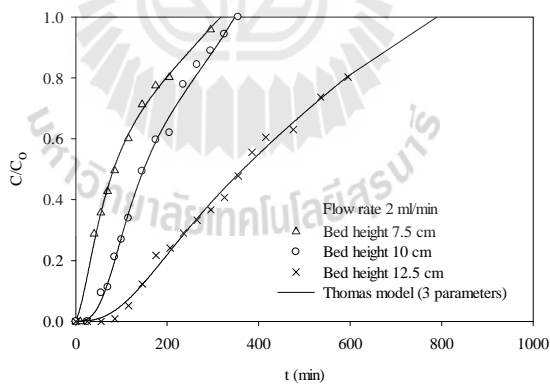
รูปที่ 4.12 ผลของเวลาเบรกทรูและปริมาณการดูดซับที่จุดเบรกทรูของถ่านกัมมันต์ทั้ง 3 ตัวอย่าง ที่ความเข้มข้น 220 mg/l อัตราการไหล 1236 kg/m²-h และความสูงเบด 10 cm



(ก)

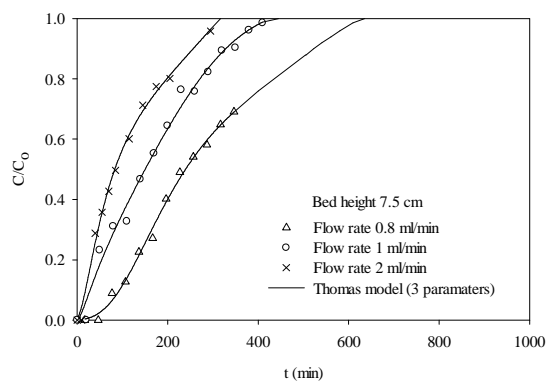


(ข)

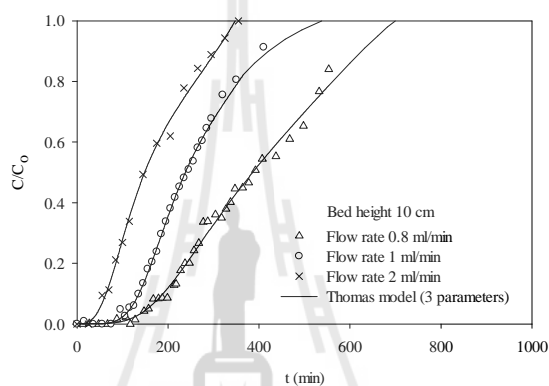


(ค)

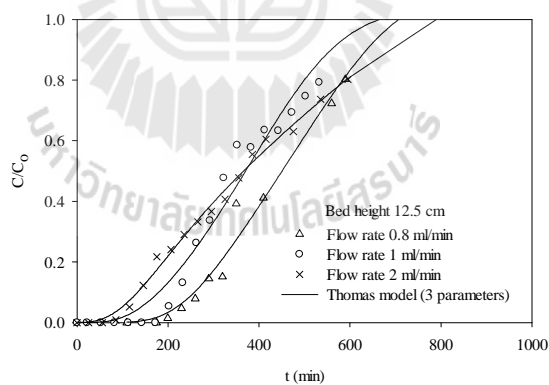
รูปที่ 4.13 ผลของความสูงเบตตึงต่อกราฟเบรคทรูที่อัตราการไหลของสารละลายค่าต่างๆ (ก) 0.8 ml/min (ข) 1 ml/min และ (ค) 2 ml/min ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และ อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)



(ก)

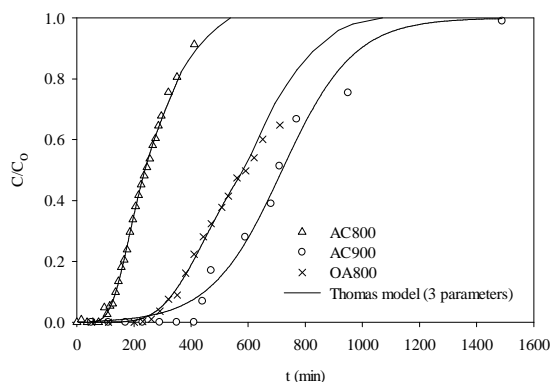


(ข)



(ค)

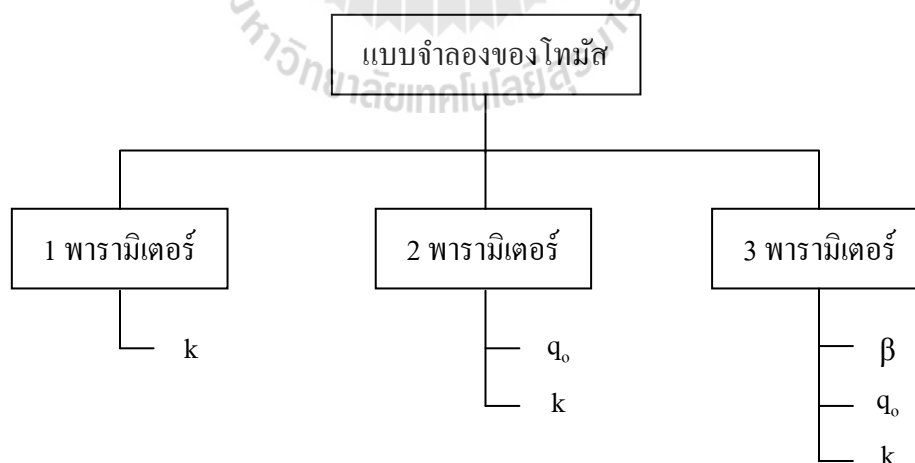
รูปที่ 4.14 ผลของอัตราการไหลของสารละลายเชิงซ้อนต่อกราฟเบรกทรูที่ความสูงเบดค่าต่างๆ (ก) 7.5 cm (ข) 10 cm และ (ค) 12.5 cm ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และ อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.15 ผลของชนิดถ่านกัมมันต์ต่อลักษณะของกราฟเบรกทรู ที่อัตราการไหล 1 ml/min และ ความสูงเบด 7.5 cm ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส)

4.3.2 แบบจำลองสำหรับกราฟเบรกทรู

การศึกษานี้ได้ทำการทดลองหากราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบเบดนิ่งด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส และทำนายกราฟเบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัส (Thomas model) ซึ่งได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 โดยแบบจำลองของโทมัสประกอบด้วยพารามิเตอร์ 3 ค่า คือ q_0 , β และ k และแบ่งการทดสอบออกเป็น 3 รูปแบบ ดังแผนการดำเนินงานดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แผนผังการทดสอบกราฟเบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัส แสดงการกำหนดตัวแปรที่ใช้ทำ regression analysis

โดยสมการของแบบจำลองโทมัส มีรูปแบบดังนี้

$$\frac{C}{C_o} = \frac{J(\beta\xi, \tau)}{J(\beta\xi, \tau) + [1 - J(\xi, \beta\tau)] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \quad (4.7)$$

โดยที่

$$J(\beta\xi, \tau) \cong \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\beta\xi} - \sqrt{\tau}) \right] + \frac{\exp\left[-(\sqrt{\beta\xi} - \sqrt{\tau})^2\right]}{2\pi^{1/2} \left[(\beta\xi\tau)^{1/4} + \tau^{1/2} \right]}$$

$$J(\xi, \beta\tau) \cong \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\xi} - \sqrt{\beta\tau}) \right] + \frac{\exp\left[-(\sqrt{\xi} - \sqrt{\beta\tau})^2\right]}{2\pi^{1/2} \left[(\beta\xi\tau)^{1/4} + (\beta\tau)^{1/2} \right]}$$

$$\beta = \text{แฟกเตอร์สมดุล} = \frac{1}{(1 + bC_o)}$$

$$\tau = kC_o \left[t - \frac{z}{u} \right]$$

$$\xi = \frac{kq_o z}{u} \left[\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right]$$

$$q_o = \frac{q^* b C_o}{1 + b C_o}$$

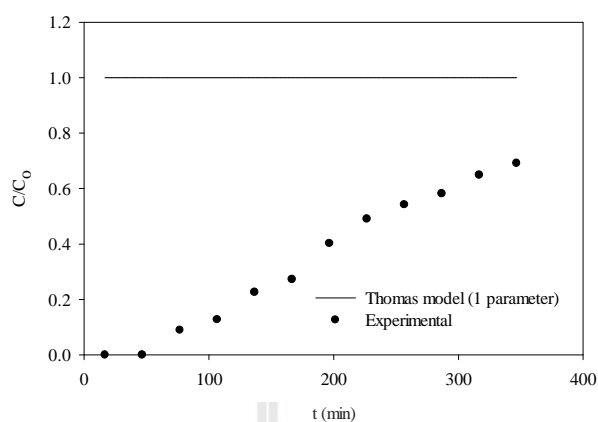
เมื่อ	$k =$ ค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับ (cm^2/s)
	$C_o =$ ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/L)
	$z =$ ความยาวเบด (m)
	$u =$ ความเร็วของไหลภายในช่องว่างเบด (m/s)
	$t =$ เวลา (s)
	$\varepsilon_b =$ ค่าความพรุนของเบด
	$q^* =$ ปริมาณการดูดซับสูงสุดแบบชั้นเดียว (mg/g)
	$b =$ ค่าคงที่ของสมการแลงมัวร์ (L/mg)

ตารางที่ 4.8 ค่าพารามิเตอร์ที่ต้องใช้สำหรับการคำนวณในการทดสอบทั้ง 3 รูปแบบ

parameters	AC800	AC900	OA800
ความหนาแน่นของตัวดูดซับ, ρ_p (g/cm^3)	1.4621	0.6787	1.4301
ช่องว่างของเบด, ε_b	0.86	0.70	0.86
อัตราการไหล, u (m/s)	0.0037	0.0046	0.0092
ความเข้มข้นเริ่มต้น, C_o (mg/l)	220	220	220
ความสูงเบด, z (m)	0.075, 0.1, 0.125	0.075, 0.1, 0.125	0.075, 0.1, 0.125
รัศมีของคอลัมน์, r (m)	0.00393	0.00393	0.00393
q^* (monolayer adsorption from Langmuir at 30°C)	1240.4	1586.1	-
b (Langmuir const. at 30°C)	0.0347	0.064	-
$q_{o,theory}$ (mg/g)	1096.74	1480.92	-
β_{theory}	0.12	0.066	-

หมายเหตุ: ค่า $q_{o,theory}$ และ β_{theory} คำนวณได้จากสมการ (2.38) และ (2.41) ในบทที่ 2

ความหนาแน่นของตัวดูดซับ หรือความหนาแน่นจริง เป็นความหนาแน่นของตัวดูดซับที่สามารถหาค่าได้จริงๆ จากอัตราส่วนของมวลต่อปริมาตรของสาร โดยได้จากการทดลอง



รูปที่ 4.17 กราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการไหล 0.8 มิลลิลิตรต่อนาที และความสูงเบด 7.5 เซนติเมตร ด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 เปรียบเทียบกับกราฟเบรกทรูที่ได้จากแบบจำลองโทมัสแบบ 1 ตัวแปร

ผลการคำนวณกราฟเบรกทรูด้วยแบบจำลองของโทมัสเปรียบเทียบกับผลการทดลอง พบว่าแบบจำลองของโทมัสแบบ 1 พารามิเตอร์ ไม่สามารถอธิบายกราฟเบรกทรูได้ดังรูปที่ 4.17 เบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการไหลสายป้อน 989 กิโลกรัมต่อตารางเมตรชั่วโมง และความสูงเบด 7.5 เซนติเมตร ดังนั้นจึงมีการปรับแบบจำลองให้ใช้ 2 พารามิเตอร์ และ 3 พารามิเตอร์ โดยผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่าเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ถดถอยของแบบจำลองของโทมัสแบบ 3 พารามิเตอร์มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าแบบจำลองของโทมัสแบบ 2 พารามิเตอร์ ดังนั้นกราฟเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีข้อมในระบบเนคนี้สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของโทมัสแบบ 3 พารามิเตอร์ และพบว่าไม่มีความสัมพันธ์อย่างชัดเจนระหว่างค่าของความสูงเบดและอัตราการไหลต่อค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของสมการได้ และจากงานวิจัยของ Mustafa and Ebrahim (2010) พบว่าแบบจำลองของโทมัสอธิบายผลการทดลองได้ไม่ดีในช่วงการดูดซับก่อน 400 วินาที หรือช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ เนื่องจากในสมมติฐานของแบบจำลองไม่มีการพิจารณาการกระจายตัวตามแนวแกนของเบด (Axial dispersion) ซึ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญสำหรับการทดลองที่มีอัตราการ

ไหลต่ำและการดูดซับที่เกิดขึ้นเร็ว โดยการที่มีอัตราการไหลต่ำมากๆ จะทำให้อัตราการแพร่ของความเข้มข้นเกิดขึ้นตามแนวตามแนวยาวของเบดจึงส่งผลให้เกิด Axial dispersion ขึ้นนั่นเอง



ตารางที่ 4.9 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่คำนวณได้จากแบบจำลองของโทมัส

Sample	Bed height (cm)	Flow rate (mL/min)	2 parameters model			3 parameters model			
			k (cm ² /s)	q ₀ (mg/g)	R ²	k (cm ² /s)	q ₀ (mg/g)	β	R ²
AC800	7.5	0.8	9.46x10 ⁻⁵	4.65x10 ⁵	0.9704	4.97x10 ⁻⁵	1.34x10 ⁶	1.30	0.9956
	10	0.8	8.07x10 ⁻⁵	5.18x10 ⁵	0.9721	1.62x10 ⁻⁴	7.41x10 ⁵	0.91	0.9918
	12.5	0.8	9.39x10 ⁻⁵	4.58x10 ⁵	0.9773	2.51x10 ⁻⁴	5.65x10 ⁵	0.85	0.9841
	7.5	1	1.06x10 ⁻⁴	3.89x10 ⁵	0.9811	1.24x10 ⁻⁴	5.36x10 ⁵	0.64	0.9886
	10	1	1.46x10 ⁻⁴	3.97x10 ⁵	0.9874	2.67x10 ⁻⁴	6.77x10 ⁵	1.06	0.9981
	12.5	1	9.44x10 ⁻⁵	4.80x10 ⁵	0.9464	1.94x10 ⁻⁴	5.79x10 ⁵	0.74	0.9890
	7.5	2	1.34x10 ⁻⁴	5.15x10 ⁵	0.9594	7.00x10 ⁻⁵	1.39x10 ⁶	1.13	0.9942
	10	2	1.48x10 ⁻⁴	5.57x10 ⁵	0.9866	1.67x10 ⁻⁴	1.09x10 ⁶	1.07	0.9955
	12.5	2	6.33x10 ⁻⁵	1.05x10 ⁶	0.9729	9.40x10 ⁻⁵	1.56x10 ⁶	0.85	0.9934
AC900	10	1	6.74x10 ⁻⁵	4.25x10 ⁵	0.9794	8.07x10 ⁻⁵	4.38x10 ⁵	0.24	0.9795
OA800	10	1	-	-	-	7.54x10 ⁻⁵	1.55 x10 ⁶	1.03	0.9975

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการกำจัดสารละลายสีย้อมธรรมชาติของแก่นฝางจากกระบวนการน้ำทิ้งของการย้อมเส้นไหม โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสเป็นตัวดูดซับ โดยเริ่มจากการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกัน ประกอบด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 โดยถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 เตรียมด้วยวิธีการสุญญากาศด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และถ่านกัมมันต์ OA800 เตรียมโดยการนำถ่านกัมมันต์ AC800 มาเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวด้วยการออกซิเดชันด้วยอากาศ แล้วจึงนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปดูดซับมลพิษในสารละลายสีย้อมจากแก่นฝางภายหลังการย้อมผ้าไหม ซึ่งในสารละลายสีย้อมประกอบด้วยไอออนสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^+$ ไอออนอลูมิเนียม (Al^{3+}) และโมเลกุลสีบราซิลีน (Brazilein) โดยทำการศึกษาทั้งในระบบดูดซับแบบงวด (batch adsorption) และระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (fixed-bed adsorption) และสามารถสรุปผลการศึกษาดังต่อไปนี้

5.1.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส

1. ถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 738, 921 และ 833 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.39, 0.53 และ 0.45 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 21.2, 23 และ 21.7 อังสตรอม ตามลำดับ และมีสัดส่วนของปริมาตรรูพรุนขนาดกลางร้อยละ 31, 43 และ 34 เทียบกับปริมาตรรูพรุนรวม ตามลำดับ
2. ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมด้วยวิธีการสุญญากาศสำหรับตัวอย่าง AC800 และ AC900 ให้สมบัติความพรุนที่แตกต่างกัน ส่วนการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ AC800 ด้วยการออกซิเดชันด้วยอากาศ (ตัวอย่าง OA800) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างรูพรุนและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย
3. ปริมาณหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน (คาร์บอกซิล แล็กโทน และฟีนอล) บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ มีค่าเรียงจากมากไปน้อย ดังนี้ OA800 > AC900 > AC800

5.1.2 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับบวค

1. การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับทำให้ความสามารถในการดูดซับสียอมเพิ่มขึ้น และเข้าสู่สมดุลเมื่อใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์มากกว่า 0.025 กรัม
2. การเพิ่มอุณหภูมิของการดูดซับในช่วง 25 ถึง 40 องศาเซลเซียส ทำให้ปริมาณการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งว่าปฏิกิริยาการดูดซับของสียอมชนิดนี้เป็นแบบดูดความร้อน
3. สมดุลของการดูดซับของสีเชิงซ้อนจากสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสอธิบายได้ดีด้วยสมการไอโซเทิร์มของแลงมัวร์
4. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับพบว่าจลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นแบบอันดับสองเทียม โดยถ่านกัมมันต์ AC800 มีค่าคงที่ของจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมอยู่ในช่วง 3.1×10^{-6} ถึง 8.33×10^{-6} กรัมต่อมิลลิกรัมต่อนาที และถ่านกัมมันต์ AC900 มีค่าอยู่ในช่วง 1.53×10^{-5} ถึง 5.24×10^{-5} กรัมต่อมิลลิกรัมต่อนาที แสดงว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีอัตราการดูดซับสียอมที่เร็วกว่า AC800 เนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่า และปริมาตรรูพรุนมากกว่า
5. สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารละลายสีเชิงซ้อนภายในรูพรุนของตัวดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยถ่านกัมมันต์ AC800 มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพิ่มขึ้นในช่วง 5.88×10^{-9} ถึง 1.2×10^{-8} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที และถ่านกัมมันต์ AC900 มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพิ่มขึ้นในช่วง 2×10^{-8} ถึง 4.81×10^{-8} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ซึ่งสนับสนุนผลของจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ
6. ถ่านกัมมันต์ AC900 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด โดยมีค่าปริมาณการดูดซับสูงสุดที่อุณหภูมิ 25 30 และ 40 องศาเซลเซียส เท่ากับ 1011 1586 และ 1659 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ
7. การศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อน พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่าเป็นบวก การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่ามากกว่าศูนย์ และพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเป็นลบ แสดงว่าระบบดูดซับนี้เป็นแบบดูดความร้อน และสามารถเกิดขึ้นได้เอง
8. การกำจัดอลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสียอมธรรมชาติของแก่นฝางจากกระบวนการน้ำทิ้งของการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส พบว่าสามารถกำจัดอลูมิเนียมทั้งหมดได้ประมาณร้อยละ 80 ของปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนอลูมิเนียม ซึ่งมีค่าเท่ากับ 11.48 มิลลิกรัมต่อลิตร

5.1.3 การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูดซับเบดนิ่ง

1. ความสูงของเบดนิ่งและอัตราการไหลของสายป้อนมีผลต่อเวลาเบรกทฤษฎี โดยเวลาเบรกทฤษฎีจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสูงของเบดนิ่งเพิ่มขึ้น และอัตราการไหลของสายป้อนลดลง โดยที่เวลาเบรกทฤษฎีเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพการดูดซับของเบด

2. ผลของความสูงเบด และอัตราการไหลของการดูดซับสารละลายสีย้อมด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 พบว่าที่ความสูงเบด 12.5 เซนติเมตร และอัตราการไหล 989 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง จะมีเวลาเบรกทฤษฎีนานสุด เท่ากับ 235 นาที

3. สภาพที่ทำให้ค่าปริมาณการดูดซับสารละลายสีย้อมที่จุดเบรกทฤษฎีมากที่สุดของถ่านกัมมันต์ AC800 คือ ที่ความสูงเบด 12.5 เซนติเมตร และอัตราการไหล 2472 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 31.2 มิลลิกรัมต่อกรัม

4. การดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความเข้มข้น 220 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราการไหล 1236 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง และความสูงเบด 10 เซนติเมตร พบว่าถ่านกัมมันต์ AC900 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด โดยมีเวลาเบรกทฤษฎี เท่ากับ 356 นาที ปริมาณการดูดซับที่เวลาเบรกทฤษฎี เท่ากับ 74.4 มิลลิกรัมต่อกรัม และปริมาณการดูดซับสูงสุดที่สถานะสมดุล เท่ากับ 158 มิลลิกรัมต่อกรัม

5. กราฟเบรกทฤษฎีของการดูดซับสีเชิงซ้อนจากสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสนี้ สามารถอธิบายได้ดีด้วยแบบจำลองของโทมัสแบบ 3 พารามิเตอร์ แต่พบว่าไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงระหว่างค่าความสูงเบดและอัตราการไหล กับค่าพารามิเตอร์ของ k , q_0 และ β ของสมการ

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

1. ควรศึกษาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ต่อกลไกการดูดซับโมเลกุลสีไอออนบวก $[Al-(Brazilein)_2]^+$ จากสารละลายที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมเพิ่มเติม

2. เพิ่มการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ของระบบดูดซับเบดนิ่งให้ครอบคลุมมากขึ้น เช่น ผลของอุณหภูมิการดูดซับ ผลของสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ และผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสี เป็นต้น

3. ทดสอบแบบจำลองต่างๆ เพื่อทำนายพลศาสตร์การดูดซับในระบบดูดซับเบดนิ่ง เช่น ผลของการกระจายตัวตามแนวแกน (axial dispersion) ผลของความต้านทานมวล เป็นต้น

4. ควรศึกษาการดูดซับสีย้อมประเภทอื่นๆ เพิ่มเติม เพื่อให้ได้ข้อมูลของการกำจัดสีที่หลากหลายมากขึ้น

รายการอ้างอิง

- ณัฐยา พูนสุวรรณ. (2545). การเตรียมและวัดสมบัติถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์และชานอ้อย โดยวิธีกระตุ้นทางเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- บุญชัย ตรีคุณมหัสย์. (2537). การผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลาตาลโตนดในฟลูอิ ไคซ์เบด. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสติย์กุลชัย. 2554. กระบวนการดูดซับสาร. นครราชสีมา: สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- Ahmad, A.A., and Hameed, B.H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3): 298-303.
- Ahmad, M.A., and Alrozi, R. (2011). Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 171: 510-516.
- Akar, T., Ozcan, A. S., Tunali, S., and Ozcan, A. (2008). Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource Technology*, 99(8): 3057-3065.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., and Nejmeddine, A. (2005). Electro-Coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(4): 461-470.
- Bansal. R.C., Donnet, J.B., and Stoeckli, H.F. (1988). **Active Carbon**. New York: Marcel Dekker.
- Bansal R.C., and Goyal, M. (1988). **Activated Carbon Adsorption**. New York: Broken Sound Parkway.

- Becaria, A., Lahiri, D.K., Bondy, S.C., Chen, D., Hamadeh, A., Li, H., Taylor, R., and Campbell, A. (2006). Aluminium and copper in drinking water enhance inflammatory or oxidative events specifically in the brain, **Journal of Neuroimmunol**, 176:16-23.
- Beveridge, G.S.G. (1962). **A surface of interphase reaction and exchange in fixed and moving beds**, June, Department of Chemical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, MN.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon-blacks and other carbons. **Carbon**, 32(5): 759-769.
- Boudrahem, F., Soualah, A., and Aissani-Benissad, F. (2011). Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. **Journal of Chemical Engineering Data**, 56(5): 1946-1955.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60: 309-319.
- Chang, C.F., Chang, C.Y., and Tsai, W.T. (2000). Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam. **Journal of Colloid and Interface Science**, 232(1): 45-49.
- Ciardelli, G., Corsi, L., and Marcucci, M. (2001) Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. **Resources, Conservation and Recycling**, 31(2): 189-197.
- Cooney, D.O. (1999). **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Daud, W.M.A.W., and Ali, W.S.W. (2004). Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. **Bioresource Technology**, 93(1): 63-69.
- Dawood, S., and Sen, T.K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, 46(6): 1933-1946.
- Demiral, H., Demiral, I., Karabacakoglu, B., and Tımsek, F. (2011). Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, 89(2): 206-213.

- Do, D. D. (1998). Analysis of adsorption kinetics in a single homogeneous particle. In: D. D. Do, Ed., **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**, Imperial College Press: 521-545.
- Doğan, M., Karaoğlu, M.H., and Alkan, M. (2009). Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, **Journal of Hazardous Materials**, 165: 1142-1151.
- Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., and Pereira, M.F.R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon with different surface chemistries. **Water Research**, 38:2043-2052.
- Freundlich, H. (1906). Adsorption solution, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 57: 384-470.
- Gravthier, E., Fortier, I., Courchesne, F., Pepin, P., Mortimer, J., and Gauvreau, (2000). Aluminium forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. **Environment Research Science**, Sec.A 84:234-246.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, 76(2): 183-191.
- Ho, Y.S., and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34(5): 451-465.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., and Aziz, N. (2007). Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, 133: 195-203.
- Jia, Y.F., and Thomas, K.M. (2000). Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon. **Langmuir**, 16: 1114-1122.
- Junpirom, S., Tangsathitkulchai, C., and Tangsathitkulchai, M. (2006). Activated carbon from longan seed: its activation model and adsorption of water vapor and benzene. **Ph.D. Thesis, Suranaree University of Technology**.
- Khataee, A. R., Vafaei, F., and Jannatkah, M. (2013). Biosorption of three textile dyes from contaminated water by Filamentous Green Algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 83: 33-40.
- Kumari, K., and Abraham, T. E. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. **Bioresource Technology**, 98(9): 1704-1710.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., and Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell:

- Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, 261(1-2): 52-60.
- Kumar, S., Gunasekar, V., and Ponnusami, V. (2013). Removal of methylene blue from aqueous effluent using fixed bed of groundnut shell powder. **Journal of Chemistry**.
- Langmuir, I. (1918). Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. **Journal of American Chemical Society**, 40(9): 1361-1403.
- Li, K., Zhenga, Z., Huanga, X., Zhaoa, G., Fenga, J., and Zhanga, J. (2009). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre. **Journal of Hazardous Materials**, 166: 213-220.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M. and Lan, C. (2011). Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, 268(1-3): 117-125.
- Malpass, G. R. P., Miwa D. W., Machado, S. A. S., and Motheo, A. J. (2008). Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, 156(1-3): 170-177.
- Meng, F.W. (2005). Study on a mathematical model in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. **Master Thesis, Nanjing University, China**.
- Mustafa, Y.A., and Ebrahim, S.E. (2010). Utilization of Thomas model to predict the breakthrough curves for adsorption and ion exchange. *Journal of Engineering*, 16(4): 6201-6223.
- Ngernyen, Y. (2007). Wood-based activated carbon: Preparation, surface modification, and adsorption study. **Ph.D. Thesis, Suranaree University of Technology**.
- Ngernyen, Y., Tangsathitkulchai, C., and Tangsathitkulchai, M., (2009). Surface modification and adsorption of eucalyptus wood-based activated carbon: Effect of oxidation treatment. carbon porous structure and activation method. **Journal of Chemical Engineering Korean**, 26(5): 111.
- Patel, H., and Vashi R.T. (2012). Fixed bed column adsorption of Acid yellow 17 dye onto Tamarind seed powder. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(1): 180-185.
- Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., and Figueiredo, J.L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbon: influence of surface chemical groups. **Carbon**, 41:811-821.

- Perry, R.H., and Green, D.W. (2007). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill.
- Purewaterlab. **Mass Transfer Zone** [On-line]. Available: http://purewaterlab.org/pwl_net/labs/D2_Process_Units/D2L4_Activated_Carbon/Mass_Transfer_Zone.html
- Renugadevi, N., Sharfunisha, M., and Lalitha, P. (2011). Adsorption of Malachite green using a low-cost activated carbon prepared from cassia fistula. **Indian Journal of Environmental Protection**, 31(7): 569-575.
- Ruthven, D.M. (1984). **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. United States of America: John Wiley and Sons, Inc.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M. (2008). Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon e study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering Process**. 47: 1275-1286.
- Sun, K., and Jiang, J.C. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. **Biomass Bioenergy**, 34(4): 539-544.
- Sun, Y., and Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. **Bioresource Technology**, 83(1): 1-11.
- Tangsathitkulchai M., Tangsathitkulchai C., Wongsooksin K., and Chuyingsakuntip, S. (2012). Removal of residual aluminium-dye complex and aluminium ion from spent natural-dye solution using activated carbons. **Engineering Journal**, 16(5): 29-44.
- Tourkow, K., Siemieniowska, T., Czeckowski, F., and Gankowska, A. (1977) **Fuel**. 56: 121.
- Vadivelan, V., and Kumar, K.V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, 286: 90-100.
- Valix, M., Cheung, W.H., and McKay, G. (2004). Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, 56: 493-501.
- Verissimo, M.I.S., and Gomes, M.T.S.R. (2008). The quality of our drinking water: Aluminium determination with an acoustic wave sensor. **Analytica Chimica Acta**, 617:162-166.
- Verma, V.K., and Mishra, A.K. (2010). Kinetic and isotherm modeling of adsorption of dyes onto rice husk carbon. **Global NEST Journal**, 12(2): 190-196.

- Walton, J.R. (2006). Aluminium in hippocampal neurons from humans with Alzheimer's disease, **Neurological Toxicology**, 27:385-394.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li Y., and Zhang, C. (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, 254: 68-74.
- Wang, S., Zhua, Z.H., Coomes, A., Haghseresht F., and Lu, G.Q. (2005). The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, 284: 440-446.
- Wenzhong, S., Zhijie, L., and Yihong, L., (2008). Surface chemical functional group modification of porous carbon. **Chemical Engineering**. 1: 27-40.
- Wongsooksin, K. (2008). Adsorption of homoisoflavonoid and extracted dye from heartwood of *Ceasalpinia sappan* Linn. on silk fibers and treatment of dye effluent by activated carbons. **Ph.D. Thesis, Suranaree University of Technology**.
- Wongsooksin, K., Rattanaphani, S., Tangsathitkulchai, M., Rattanaphani, V., and Bremner, J. (2008). Study of an Al(III) complex with the plant dye brazilein from *Ceasalpinia sappan* Linn. **Suranaree Journal of Science and Technology**, 15(2): 159-165.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., and Juang, R.S. (2005). Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. **Separation and Purification Technology**, 47: 10-19.
- Yang, T., and Lua, A.C. (2003). Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 267(2): 408-417.



ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์

สมบัติของถ่านกัมมันต์

ไม้ยูคาลิปตัสถูกนำมาเตรียมเป็นถ่านกัมมันต์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่
เหลือจากการย้อมผ้าไหม ประกอบด้วย

1. ถ่านกัมมันต์ AC800 เตรียมด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่
อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ถ่านกัมมันต์ AC900 เตรียมด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่
อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง
3. ถ่านกัมมันต์ OAC800 เตรียมโดยนำถ่านกัมมันต์ AC800 มาออกซิไดส์ด้วยอากาศที่
อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนด้วยเครื่อง
วิเคราะห์พื้นที่ผิว Micromeritics ASAP 2010 ได้ผลดังนี้

- ก1. ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส



ตารางที่ ก1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800

AC800				AC900				OA800			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)
0.00	10.19	0.01	193.70	0.00	10.11	0.01	230.12	0.00	0.00	0.94	288.26
0.00	20.40	0.02	200.04	0.00	20.23	0.02	239.55	0.00	20.33	0.89	285.96
0.00	30.61	0.03	203.47	0.00	30.35	0.03	245.53	0.00	30.50	0.83	284.41
0.00	40.81	0.04	205.93	0.00	40.47	0.04	249.75	0.00	40.66	0.80	283.55
0.00	51.02	0.05	207.89	0.00	50.60	0.05	253.06	0.00	50.83	0.75	282.34
0.00	61.22	0.06	209.51	0.00	60.72	0.06	255.82	0.00	60.99	0.70	281.17
0.00	71.42	0.07	210.91	0.00	70.84	0.07	258.23	0.00	71.15	0.65	279.99
0.00	81.63	0.08	212.12	0.00	80.96	0.08	260.27	0.00	81.31	0.60	278.73
0.00	91.83	0.09	213.16	0.00	91.08	0.09	261.90	0.00	91.47	0.55	277.36
0.00	102.03	0.10	214.45	0.00	101.20	0.10	263.94	0.00	101.64	0.50	275.82
0.00	112.23	0.15	218.75	0.00	111.32	0.15	271.48	0.00	111.80	0.45	272.21

ตารางที่ ก1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 (ต่อ)

AC800				AC900				OA800			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)
0.00	122.43	0.20	222.34	0.00	121.44	0.20	277.20	0.00	121.96	0.40	266.48
0.00	132.62	0.25	225.24	0.00	131.56	0.25	282.34	0.00	132.12	0.35	262.85
0.00	142.81	0.30	228.50	0.00	141.67	0.29	285.76	0.00	142.28	0.30	259.76
0.00	152.98	0.35	231.23	0.00	151.79	0.35	291.73	0.00	152.43	0.25	256.01
0.00	163.12	0.40	233.78	0.00	161.89	0.40	296.73	0.00	162.58	0.20	252.26
0.00	173.12	0.45	237.89	0.00	171.99	0.44	305.47	0.00	172.72	0.15	248.09
0.00	181.79	0.50	240.41	0.00	182.07	0.50	315.17	0.00	182.82	0.10	243.03
0.00	186.53	0.55	241.58	0.00	192.10	0.55	318.03	0.00	192.85	0.09	241.53
0.01	189.94	0.60	242.59	0.00	202.03	0.60	320.62	0.00	202.68	0.08	240.38
0.01	192.08	0.65	243.46	0.00	211.34	0.65	323.00	0.00	205.75	0.07	238.97
0.01	192.99	0.70	244.28	0.00	218.44	0.70	325.27	0.00	211.13	0.06	237.37

ตารางที่ ก1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 (ต่อ)

AC800				AC900				OA800			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)
0.01	196.34	0.75	245.08	0.01	223.06	0.75	327.56	0.01	214.73	0.05	235.40
0.02	199.03	0.80	245.90	0.01	226.61	0.80	329.88	0.01	217.83	0.04	233.28
0.02	200.75	0.83	246.48	0.01	228.11	0.84	331.76	0.01	218.43	0.03	230.54
0.03	202.51	0.88	247.56	0.02	234.99	0.89	334.80	0.02	222.94	0.02	226.75
0.03	203.86	0.93	249.29	0.02	238.02	0.94	338.58	0.02	225.75	0.01	219.35
0.04	205.01			0.02	241.41			0.02	227.71		
0.05	206.09			0.03	244.50			0.03	229.73		
0.05	207.00			0.03	246.78			0.04	231.33		
0.05	207.85			0.04	248.83			0.04	232.71		
0.06	208.69			0.04	250.66			0.05	233.90		
0.07	209.46			0.05	252.29			0.05	234.98		

ตารางที่ ก1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 (ต่อ)

AC800				AC900				OA800			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)
0.07	210.14			0.05	253.76			0.06	236.08		
0.08	210.81			0.06	255.13			0.06	236.99		
0.08	211.45			0.07	256.45			0.07	237.85		
0.09	212.06			0.07	257.66			0.07	238.67		
0.09	212.63			0.08	258.80			0.08	239.46		
0.10	213.18			0.08	259.89			0.08	240.18		
0.10	213.70			0.09	260.92			0.09	240.81		
0.15	217.79			0.09	261.90			0.09	241.48		
0.20	221.76			0.10	262.85			0.10	242.15		
0.26	224.98			0.10	263.77			0.10	242.77		
0.31	227.88			0.15	270.36			0.15	247.72		

ตารางที่ ก1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 (ต่อ)

AC800				AC900				OA800			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)
0.35	230.16			0.21	277.30			0.21	252.48		
0.40	232.71			0.26	282.82			0.26	256.39		
0.45	234.94			0.31	287.77			0.31	259.91		
0.50	236.90			0.35	291.24			0.35	262.65		
0.55	238.62			0.40	295.91			0.40	265.77		
0.60	240.09			0.45	300.47			0.45	268.57		
0.65	241.37			0.50	304.89			0.50	271.12		
0.70	242.54			0.55	309.03			0.55	273.40		
0.75	243.62			0.60	312.85			0.60	275.43		
0.80	244.67			0.65	316.25			0.65	277.20		
0.84	245.76			0.70	319.42			0.70	278.83		

ตารางที่ ก1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ AC800 AC900 และ OA800 (ต่อ)

AC800				AC900				OA800			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)	(mmHg)	(cm ³ /g)
0.89	247.04			0.75	322.52			0.75	280.34		
0.94	248.94			0.80	325.53			0.80	281.85		
0.99	252.83			0.85	328.60			0.85	283.43		
				0.90	331.97			0.90	285.26		
				0.95	337.09			0.95	287.81		
				0.99	342.20			0.99	291.97		

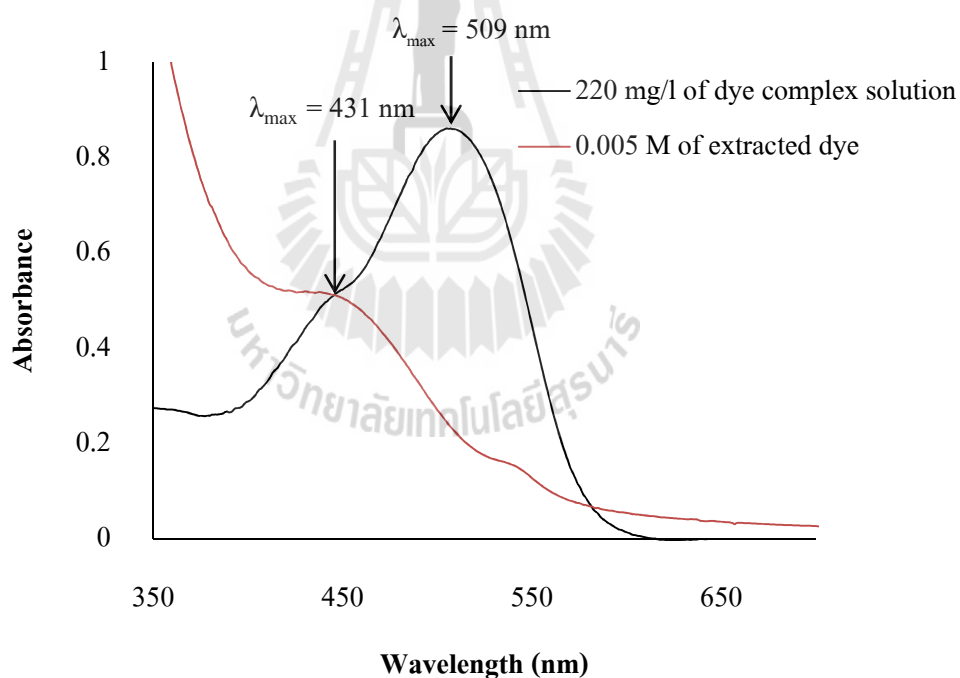
ภาคผนวก ข

การดูฉบับสารละลายสีเชิงซ้อนในระบบดูฉบับแบบวงและแบบเบดนิ่ง



ข1. การวัดการดูดกลืนแสงและสเปกตรัมของสี้อมธรรมชาติ และสารละลายสีเชิงซ้อนโดยใช้เครื่อง Ultra Violet-Visible Spectrophotometer

เมื่อนำสารส้ม $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ ปริมาตร 200 มิลลิลิตร และสี้อมธรรมชาติ (Brazilein) ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร มาผสมกันโดยใช้สัดส่วนสารส้มต่อสี้อมธรรมชาติ เท่ากับ 2:1 โดยปริมาตร จะได้สารละลายสีเชิงซ้อน $[Al(Brazilein)_2]^{2+}$ เพื่อใช้เป็นสี้อมในการย้อมเส้นไหม โดยพบว่าสารละลายสีเชิงซ้อนมีค่าดูดกลืนแสงสูงสุด เท่ากับ 0.8612 และมีความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 509 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ ข1 และจะเห็นได้ว่าสี้อมธรรมชาติ และสารละลายสีเชิงซ้อนมีตำแหน่งความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนภายหลังการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์จากไม้อยูคาลิปตัส และวัดค่าความเข้มข้นของสารละลายสีเชิงซ้อนภายหลังการดูดซับที่ความยาวคลื่นสูงสุด 509 นาโนเมตร

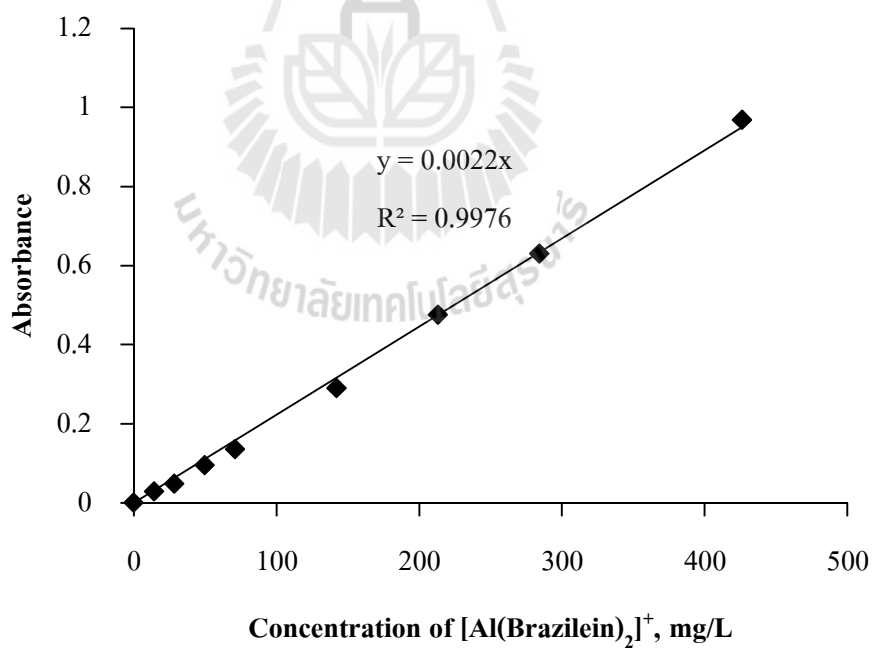


รูปที่ ข1 การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของสี้อมธรรมชาติ และสารละลายสีเชิงซ้อน

ข2. กราฟมาตรฐานของสารละลายสีเชิงซ้อน

ตารางที่ ข2 ความเข้มข้นของสารละลายสีเชิงซ้อนและค่าการดูดกลืนแสงที่ $\lambda_{\max} = 509 \text{ nm}$

ความเข้มข้นของสารละลายสีเชิงซ้อน (mg/L)	Absorbance
14	0.0286
28	0.0485
50	0.0955
71	0.1352
142	0.2896
213	0.4759
284	0.6305
426	0.9684

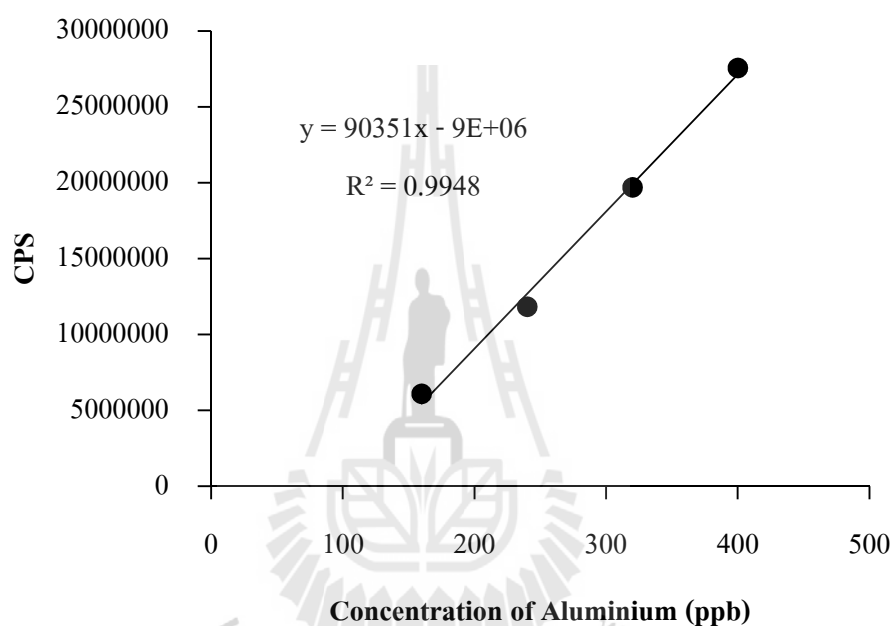


รูปที่ ข2 กราฟมาตรฐานของสารละลายสีเชิงซ้อนที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{\max}) เท่ากับ 509 nm

ระบบดูดซับแบบงวด

ข3. การคำนวณปริมาณอลูมิเนียมภายหลังการดูดซับ

เตรียมความเข้มข้นของอลูมิเนียมในช่วง 100-400 ppb จากสารละลาย $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ความเข้มข้น 1000 ppb แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ICP-MS จะได้กราฟมาตรฐานดังรูป ข3



รูปที่ ข3 กราฟมาตรฐานของสารละลายอลูมิเนียม

จากสมการกราฟมาตรฐานของสารละลายอลูมิเนียม

$$y = 90,351x - 9,009,852$$

จะได้

$$\text{ความเข้มข้นของอลูมิเนียม} = \frac{\text{CPS} + 9009852}{90351}; \text{ หน่วยเป็น ppb}$$

จากนั้นนำสารละลายสีเชิงซ้อนหลังการดูดซับมา 2 ml แล้ว dilute ด้วยน้ำกลั่นจนได้ ปริมาตร 50 ml แล้วนำไปทดสอบหา AI โดยสิ่งที่วัดได้คือ ค่า CPS ตัวอย่างเช่นที่ตัวอย่างของ สารละลายสีเชิงซ้อนที่ใช้ถ่านกัมมันต์ 0.0064 กรัม วัดค่า CPS ได้ 18339560 ดังนั้น

$$\text{มีความเข้มข้นของอลูมิเนียม} = \frac{18339560 + 9009852}{90351} = 302.7 \text{ ppb}$$

1.) ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่เหลือจากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ 0.0064 กรัม

$$\text{จาก } C_1V_1 = C_2V_2$$

ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่เหลือจากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ 0.0064 กรัม

$$= \frac{(302.7 \text{ ppb}) \times (50 \text{ ml})}{(2 \text{ ml})} = 7567.5 \text{ ppb}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่เหลือจากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ 0.0064 กรัม เท่ากับ

$$7.57 \text{ ppm}$$

2.) ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่ถูกดูดซับไว้ในถ่านกัมมันต์

ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่ถูกดูดซับ = (ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อน 220 mg/l) – (ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่เหลือจากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ 0.0064 กรัม)

*หมายเหตุ: ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อน 220 mg/l = 11.48 ppm

$$\text{ความเข้มข้นของอลูมิเนียมที่ถูกดูดซับ} = 11.48 - 7.57 = 3.91 \text{ ppm}$$

3.) q_c (mg/g AC)

$$q_c \text{ (mg/g AC)} = [(AI \text{ uptake, mg/l}) \times (V, \text{ ml})] / [(weight, \text{ g}) \times (1000)]$$

$$q_c = \frac{3.91 \times 25}{0.0064 \times 1000} = 15.27 \text{ mg/gAC}$$

ดังนั้นปริมาณอลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อนภายหลังการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 ที่ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส สามารถสรุปได้ดังตารางที่ ข3

ตารางที่ ข3 ปริมาณอลูมิเนียมที่อยู่ในสารละลายสีเชิงซ้อนภายหลังจากดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

W. of AC (g)	In dye-complex		Adsorbed phase			Bulk solution phase		
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Total (mg/g)	In dye-complex (mg/g)	Al^{3+} (mg/g)	Total (mg/l)	In dye-complex (mg/l)	Al^{3+} (mg/l)
0.0064	811	48.8	15.3	12.3	2.98	7.57	0.74	6.83
0.0087	635	35.5	14.3	9.64	4.62	6.52	0.54	5.98
0.0132	448	19.9	11.2	6.80	4.40	5.57	0.30	5.27
0.0178	347	9.55	8.62	5.26	3.36	5.35	0.14	5.20
0.0354	175	8.29	5.31	2.66	2.65	3.96	0.13	3.84
0.1002	62.7	5.32	2.32	0.95	1.36	2.18	0.08	2.10
0.1500	41.9	4.83	1.78	0.64	1.14	0.83	0.07	0.75

ข4. ไอโซเทิร์มของการดูดซับ

ตารางที่ ข4 ปริมาณการดูดซับสารละลายสีเจิ้งซ็อนที่เหลือจากการข้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์ AC800, AC900 และ OA800 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C

Sample	25°C		30°C		40°C	
	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e
AC800	10.79	270.70	9.54	243.04	1.75	267.35
	15.48	355.59	9.55	346.79	3.59	382.69
	28.85	415.64	11.14	406.17	4.61	545.82
	53.81	548.98	19.85	448.13	8.95	687.42
	68.47	574.66	21.02	571.48	19.27	870.53
			35.53	634.88	60.50	1038.00
			39.54	713.56		
		48.79	811.23			
		60.65	845.00			
AC900	5.00	223.99	15.58	750.35	2.55	286.41
	7.79	365.83	8.94	696.06	3.17	380.85
	12.89	525.94	6.01	486.36	3.56	504.69
	21.74	690.58	5.69	444.85	5.42	734.61

ตารางที่ ข4 ปริมาณการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนที่เหลือจากการย้อมเส้นไหมด้วยถ่านกัมมันต์ AC800, AC900 และ OA800 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C (ต่อ)

Sample	25°C		30°C		40°C	
	C _e	q _e	C _e	q _e	C _e	q _e
AC900	43.52	734.99	5.56	376.85	10.98	875.79
			5.33	281.53	40.00	1355.00
			37.00	1115.00		
OA800	8.29	416.52				
	17.11	476.69				
	31.91	516.11				
	50.77	586.42				
	88.46	628.30				

ข5. ผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับ

ตารางที่ ข5 ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C

Sample	25°C		30°C		40°C	
	Adsorbent (g)	%Ads	Adsorbent (g)	%Ads	Adsorbent (g)	%Ads
AC800	0.0204	95	0.0051	67	0.0215	99
	0.0152	93	0.0064	81	0.0149	98
	0.0122	88	0.0076	85	0.0104	98
	0.0081	77	0.0087	86	0.0081	96
	0.0071	70	0.0103	92	0.0061	92
			0.0132	93		

ตารางที่ ข5 ผลของปริมาณตัวดูดซับต่อประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C (ต่อ)

Sample	25°C		30°C		40°C	
	Adsorbent (g)	%Ads	Adsorbent (g)	%Ads	Adsorbent (g)	%Ads
AC800			0.0151	96		
			0.0178	96		
			0.0254	97		
AC900	0.0253	98	0.0072	94	0.0200	99
	0.0153	97	0.0080	96	0.0150	99
	0.0104	94	0.0127	97	0.0113	98
	0.0076	91	0.0150	98	0.0077	98
	0.0064	81	0.0201	99	0.0063	95

ข6. จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

ตารางที่ ข6 ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับสี่เชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L, น้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 g และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C

Sample	25°C		30°C		40°C	
	t (min)	q _t (mg/g)	t (min)	q _t (mg/g)	t (min)	q _t (mg/g)
AC800	264	130.81	393	155.59	360	221.46
	1110	240.58	1155	258.42	907	297.83
	1692	261.02	1467	267.78	1505	335.73
	2160	285.76	2160	303.81	2160	356.98
	4320	358.85	2880	337.12	4320	376.60
	4680	361.24	4320	366.91	4680	377.27

ตารางที่ ๖ ผลของเวลาต่อปริมาณการดูดซับสีเชิงซ้อนของถ่านกัมมันต์ AC800 และ AC900 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 220 mg/L, น้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ 0.025 g และอุณหภูมิ 25, 30 และ 40°C (ต่อ)

Sample	25°C		30°C		40°C	
	t (min)	q _t (mg/g)	t (min)	q _t (mg/g)	t (min)	q _t (mg/g)
AC800	5040	362.56	4680	367.96	5040	377.94
			5040	368.56		
AC900	300	243.13	360	260.85	360	337.46
	720	319.22	960	341.73	907	365.14
	1080	341.76	1200	359.36	1505	377.58
	1800	358.62	1800	366.05	2160	378.62
	2160	359.36	4320	371.89	4320	379.08
	4320	365.83	4680	377.09	4680	379.50
	4680	374.08	5040	377.43	5040	379.57
	5040	374.75				

ระบบดูดซับแบบเบตนิ่ง

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรคทรูของการดูดซับสารละลายสีเหลืองอ่อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800

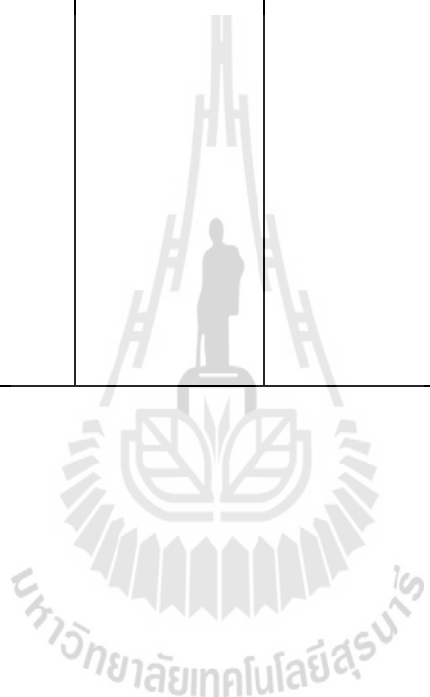
Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
0.8	7.5	220	0.6912	16.74	0
				46.74	0
				76.74	0.0891
				106.74	0.1265
				136.74	0.2258
				166.74	0.272
				196.74	0.4019
				226.74	0.4902
				256.74	0.5412
				286.74	0.5812
				316.74	0.6485
				346.74	0.6909

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
1	7.5	220	0.6907	19.7	0.0003
				49.7	0.2319
				79.7	0.3114
				109.7	0.3275
				139.7	0.4672
				169.7	0.5528
				199.7	0.6446
				229.7	0.7637
				259.7	0.7581
				289.7	0.823
				319.7	0.8941
				349.7	0.9032
				379.7	0.9617
				409.7	0.986

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรคทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
2	7.5	220	0.6907	9.84	0
				39.84	0.2882
				54.84	0.3574
				69.84	0.4272
				84.84	0.4963
				114.84	0.6011
				144.84	0.7124
				174.84	0.7749
				204.84	0.8014
				294.84	0.9583



ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรคทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_o	Time (min)	C_t/C_o
0.8	10	220	1.0025	13.78	0	277.48	0.3364
				27.48	0.0023	287.48	0.3387
				47.48	0	304.48	0.3609
				67.48	0	317.48	0.3505
				87.48	0.0166	327.48	0.3791
				107.48	0.0223	337.48	0.4017
				117.48	0	347.48	0.4461
				127.48	0.0146	364.48	0.4494
				147.48	0.0423	377.48	0.4659
				157.48	0.0501	392.48	0.5072
				167.48	0.0827	407.48	0.5441
				179.48	0.0839	437.48	0.5531
				187.48	0.0863	467.48	0.6098
				198.48	0.0866	497.48	0.6535
				213.48	0.1287	532.48	0.7667
				217.48	0.1322	553.48	0.8403
				227.48	0.1767		
				237.48	0.2		
				247.48	0.2009		
				257.48	0.2428		
267.48	0.2669						

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรคทรูของการดูดซับสารละลายสีเชิงซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_o	Time (min)	C_t/C_o
1	10	220	1.0005	15.52	0.0088	265.52	0.5812
				35.52	0	275.52	0.6043
				55.52	0	285.52	0.6455
				75.52	0	295.52	0.6779
				95.52	0.0483	320.52	0.7556
				105.52	0.0263	350.52	0.806
				115.52	0.0537	410.52	0.9129
				125.52	0.0605		
				135.52	0.0987		
				145.52	0.134		
				155.52	0.1809		
				165.52	0.205		
				175.52	0.2381		
				185.52	0.2968		
				195.52	0.3378		
				205.52	0.3812		
				215.52	0.4173		
				225.52	0.4525		
				235.52	0.4816		
				245.52	0.5095		
255.52	0.537						

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
2	10	220	1.0007	25.08	0
				55.08	0.094
				70.08	0.1124
				85.08	0.2115
				100.08	0.269
				115.08	0.339
				145.08	0.4931
				175.08	0.5965
				205.08	0.6197
				235.08	0.7786
				265.08	0.8436
				295.08	0.8892
				325.08	0.9432
				355.08	0.9998

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
0.8	12.5	220	1.3102	109.8	0
				174.8	0
				199.8	0.0143
				229.8	0.047
				259.8	0.0793
				289.8	0.1449
				319.8	0.1513
				349.8	0.392
				409.8	0.4119
				559.8	0.723
				589.8	0.8028
				1135.8	1

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรคทฤษฎีของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
1	12.5	220	1.3104	22.43	0
				52.43	0
				82.43	0
				112.43	0
				142.43	0
				172.43	0
				202.43	0.0535
				232.43	0.1313
				262.43	0.2631
				292.43	0.3368
				322.43	0.4772
				352.43	0.5853
				382.43	0.5778
				412.43	0.6353
				442.43	0.6332
				472.43	0.6933
				502.43	0.7467
				532.43	0.7926
				937.43	0.8408

ตารางที่ ข7 ข้อมูลเบรกทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC800 (ต่อ)

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
2	12.5	220	1.3108	25.53	0
				55.53	0
				85.53	0.0086
				115.53	0.0517
				145.53	0.1228
				175.53	0.2169
				206.53	0.241
				235.53	0.2907
				265.53	0.3324
				295.53	0.3667
				325.53	0.4068
				355.53	0.4772
				385.53	0.5554
				415.53	0.6045
				475.53	0.63
				535.53	0.7367
				595.53	0.8022

ตารางที่ ข8 ข้อมูลเบรคทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ AC900

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
1	10	220	1.0002	50.18	0.0000
				110.18	0.0000
				170.18	0.0000
				230.18	0.0000
				290.18	0.0000
				350.18	0.0000
				410.18	0.0000
				440.18	0.0687
				470.18	0.1699
				590.18	0.2794
				680.18	0.3894
				710.18	0.5131
				770.18	0.6672
				950.18	0.7538
				1490.18	0.9900

ตารางที่ ข9 ข้อมูลเบรคทรูของการดูดซับสารละลายสีเงินซ้อนด้วยถ่านกัมมันต์ OAC800

Flow rate (ml/min)	Bed height (cm)	Initial conc. (mg/L)	Weight (g)	Time (min)	C_t/C_0
1	10	220	1.0003	50.7	0
				110.7	0
				200.7	0
				230.7	0.0023
				260.7	0.0096
				290.7	0.036
				320.7	0.0757
				351.7	0.0891
				380.7	0.1612
				410.7	0.2233
				442.7	0.2809
				470.7	0.3239
				507.7	0.3773
				530.7	0.4144
				560.7	0.4743
				590.7	0.4972
				620.7	0.5409
				650.7	0.6011
				710.7	0.648
				1296.7	0.9467

ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

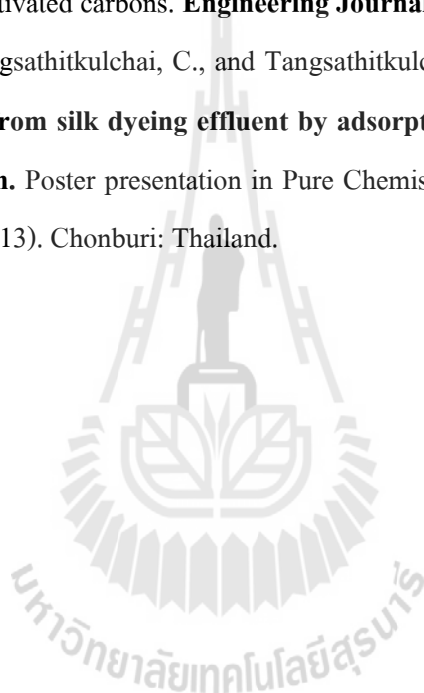


รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

Chuyingsakuntip, S., and Tangsathitkulchai, C. (2013). Adsorption of natural aluminium dye complex from silk-dyeing effluent using eucalyptus wood activated carbon. **American Journal of Analytical Chemistry**, 4(8): 379-386.

Tangsathitkulchai, M., Tangsathitkulchai, C., Wongsooksin, K., and Chuyingsakuntip, S. (2012). Removal of residual aluminium-dye complex and aluminium ion from spent natural-dye solution using activated carbons. **Engineering Journal**, 16(5): 29-44.

Chuyingsakuntip, S., Tangsathitkulchai, C., and Tangsathitkulchai, M. (January 2013). **Removal of natural dye from silk dyeing effluent by adsorption with eucalyptus wood-based activated carbon**. Poster presentation in Pure Chemistry International Conference 2013 (7th PACCON 2013). Chonburi: Thailand.



Adsorption of Natural Aluminium Dye Complex from Silk-Dyeing Effluent Using Eucalyptus Wood Activated Carbon

Saowanee Chuyingsakuntip, Chaiyot Tangsathitkulchai*

School of Chemical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,
 Nakhon Ratchasima, Thailand
 Email: *chaiyot@sut.ac.th

Received May 17, 2013; revised June 20, 2013; accepted July 15, 2013

Copyright © 2013 Saowanee Chuyingsakuntip, Chaiyot Tangsathitkulchai. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT

Two activated carbons with controlled pore size were prepared from Eucalyptus wood by physical activation with carbon dioxide, giving the BET surface area and pore volume of 738 m²/g and 0.39 cm³/g, and 921 m²/g and 0.53 cm³/g for the carbon sample AC1 and AC2, respectively. These activated carbons were then used to remove the residual dye left after the silk-dyeing process. The dye solution used for adsorption study was a cationic aluminium dye complex of [Al(brazilein)₂]⁺ derived from a mixture of alum and extract of the heartwood of *Ceasalpinia sappan* Linn., with initial dye concentration of 220 mg/l. Effects of adsorbent dosage, adsorption time and temperature in the range of 25°C - 40°C on dye adsorption were investigated. It was found that the adsorption kinetics of this dye complex was best described by the pseudo-second order model. Adsorption isotherms of this dye complex were well fitted by Langmuir isotherm equation. The adsorption capacities for the uptake of this dye complex at 25°C, 30°C and 40°C were 718.7, 1240.4 and 1139.5 mg/g and 1010.5, 1586.1 and 1659.0 mg/g for carbon sample AC1 and AC2, respectively. From these results, it can be concluded that activated carbon containing a higher proportion of mesopores gave better dye removal efficiency, emphasizing the fact that a proper pore size distribution of carbon adsorbent is crucial for the effective removal of relatively large size of the dye molecules. Thermodynamic parameters, including free energy, enthalpy and entropy of adsorption, were also determined. The adsorption enthalpies for the removal of this dye complex of AC1 and AC2 were 105.3 and 55.6 kJ/mol, respectively, indicating that the adsorption is an endothermic process. It was found that the adsorption of this dye complex is spontaneous at the temperatures under investigation.

Keywords: Adsorption; Activated Carbon; Dyeing Effluent; Eucalyptus Wood

1. Introduction

The aqueous extract from the heartwood of *Ceasalpinia Sappan* Linn. is traditionally used for the dyeing of silk by villagers in the northeast of Thailand. The extracted dye, which consists mainly of brazilein (see **Figure 1(a)**), imparts a beautiful red or pink color to the silk [1]. An alum mordant is generally added to the dye solution to form a cationic dye complex of [Al(brazilein)₂]⁺ (see **Figure 1(b)**) which helps improve the fastness property of dye onto silk. The effluent left from the silk dyeing exhibits high color and the discharge can cause a serious problem and concern to the environment. There

are various methods available for treating dyeing effluents such as membrane separation [2], electrochemical method [3], coagulation/flocculation [4], and biological processes [5-7] etc., with each method having its own limitation in terms of cost and effectiveness. Of these treatment processes, adsorption is an attractive separation process for removing a number of pollutant species from wastewater, due to its process simplicity, low energy operation and capability of adsorbent regeneration [8,9]. Among commercial adsorbents, activated carbon is most widely used for liquid-phase adsorption because of its many advantages such as low cost, large internal area (typically 1000 m²/g) and the required pore size distribution can be easily achieved by controlling the preparation conditions [10-12].

*Corresponding author.

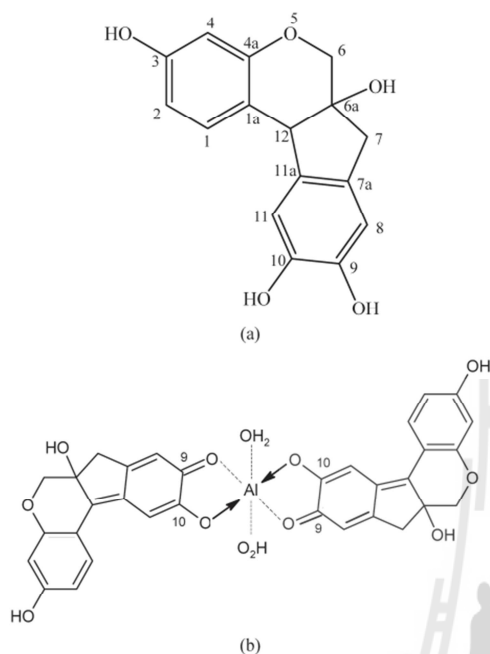


Figure 1. Chemical structure of (a) Brazilein and (b) $[Al(\text{brazilein})_2]^+$ complex.

In this study, activated carbons prepared from eucalyptus wood by physical activation with carbon dioxide were used to remove residual cationic dye of $[Al(\text{brazilein})_2]^+$ from real silk-dyeing effluent. The effect of carbon porous structure on the kinetics, equilibrium, and thermodynamics of dye adsorption was investigated.

2. Materials and Methods

2.1. Activated Carbon Preparation and Characterization

Eucalyptus wood (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.) in the form of shaving was milled and sieved to obtain a size fraction of 20×30 mesh (0.714 mm average size). The wood sample was then dried in an oven at 110°C for 24 h to remove excess moisture. Next, about 7 g of the dried sample was placed in a ceramic boat and carbonized in a tube furnace (Carbolite, UK) at 400°C under the flow of N_2 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) for 60 min. The derived char was further activated with carbon dioxide at a rate of $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ in a stainless steel packed-bed reactor (2.5 cm I.D. and 10 cm long) inserted in a tube furnace. Two activation conditions, 800°C for 60 min and 900°C for 90 min, were employed to produce activated carbon with different porous structure and the resulting carbons were designated as AC1 and AC2, respectively.

The eucalyptus wood was characterized for proximate

analysis and lignocellulosic compositions using the procedures outlined by Tangsathitkulchai *et al.* [13]. Specific surface area and pore volume of activated carbon were determined from nitrogen adsorption isotherms obtained at -196°C provided by an automated adsorption apparatus (Micromeritics ASAP2010). Adsorption theories and models required for calculating porous properties of activated carbon from isotherm data are well documented by Rouquerol *et al.* [14].

2.2. Preparation of Dye-Complex Solution

The heartwood of *Ceasalpinia sappan* Linn. was collected from plantation areas in Nakhon Ratchasima province, Thailand. The wood was reduced into small sizes ($\sim 0.3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$) and boiled in deionized water, using the ratio of 1 g wood per 100 ml water, for 2 h at 80°C - 90°C . The aqueous extract was filtered and dewatered by a rotary evaporator (R-210, Buchi), followed by drying in a vacuum freeze dryer (DW3 Drywinner, Hito) to give the extract in powder form.

Next, the alum-dye complex solution for silk dyeing was prepared by mixing the stock solution of dye powder ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 100 mL) with alum [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 200 mL), giving alum-to-dye mole ratio of 2:1. The dye complex formed is present in the dye bath as a cationic complex, $[Al(\text{brazilein})_2]^+$ or $[Al(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5)_2]^+$, which has a molar mass of 599 g/mol [1]. The existence of this aluminium dye complex in the dye solution was ascertained by the application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS); the details of measurement and results can be found elsewhere [15]. The dyeing was performed by mixing 5 g of silk yarn with 50 mL of the prepared dye-complex solution and shaken in a water-bath shaker at room temperature for 2 h. The dye solution left after the dyeing process was further diluted with water to obtain the dye solution with initial concentration of 220 mg of dye/L solution and was used for the subsequent adsorption experiments.

2.3. Adsorption Experiments

Tests were carried out to obtain adsorption isotherms of the dye complex by AC1 and AC2 as follows. For each run, 25 mL of dye solution (220 mg/L) was mixed with a fixed amount of activated carbon and shaken at a set temperature (25°C , 30°C and 40°C) in a thermostat shaking bath until the equilibrium was reached ($\sim 72 \text{ h}$). The amount of carbon used was varied from 0.005 - 0.025 g. The equilibrium concentration of dye in the solution was determined from a calibration curve constructed based on the measured absorbance of standard dye solutions, using a UV-visible spectrophotometer (model 8453, Agilent) run at the wavelength (λ_{max}) of 509 nm. The amount of dye adsorbed can be calculated from the following equation.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

where q_e is the amount of dye adsorbed at equilibrium (mg/g carbon), C_o and C_e are the dye concentration (mg/L) at time $t = 0$ and at equilibrium, respectively, V is the solution volume (L) and W is the amount of carbon used (g). Experiments were also performed to study the effect of time (adsorption kinetics), carbon dosage, and temperature on the adsorption of this Al-dye complex from aqueous solution. Since the primary purpose of this work was to study the effect of pore texture of activated carbon on dye adsorption but not the effect of surface chemistry, no attempt was made at this stage to investigate the influence of solution pH on the dye removal. Therefore, dye solution with the initial natural pH of 4.0 was used throughout the adsorption experiments.

3. Results and Discussion

3.1. Material Characterization

Table 1 shows the proximate analysis and lignocellulosic composition of eucalyptus wood studied in this work. The results indicate that eucalyptus wood contains a high proportion of volatile matters but with relatively low ash content. The fixed carbon content is comparable to other biomass materials used for the production of activated carbon, for example, corn cob (16.1%) [16], coconut shell (18.6%) [17], and pistachio nut shell (21.6%) [18]. Eucalyptus wood studied in the present work is classified as hard wood type, based on the following range of lignocellulosic contents for hard wood: cellulose (57% - 62%), hemicellulose (12% - 16%) and lignin (25%) [19].

The porous properties of prepared activated carbons are listed in **Table 2**. It is observed that sample AC2 has

Table 1. Chemical analysis of eucalyptus wood.

Proximate analysis	(wt%)	Lignocellulosic composition	(wt%)
Fixed carbon	18.3	Cellulose	57.3
Volatile matters	76.4	Hemicellulose	16.8
Ash	1.2	Lignin	25.9
Moisture	4.1		

Table 2. The porous properties of activated carbon.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	\bar{D} (\AA)	V_{mic} (cm^3/g) (69%)	V_{meso} (cm^3/g) (31%)	V_T (cm^3/g)
AC1	738	21.2	0.27 (69%)	0.12 (31%)	0.39
AC2	921	23.0	0.3 (57%)	0.23 (43%)	0.53

larger average pore size, higher surface area and pore volume and contains greater mesopore volume than those of sample AC1. **Figure 2** shows the nitrogen adsorption isotherms of the two carbons used for the pore characterization. As seen, the isotherm of sample AC1 shows Type I isotherm, typical of microporous adsorbent, while AC2 displays Type II isotherm with small hysteresis loop which is indicative of a mesoporous adsorbent. It has been reported that the pore structure of activated carbon plays a significant role in determining its adsorbed capacity and the transport of adsorbate molecules within the pores can be strongly limited by the steric effect due to the molecular size and shape of adsorbate relative to the pore size [20].

Figure 3 shows SEM images of carbon samples AC1 and AC2. Visually, sample AC2 possesses larger pore size as compared with AC1, in accord with the pore texture results reported in **Table 2**.

3.2. Effect of Adsorbent Dosage

Figure 4 shows the effect of adsorbent dosage on the percentage removal of dye complex with samples AC1 and AC2 at different adsorption temperatures from 25°C to 40°C, using initial dye concentration and solution volume of 220 mg/L and 25 mL, respectively. It is seen that the amount of dye adsorbed was increased with increasing adsorbent dosage from 0.005 to 0.025 g. More than 95% adsorption efficiency could be achieved using the carbon amount of 0.025 g for both the AC1 and AC2 at all adsorption temperatures. The results indicate that the uptake of this cationic dye by these two activated carbons depends directly on the amount of adsorbent used. Obviously, the increased adsorption should arise from the increased number of active sites for adsorption with increasing amount of adsorbent used. Consequently,

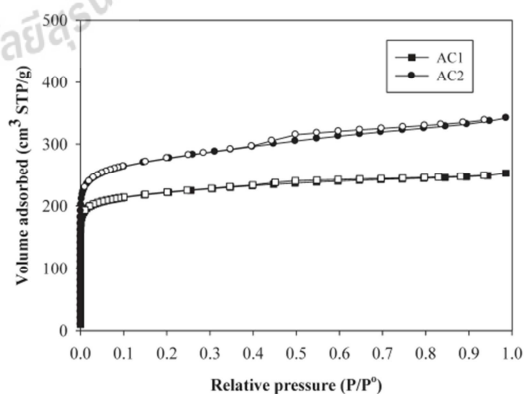


Figure 2. Adsorption (closed symbols) and desorption (open symbols) isotherms of N_2 at 77 K of tested activated carbons.

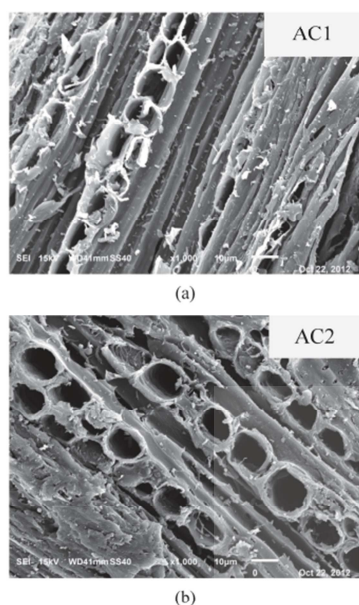


Figure 3. SEM photographs of AC1 and AC2 activated carbons.

a fixed amount of activated carbon of 0.025 g was employed for the kinetic study of dye adsorption in this work.

3.3. Adsorption Kinetics

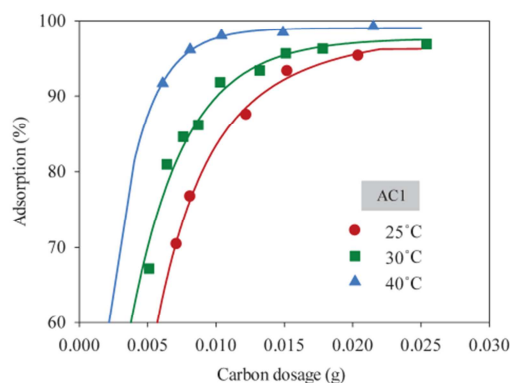
The effect of time on the adsorption of dye complex is shown in Figure 5. The amount of dye adsorbed increased rapidly for the first 500 min, followed by a slow increase and finally attained the equilibrium at around 4000 min. The relatively long equilibrium time reflects the slow diffusion of large molecular size of the dye complex and possibly by the hindering among the dye molecules. It is also noted that the adsorption is favored by the increasing of temperature. This could be attributed to the increased mobility of the dye molecules inside the pores and the lowering in the liquid viscosity as the temperature is increased [21].

The adsorption kinetics of natural dye complex by eucalyptus based activated carbons was analyzed using the pseudo first-order model [22], the pseudo second-order model [23] and the pore diffusion or intra-particle diffusion model [24]. These kinetic equations are given as follows:

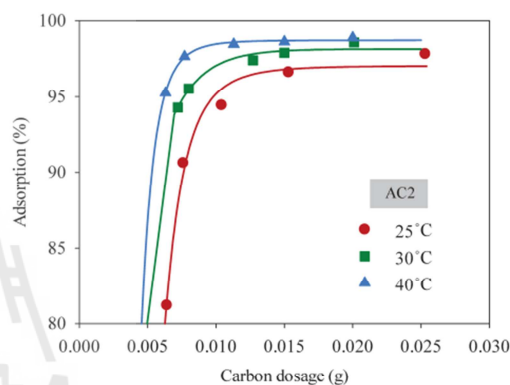
Pseudo first-order kinetic model:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$



(a)



(b)

Figure 4. Effect of adsorbent dosage on the adsorption efficiency of dye complex onto AC1 and AC2 (initial dye concentration 220 mg/L, dye solution volume 25 mL).

Pseudo second-order kinetic model:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

Pore diffusion model:

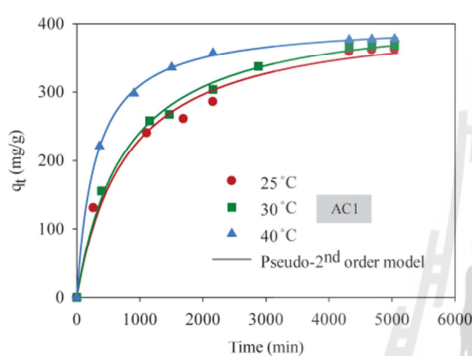
$$q_t = q_e \left[1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \exp \left(\frac{-\pi^2 D_e t}{R_p^2} \right) \right] \quad (6)$$

where q_e and q_t (mg/g carbon) are the amount of dye adsorbed at equilibrium and at any time t (min), respectively, k_1 (min^{-1}) and k_2 (g/mg-min) are the rate constants of the pseudo first-order and pseudo second-order model, respectively. D_e is the effective pore diffusivity in cm^2/s when the time t is in second, and R_p is the radius of the assumed spherical shape adsorbent, taken as 0.036 cm.

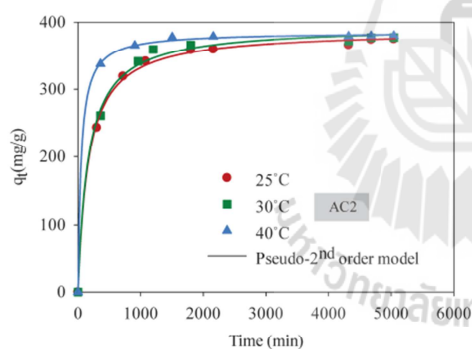
Table 3 lists the values of kinetic parameters of the

Table 3. Kinetic parameters for the adsorption of natural dye complex with eucalyptus based activated carbons.

Sample	T (°C)	Experimental	Pseudo-first order		Pseudo-second order			Pore diffusion			
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg-min)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	D_e (cm ² /s)	R^2
AC1	25	365.0	357.1	9.47×10^{-4}	0.9544	412.1	3.10×10^{-6}	0.9858	339.5	5.88×10^{-9}	0.8097
	30	368.6	362.4	1.05×10^{-3}	0.9188	423.6	3.12×10^{-6}	0.9966	352.9	6.00×10^{-9}	0.8165
	40	377.9	367.6	2.18×10^{-3}	0.9986	401.9	8.33×10^{-6}	0.9996	360.7	1.20×10^{-8}	0.8233
AC2	25	374.8	363.4	3.40×10^{-3}	0.8220	387.8	1.54×10^{-5}	0.9986	356.8	2.00×10^{-8}	0.8273
	30	377.4	370.5	3.24×10^{-3}	0.8120	394.0	1.53×10^{-5}	0.9966	361.7	2.05×10^{-8}	0.8231
	40	379.6	377.0	6.20×10^{-3}	0.8646	385.2	5.24×10^{-5}	0.9997	367.5	4.81×10^{-8}	0.8249



(a)



(b)

Figure 5. Kinetics of natural dye complex adsorption using eucalyptus activated carbon (initial dye concentration 220 mg/L, dye solution volume 25 mL, carbon dosage 0.025 g).

three models for AC1 and AC2 obtained by a non-linear curve fitting, along with the values of regression coefficients (R^2). Based on the values of R^2 , the pseudo second-order model appears to give the best fit for all conditions, followed by the pseudo first-order model and the pore diffusion model, respectively. The values of the rate constants, k_1 and k_2 , were found to increase with increasing in the adsorption temperature concomitant with the favorable effect of increasing temperature on the

amount of dye adsorbed. These results conform to the results of pore diffusion model in that the intraparticle diffusivity (D_e) also increases with the increase of temperature, indicating the increased transport rate of adsorbate molecules through the pore network to the adsorption sites. The values of D_e of the two eucalyptus activated carbons vary in the range from 5.88×10^{-9} to 4.81×10^{-8} cm²/s as compared with the values of 1.8×10^{-9} to 3.8×10^{-9} cm²/s of coconut shell activated carbon used to adsorb the same dye complex [25]. It appears that the dye molecules can transport at a faster rate in eucalyptus activated carbon than in coconut shell activated carbon and this should result from the difference in their internal pore structures.

3.4. Adsorption Isotherms

Langmuir isotherm equation [26], proposed based on the monolayer adsorption on a homogeneous surface (constant heat of adsorption), was used to describe the adsorption of dye complex onto activated carbon from eucalyptus wood. The equation reads

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

where C_e (mg/L) is the concentration of dye complex in the dye solution at equilibrium, q_e (mg/g) is the amount of dye adsorbed at equilibrium, and q_{mL} (mg/g) and K_L (L/mg) are Langmuir constants related to maximum adsorption capacity and adsorption affinity, respectively.

Freundlich isotherm equation [27], developed based on the adsorption on a heterogeneous surface with distribution of adsorption energy, was also tested and is expressed by

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

where K_F and n_F are Freundlich adsorption constants.

The adsorption isotherms of aluminium dye complex for the two activated carbons are displayed in **Figure 6** as a function of temperature. It is clear that the dye adsorption is favored by an increase of adsorption tem-

perature, indicating that the adsorption of this cationic dye complex by eucalyptus based activated carbon is an endothermic process. Since the dye complex is a large molecule with long benzene ring structure, it is hypothesized that with increasing in temperature the dye molecules can acquire high enough energy to arrange themselves and adsorbed more on the carbon surface to attain the most stable condition. The increase in adsorption

capacity with increasing temperature has been reported by several investigators for both the basic and acidic dyes [28,29].

There is also a clear indication that the adsorption capacity of AC2 is higher than that of AC1 at all temperatures. The adsorption of dye molecules on a hydrophobic activated carbon surface is by dispersive attraction between the π electrons of carbon graphitic plane and π electrons in the aromatic ring of the dye molecule [25].

As a result, activated carbon with large pore size, which facilitates the transport of large dye molecules, and with greater pore volume and surface area will be able to accommodate more adsorbed dye molecules on the carbon surface.

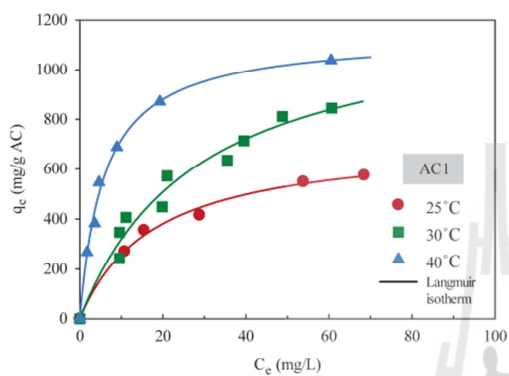
Table 4 shows the fitting parameters of the isotherm models. By considering the values of R^2 , Langmuir equation was found to give the better fit of isotherm data at all temperatures for both carbons, in comparison with the application of Freundlich equation. As expected, both q_{mL} and K_L , which reflect the adsorption capacity of activated carbon, are found to increase with increasing in temperature. There is also a general trend for K_L , which is a measure of surface affinity, to increase with the temperature. However, there is no definite trend as to the effect of temperature on the value of n_F which indicates the degree of surface heterogeneity and the non-linearity of the isotherm.

3.5. Adsorption Thermodynamics

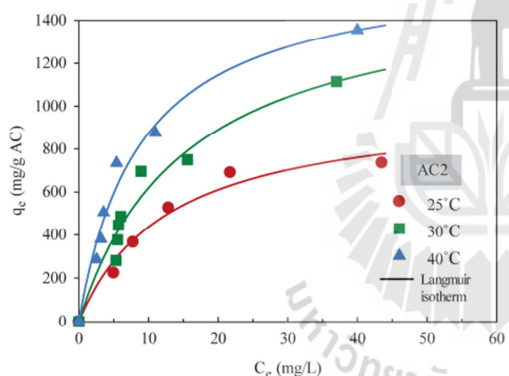
Thermodynamic parameters of dye adsorption process including the standard enthalpy (ΔH°), standard free energy (ΔG°) and standard entropy (ΔS°) can be obtained from the following equations by plotting K_L against $1/T$ on a semi-log scale [30],

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

where R (8.314 J/mol-K) is the universal gas constant, T (K) is the absolute solution temperature, and K_L (L/mg) is the Langmuir affinity constant. The slope and intercept of the straight line plot are used to calculate ΔH° and



(a)



(b)

Figure 6. Adsorption isotherms of natural dye complex onto AC1 and AC2 as a function of temperature.

Table 4. Parameters of Langmuir and Freundlich equations for dye complex adsorption with eucalyptus activated carbons.

Sample	T (°C)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		q_{mL} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n_F	K_F	R^2
AC1	25	718.7	0.0564	0.9938	2.63	117.7	0.9943
	30	1240.4	0.0347	0.9708	1.91	101.5	0.9696
	40	1139.5	0.1699	0.9942	3.24	310.6	0.9506
AC2	25	1010.5	0.0761	0.9772	2.33	157.5	0.9378
	30	1586.1	0.0640	0.9560	1.95	179.5	0.9414
	40	1659.0	0.1113	0.9798	2.32	284.7	0.9527

ΔS° , respectively. ΔG° is calculated using the following relation:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (10)$$

Arrhenius equation is applied to examine the effect of temperature on the rate constant, k_2 , of the pseudo second-order kinetic model. The equation is in the following form

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

where k_2 (g/mg-min) is the rate constant of the pseudo second-order model, E_a (kJ/mol) is the Arrhenius activation energy of adsorption and A is the Arrhenius pre-exponential factor in g/mg-min.

Table 5 lists the derived thermodynamic parameters for the dye adsorption process. The positive values of E_a and ΔH° indicate, respectively, that the adsorption is an activated process and the adsorption of the dye complex by eucalyptus activated carbon in this work is an endothermic process. The positive value of ΔS° indicates the affinity of the dye complex towards AC1 and AC2 and the increasing randomness at the solid-solution interface during the adsorption process. The negative free energy change ($\Delta G^\circ < 0$) indicates that dye complex adsorption is a spontaneous and favorable process at all temperatures studied.

4. Conclusion

The results from this study showed that two activated carbons (AC1 and AC2) prepared from eucalyptus wood, with surface area and pore volume of 738 m²/g and 0.39 cm³/g and 921 m²/g and 0.53 cm³/g, respectively, are effective for the removal of residual natural dye of [Al(brazilein)₂]⁺ from silk dyeing process. It was found that the adsorption efficiency of this dye complex was dependent on adsorption time, porous properties of activated carbon used, adsorbent dosage and temperature of solution. The adsorption kinetics of this dye was best described by the pseudo second-order model, while equilibrium adsorption isotherms were best fitted with

Langmuir isotherm equation. The maximum adsorption capacities at 25°C, 30°C and 40°C were 718.7, 1240.4 and 1139.5 mg/g, and 1010.5, 1586.1 and 1659.0 mg/g for AC1 and AC2, respectively. The positive adsorption enthalpies for the removal of this dye complex were 105.3 and 55.6 kJ/mol for AC1 and AC2, respectively, indicating that the adsorption of this natural dye is an endothermic process.

5. Acknowledgements

The financial support of this work from Suranaree university of Technology is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] K. Wongsooksin, S. Rattanaphani, M. Tangsatthikulchai, V. Rattanaphani and J. Bremner, "Study of an Al(III) Complex with the Plant Dye Brazilein from *Ceasalpinia sappan* Linn.," *Suranaree Journal of Science and Technology*, Vol. 15, No. 2, 2008, pp. 159-165.
- [2] G. Ciardelli, L. Corsi and M. Marcucci, "Membrane Separation for Wastewater Reuse in the Textile Industry," *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 31, No. 2, 2001, pp. 189-197. doi:10.1016/S0921-3449(00)00079-3
- [3] G. R. P. Malpass, D. W. Miwa, S. A. S. Machado and A. J. Motheo, "Decolourisation of Real Textile Waste using Electrochemical Techniques: Effect of Electrode Composition," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, No. 1-3, 2008, pp. 170-177. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.017
- [4] A. Alinsafi, M. Khemis, M. N. Pons, J. P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou and A. Nejmeddine, "Electro-Coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 44, No. 4, 2005, pp. 461-470. doi:10.1016/j.cep.2004.06.010
- [5] K. Kumari and T. E. Abraham, "Biosorption of Anionic Textile Dyes by Nonviable Biomass of Fungi and Yeast," *Bioresource Technology*, Vol. 98, No. 9, 2007, pp. 1704-1710. doi:10.1016/j.biortech.2006.07.030
- [6] T. Akar, A. S. Ozcan, S. Tunali and A. Ozcan, "Biosorption of a Textile Dye (Acid Blue 40) by Cone Biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Parameters," *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 8, 2008, pp. 3057-3065. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.029
- [7] A. R. Khataee, F. Vafaei and M. Jannatkah, "Biosorption of Three Textile Dyes from Contaminated Water by Filamentous Green Algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies," *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 83, 2013, pp. 33-40. doi:10.1016/j.ibiod.2013.04.004
- [8] P. S. Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjana, P. Vijayalakshmi and S. Sivanesan, "Adsorption of Dye from Aqueous Solution by Cashew Nut Shell: Studies on Equilibrium Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Interactions," *Desalination*, Vol. 261, No. 1-2, 2010, pp. 52-60. doi:10.1016/j.desal.2010.05.032

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of dye complex with eucalyptus activated carbons.

Sample	T (°C)	A (g/mg-min)	E_a (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol-K)	ΔG° (kJ/mol)
AC1	25					-6.84
	30	1.40×10^4	55.5	105.3	0.38	-8.72
	40					-12.48
AC2	25					-9.67
	30	9.47×10^6	67.7	55.6	0.22	-10.76
	40					-12.95

- [9] N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami and C. Lan, "Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies," *Desalination*, Vol. 268, No. 1-3, 2011, pp. 117-125. doi:10.1016/j.desal.2010.10.007
- [10] C. Pelekani and V. L. Snoeyink, "Competitive Adsorption between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution," *Carbon*, Vol. 38, No. 10, 2000, pp. 1423-1436. doi:10.1016/S0008-6223(99)00261-4
- [11] Y. Guo, S. Yang, W. Fu, J. Qi, R. Li, Z. Wang and H. Xu, "Adsorption of Malachite Green on Micro- and Mesoporous Rice Husk-based Active Carbon," *Dyes and Pigments*, Vol. 56, No. 3, 2003, pp. 219-229. doi:10.1016/S0143-7208(02)00160-2
- [12] R. L. Tseng and S. K. Tseng, "Pore Structure and Adsorption Performance of the KOH-Activated Carbons Prepared from Corn cob," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 287, No. 2, 2005, pp. 428-437. doi:10.1016/j.jcis.2005.02.033
- [13] C. Tangsathitkulchai, Y. Ngernyen and M. Tangsathitkulchai, "Surface Modification and Adsorption of Eucalyptus Wood-based Activated Carbon: Effects of Oxidation Treatment, Carbon Porous Structure and Activation Method," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 5, 2009, pp. 1341-1352. doi:10.1007/s11814-009-0197-4
- [14] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications," Academic Press, San Diego, 1999.
- [15] K. Wongsooksin, "Adsorption of Homoisoflavonoid and Extracted Dye from Heartwood of *Ceasalpinia sappan* Linn. On Silk Fibers and Treatment of Dye Effluent by Activated Carbons," Ph.D. Thesis, Suranaree University of Technology, 2008.
- [16] C. F. Chang, C. Y. Chang and W. T. Tsai, "Effects of Burn-Off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 232, No. 1, 2000, pp. 45-49. doi:10.1006/jcis.2000.7171
- [17] W. M. A. W. Daud and W. S. W. Ali, "Comparison on Pore Development of Activated Carbon Produced from Palm Shell and Coconut Shell," *Bioresourcé Technology*, Vol. 93, No. 1, 2004, pp. 63-69. doi:10.1016/j.biortech.2003.09.015
- [18] T. Yang and A. C. Lua, "Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-Nut Shells by Physical Activation," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 267, No. 2, 2003, pp. 408-417. doi:10.1016/S0021-9797(03)00689-1
- [19] J. Colman, "Acacia-Wattle," 2001. <http://www.janinesgarden.com/plants/A/acacia.html>
- [20] M. Valix, W. H. Cheung and G. McKay, "Preparation of Activated Carbon using Low Temperature Carbonisation and Physical Activation of High Ash Raw Bagasse for Acid Dye Adsorption," *Chemosphere*, Vol. 56, No. 5, 2004, pp. 493-501. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.004
- [21] D. Suteu and T. Malutan, "Industrial Cellulignin Wastes as Adsorbent for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions," *BioResources*, Vol. 8, No. 1, 2013, pp. 427-446.
- [22] Y. S. Ho and G. McKay, "Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood," *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 76, No. 2, 1998, pp. 183-191. doi:10.1205/095758298529326
- [23] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes," *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, 1999, pp. 451-465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- [24] D. D. Do, "Analysis of Adsorption Kinetics in a Single Homogeneous Particle," In: D. D. Do, Ed., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998, pp. 521-545.
- [25] M. Tangsathitkulchai, C. Tangsathitkulchai, K. Wongsooksin and S. Chuyingsakuntip, "Removal of Residual Aluminium-Dye Complex and Aluminium Ion from Spent Natural-Dye Solution Using Activated Carbons," *Engineering Journal*, Vol. 16, No. 5, 2012, pp. 29-44. doi:10.4186/ej.2012.16.5.29
- [26] I. Langmuir, "Adsorption of Gases on Plain Surfaces of Glass Mica Platinum," *Journal of American Chemical Society*, Vol. 40, No. 9, 1918, pp. 1361-1403. doi:10.1021/ja02242a004
- [27] H. Freundlich, "Adsorption Solution," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 57, 1906, pp. 384-470.
- [28] M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Orfao and J. L. Figueiredo, "Adsorption of Dyes on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups," *Carbon*, Vol. 41, No. 4, 2003 pp. 811-821. doi:10.1016/S0008-6223(02)00406-2
- [29] A. A. Attia, W. E. Rashwan and S. A. Khedr, "Capacity of Activated Carbon in the Removal of Acid Dyes Subsequent to Its Thermal Treatment," *Dyes and Pigments*, Vol. 69, No. 3, 2006, pp. 128-136. doi:10.1016/j.dyepig.2004.07.009
- [30] K. Li, Z. Zheng, X. Huang, G. Zhao, J. Feng and J. Zhang, "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of 2-Nitroaniline onto Activated Carbon Prepared from Cotton Stalk Fibre," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, No. 1, 2009, pp. 213-220. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.007

ประวัติผู้เขียน

นางสาวเสาวณีย์ ชูยิ่งสกุลทิพย์ เกิดเมื่อวันที่ 25 เดือนมีนาคม พ.ศ. 2530 ณ จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนชลราษฎรอำรุง อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี ในปีการศึกษา 2547 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากสาขาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2552 หลังจากสำเร็จการศึกษาได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในสถาบันเดิม สาขาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ ขณะศึกษามีความสนใจเกี่ยวกับเรื่องของฟิสิกส์ และเครื่องเร่งอนุภาค จึงได้เข้าร่วมโครงการ The 2nd Cern School Thailand 2012 ระหว่างวันที่ 23 เมษายน - 5 พฤษภาคม พ.ศ. 2555 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ได้เป็นนักศึกษาแลกเปลี่ยนที่ University Putra Malaysia ณ ประเทศมาเลเซีย เป็นเวลา 2 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 มีนาคม ถึง 30 เมษายน พ.ศ. 2556 นอกจากนี้ยังนำเสนอผลงานวิจัยใน Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2013) ครั้งที่ 7 ระหว่างวันที่ 23 - 25 มกราคม พ.ศ. 2556 ณ จังหวัดชลบุรี และมีบทความวิชาการที่ได้รับ การตีพิมพ์เผยแพร่จำนวน 2 เรื่อง ดังแสดงรายละเอียดในภาคผนวก ก