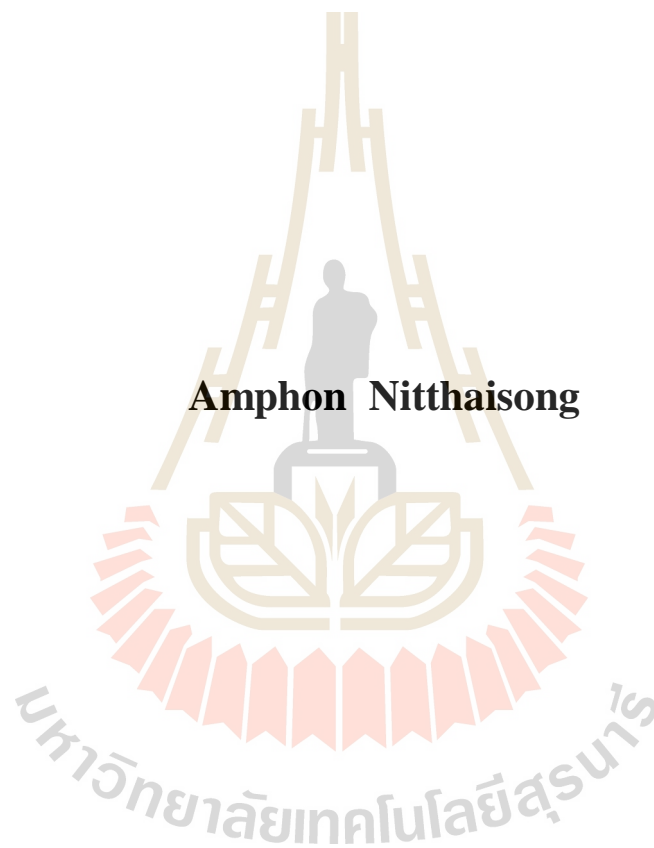


ผลของการเติม CuO และ Al₂O₃ ในสารเคลือบซิงค์ออกไซด์สำหรับ
การเคลือบอัลเฟอร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2559

**EFFECT OF CuO AND Al₂O₃ ADDITION ON ZINC
OXIDE SORBENT FOR DESULFURIZATION**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

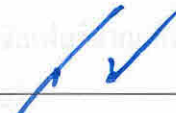
Suranaree University of Technology

Academic Year 2016

ผลของการเติม CuO และ Al₂O₃ ในสารดูดซับซิงค์ออกไซด์สำหรับการดูดซับซัลเฟอร์

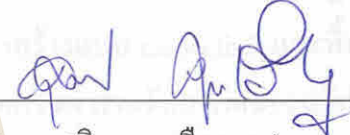
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาโท

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร. สุขเกษม วัชรมัชกุล)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร. สุทิน กุหาเรืองรอง)


กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร. อนูรัตน์ ภูวานคำ)


กรรมการ


มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



(ศ. ดร. ชูกิจ ลิ้มปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม



(รศ. ร.อ. ดร. กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อำพล นิตย์ไธสง : ผลของการเติม CuO และ Al₂O₃ ในสารดูดซับซิงค์ออกไซด์สำหรับการดูดซับซัลเฟอร์ (EFFECT OF CuO AND Al₂O₃ ADDITION ON ZINC OXIDE SORBENT FOR DESULFURIZATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุธิน กุหาเรืองรอง, 105 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการเตรียมสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่ใช้คอปเปอร์ออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นสารเจือสำหรับใช้เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และตรวจสอบผลของสารเจือต่อประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์

ผล XRD แสดงให้เห็นว่าวัฏภาคของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ทั้งที่เติมและไม่ได้เติมคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมหรือวิธีเซเตรทเจลเกิดวัฏภาค ZnO ที่มีโครงสร้างแบบ hexagonal และวัฏภาค CuO ที่มีโครงสร้างแบบ monoclinic และพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ สำหรับการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ สารดูดซับเกิดวัฏภาค ZnO กับ ZnAl₂O₄ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับมีความพรุนตัวสูงและมีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเกาะตัวกัน

สำหรับผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์พบว่าสารดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 150°C และสารดูดซับที่เติมคอปเปอร์ออกไซด์สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีกว่าสารดูดซับที่เติมอะลูมิเนียมออกไซด์และไม่ได้เติมสารเจือ โดยที่สารดูดซับที่เติมคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 20 สัดส่วน โดยโมลสามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 300°C เมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นในงานวิจัยนี้

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก
ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อนักศึกษา อ.พ. วิมลไธสง
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร.

AMPHON NITTHAISONG : EFFECT OF CuO AND Al₂O₃ ADDITION ON
ZINC OXIDE SORBENT FOR DESULFURIZATION. THESIS ADVISOR :
ASSOC. PROF. SUTIN KUCHARUANGRONG, Ph.D., 105 PP.

ZnO/H₂S/SORBENT/DESULFURIZATION

The purpose of this thesis is to prepare the zinc oxide sorbents with and without CuO and Al₂O₃ additions used for desulfurization, particularly hydrogen sulfide. In addition, the effects of these materials including their amount on desulfurization performance were investigated.

The XRD results show that the phases of zinc oxide sorbents with and without CuO additions synthesized by either co-precipitation or citrate gel methods appear in the same forms of hexagonal ZnO and monoclinic CuO. The BET surface area of sorbent decreases with an increasing amount of CuO. For Al₂O₃ addition, the phases of ZnO and ZnAl₂O₄ occur with higher surface area than the sorbents using CuO addition. The microstructure of all sorbents shows the porous structure of agglomerated nanoparticles.

For the desulfurization performance, the operating temperature at 300°C offers better sulfur absorption than that at 150°C. The sorbents with CuO addition can absorb sulfur higher than those with Al₂O₃ and without addition. In this work, the sorbent with 20 mol% of CuO has highest sulfur capacity at 300°C as compared to the other sorbents.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2016

Student's Signature Amphon Nitthaisong.

Advisor's Signature Sutin Kuharungrong

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัยจากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณอำภา นิตยไธสงและคุณยุพิน พุทธวันดี บิดาและมารดาผู้ให้การดูแลและสนับสนุนด้านการศึกษาดลอดมา

รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนะนำการแก้ปัญหา และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมไปถึงให้ความช่วยเหลือในการตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้

คณาจารย์ในสาขาวิชาวิศวกรรมשמרמיקทุกท่านที่ให้ความเมตตาและให้ความรู้แก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมไปถึงครูอาจารย์ในอดีตทุกท่านที่สั่งสอน อบรม และให้ความรู้กับผู้วิจัย

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ให้ความช่วยเหลือและประสานงานทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษาและมอบทุนการศึกษาให้ รวมไปถึงการช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

ขอขอบคุณ ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล ผู้อำนวยการหน่วยวิจัยวัสดุสำหรับพลังงาน (Materials for Energy Research Unit) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้การสนับสนุนสารเคมีและระบบทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์สำหรับงานวิจัยในวิทยานิพนธ์นี้ รวมทั้งพี่ ๆ ในหน่วยวิจัยที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือและให้กำลังใจที่มีได้เอ่ยนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

อำพล นิตยไธสง

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2 ปรีทศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีการตกตะกอน.....	3
2.1.1 กลไกการตกตะกอน.....	3
2.1.1.1 การเกิดนิวเคลียส.....	3
2.1.1.2 การโตของผลึก.....	4
2.1.2 กระบวนการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	6
2.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซลเจล (Sol gel).....	7
2.2.1 ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับกระบวนการโซลเจล.....	7
2.2.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮดรอกซีเจล.....	8
2.3 ชิงค์ออกไซด์.....	9
2.3.1 สมบัติทางกายภาพ.....	9
2.3.2 แหล่งกำเนิด.....	10
2.3.3 การนำไปใช้.....	10

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4	แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide, H ₂ S)	11
2.4.1	สมบัติทางกายภาพและอันตราย	11
2.4.2	แหล่งกำเนิด	11
2.4.3	การกำจัดและควบคุม	11
2.5	การดูดซับ (Adsorption)	14
2.5.1	การจำแนกประเภทการดูดซับ	14
2.5.2	ไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm)	15
2.5.3	สมการไอโซเทิร์ม (Isotherm equation)	17
2.5.3.1	สมการแลงมัวร์ (Langmuir equation)	17
2.5.3.2	สมการ BET (BET equation)	19
2.5.4	ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Adsorption)	20
2.5.5	กราฟเบรคทรู (Breakthrough curve)	21
2.5.6	แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)	23
2.6	ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับของแข็ง (Gas-solid reaction)	26
2.7	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
2.7.1	สารดูดซับประเภทสารประกอบออกไซด์ของโลหะ (Metal oxides)	28
2.7.2	การพัฒนาสารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์สำหรับดูดซับซัลเฟอร์ จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์	31
3	วิธีดำเนินการวิจัย	38
3.1	อุปกรณ์และสารเคมี	38
3.2	วิธีการทดลอง	39
3.2.1	การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม	41
3.2.2	การสังเคราะห์สารด้วยวิธีซิเตรทเจล	43
3.2.3	การขึ้นรูปตัวอย่างด้วยวิธีอัดรีด (Extrusion) และการเผาไล่ตัวประสาน (Binder)	44

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.4	การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่าง ที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาไล่ตัวประสาน.....	44
3.2.5	การตรวจสอบและการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับ ทั้งก่อนและหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	46
3.2.5.1	การตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับ.....	46
3.2.5.2	การวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับ.....	46
3.2.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค.....	48
3.2.7	การวัดการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง.....	49
3.2.7.1	การวัดการดูดซับซัลเฟอร์.....	49
3.2.7.2	การหาเวลาเบรกทรูและการคำนวณความจุซัลเฟอร์ที่เวลา เบรกทรู.....	50
4	ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	52
4.1	การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	52
4.1.1	การตรวจสอบลักษณะการตกตะกอน.....	52
4.1.2	การตรวจสอบวัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400°C.....	53
4.2	การสังเคราะห์สารด้วยวิธีซีเตรทเจล.....	54
4.2.1	การตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับหลังขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 600°C.....	54
4.3	การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและโครงสร้างจุลภาคของ สารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	55
4.4	การวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับ ซัลเฟอร์.....	61
4.5	การตรวจสอบการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยระบบดูดซับ แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor).....	64
4.5.1	กราฟเบรกทรูที่อุณหภูมิ 150°C.....	64
4.5.2	กราฟเบรกทรูที่อุณหภูมิ 300°C.....	65

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและวิฤภาคของสารคูดซ์บหลังทดสอบ การคูดซ์บซัลเฟอร์.....	68
4.6.1	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสารคูดซ์บ.....	68
4.6.2	การตรวจสอบและวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิฤภาคของสารคูดซ์บ.....	72
4.6.2.1	การตรวจสอบและการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิฤภาค ของสารคูดซ์บที่อุณหภูมิ 150°C.....	72
4.6.2.2	การตรวจสอบและการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิฤภาค ของสารคูดซ์บที่อุณหภูมิ 300°C.....	75
5	บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	79
5.1	บทสรุป.....	79
5.1.1	การเตรียมสารคูดซ์บซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	79
5.1.2	การเตรียมสารคูดซ์บซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีเซเตรทเจล.....	79
5.1.3	ผลการคูดซ์บซัลเฟอร์.....	79
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	80
	รายการอ้างอิง.....	81
	ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.	JCPDS Phase diagram of ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ และประกาศกระทรวง ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม พ.ศ.2549.....	85
ภาคผนวก ข.	ตัวอย่างการคำนวณต่างๆ.....	98
ภาคผนวก ค.	ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา.....	101
	ประวัติผู้เขียน.....	105

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์.....	9
2.2 เกรดของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม.....	10
2.3 ระดับความเป็นพิษของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ส่งผลกระทบต่อร่างกาย.....	13
2.4 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี.....	15
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง.....	38
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	39
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจล.....	39
3.4 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C และอบสารที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง.....	42
3.5 สัดส่วนปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจล โดยใช้กรดซิตริก 1.5 เท่าของโมลรวมของไอออนบวก.....	44
4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่างหลังขึ้นรูป.....	56
4.2 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จาก SEM และคำนวณจากพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับที่วัดได้จาก BET.....	60
4.3 ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	62
4.4 เวลาเบรกทรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูหลังดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C.....	65
4.5 เวลาเบรกทรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูหลังดูดซับที่อุณหภูมิ 300°C.....	67
4.6 ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150°C.....	74
4.7 ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	78

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	ลักษณะการโตของผลึกของนิวเคลียสแบบชั้นเดียวและแบบหลายชั้น..... 5
2.2	แผนผังการสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซลเจล..... 8
2.3	แบบจำลองโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์, (ก.) cubic rock salt, (ข.) cubic zinc blende และ (ค.) hexagonal wurtzite..... 9
2.4	การใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ในอุตสาหกรรม, (ก.) สถานที่ที่เป็นกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์, (ข.) แผนภาพอย่างง่ายเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์เป็น สารดูดซับซัลเฟอร์ของหน่วยป้อนวัตถุดิบไฮโดรคาร์บอน, (ค.) ลักษณะของ ซิงค์ออกไซด์ที่ใช้เป็นสารดูดซับในกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์..... 11
2.5	ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สตามการจำแนกของ IUPAC..... 17
2.6	แผนภูมิแสดงระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง..... 21
2.7	กราฟเบรคทอโรดุมกติ..... 22
2.8	กราฟเบรคทอโรดุมกติสำหรับระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง การกำหนดเวลาเบรคทอโร (t _B) และ เวลาเข้าสู่สมดุล (t _E)..... 23
2.9	องค์ประกอบหลักของแก๊สโครมาโตกราฟี..... 26
2.10	ลักษณะภายในของเพ็คคอลัมน์และคาปิลลารีคอลัมน์..... 26
3.1	แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมสารและการวิเคราะห์คุณสมบัติ..... 40
3.2	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม..... 41
3.3	ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจล..... 43
3.4	เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2010..... 46
3.5	เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2-Phase diffractometer..... 48
3.6	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Scanning Electron microscope) ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 450..... 49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 แผนภาพการวัดการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง โดยทำการทดลองที่หน่วยวิจัยวัสดุสำหรับพลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ จ.ปทุมธานี.....	50
4.1 ผลการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอน.....	52
4.2 แสดงผล XRD ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	54
4.3 แสดงผล XRD ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเตรทเจล.....	55
4.4 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC0 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	57
4.5 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC100 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	57
4.6 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC50-cp ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	58
4.7 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC50 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	58
4.8 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC5 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	59
4.9 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC20 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	59
4.10 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZA20 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์.....	60
4.11 ลักษณะของสารดูดซับหลังขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 600°C, (ก.) ZC50 และ (ข.) ZC50-cp.....	61
4.12 XRD แสดงผลการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม TOPAS ของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ผลต่างระหว่างทั้งสองค่าแสดงด้านล่างของกราฟ.....	63
4.13 กราฟเบรกกทูลสำหรับตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C.....	65
4.14 กราฟเบรกกทูลสำหรับตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	67
4.15 กราฟเปรียบเทียบความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกกทูลของสารดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C และ 300°C.....	68
4.16 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC0 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	69
4.17 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC5 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	69
4.18 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC20 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	70
4.19 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC50 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	70

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.20 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ Z50-cp หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 300°C.....	71
4.21 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC100 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 300°C.....	71
4.22 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZA20 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 300°C.....	72
4.23 วัฏภาคของสารดูดซับ ZC0 ZC5 และ ZC20 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 150°C.....	73
4.24 XRD แสดงผลการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม TOPAS ของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 150°C ผลต่างระหว่างทั้งสองค่าแสดงด้านล่างของกราฟ.....	74
4.25 วัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C.....	76
4.26 XRD แสดงผลการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณ โดยใช้โปรแกรม TOPAS ของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 300°C ผลต่างระหว่างทั้งสองค่าแสดงด้านล่างของกราฟ.....	77



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารเซรามิกที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและถูกใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น อุตสาหกรรมยางยนต์ อุตสาหกรรมเซรามิก อุตสาหกรรมพลาสติก สี วัสดุทางการแพทย์ และทันตกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับซัลเฟอร์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น การนำซิงค์ออกไซด์มาใช้เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์ โดยเฉพาะแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ถือเป็นวิธีการบำบัดสิ่งแวดล้อมทางอากาศวิธีหนึ่ง เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นแก๊สพิษ และมีความสามารถในการกัดกร่อน หากปล่อยสู่ชั้นบรรยากาศในปริมาณที่มากเกินไป อาจเกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ได้ ดังนั้นซิงค์ออกไซด์จึงถูกเลือกมาใช้เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีค่าความจุซัลเฟอร์ทางทฤษฎีสูงในช่วงอุณหภูมิ $300-500^{\circ}C$ และมีเวลาเบรกทู (breakthrough time) ที่นานอีกด้วย โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่ใช้เป็นสารดูดซับมักจะถูกเตรียมขึ้นให้มีความพรุนตัวและพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้สามารถดูดซับโมเลกุลของแก๊สให้ได้มากที่สุด แต่จากหลายงานวิจัยที่นำสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ไปทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์แล้วพบว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์มีค่าความจุซัลเฟอร์และเวลาเบรกทูที่ต่ำเมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎี ดังนั้นนักวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นการเพิ่มระยะเวลาเบรกทูและค่าความจุซัลเฟอร์ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ด้วยการเติมสารเจือกลุ่มธาตุโลหะทรานซิชัน เช่น คอปเปอร์ (Cu) โลหะหลังทรานซิชัน เช่น อะลูมิเนียม (Al) รวมไปถึงธาตุโลหะหายากบางชนิด เช่น ซีเรียม (Ce) ซึ่งมีราคาแพงกว่าโลหะทรานซิชันและโลหะหลังทรานซิชัน ดังนั้นการเติมสารเจือกลุ่มธาตุโลหะทรานซิชันหรือโลหะหลังทรานซิชันจึงเป็นที่นิยมนกว่า นอกจากนี้สารเจือยังช่วยกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารดูดซับและซัลเฟอร์อีกด้วย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์เพื่อใช้เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยเลือกสารเจือที่ใช้เป็นคอปเปอร์และอะลูมิเนียม และหาปริมาณของสารเจือที่เหมาะสมเติมลงไปในการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยที่สุดแต่เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์ ทั้งนี้เพื่อพัฒนาสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นให้สามารถดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้และสามารถนำไปใช้ได้จริงในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวสูง ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีซีเทรตเจล

1.2.2 เพื่อเลือกชนิดของสารเจือที่เติมลงไป ปริมาณที่น้อยที่สุด แต่เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการดูดซับซัลเฟต

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีซีเทรตเจล เช่น วัฏภาค ขนาดอนุภาค ความพรุนตัว และพื้นที่ผิว เป็นต้น

1.3.2 ตรวจสอบหาชนิดของสารเจือที่เติมลงไป ปริมาณที่น้อยที่สุดและมีประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการดูดซับซัลเฟต สารเจือที่ใช้เป็น โลหะทรานซิชันและ โลหะหลังทรานซิชัน

1.3.3 ตรวจสอบสมบัติการดูดซับซัลเฟตของซิงค์ออกไซด์ในข้อ 1.3.1 และ 1.3.2

1.3.4 ตรวจสอบสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการสังเคราะห์สาร เช่น ค่า pH อุณหภูมิ และเวลาในการเผาแคลไซน์ เป็นต้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถสังเคราะห์สารดูดซับซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีซีเทรตเจลได้

1.4.2 สารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถดูดซับซัลเฟตได้

1.4.3 สามารถหาปริมาณที่น้อยที่สุดของสารเจือที่เติมลงในสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ แต่ทำให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการดูดซับซัลเฟตได้

1.4.4 ผลงานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศหรือต่างประเทศ

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีการตกตะกอน

2.1.1 กลไกการตกตะกอน

สารละลายที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายสูงเกินสมดุลการละลายจะทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (super saturated solution) และเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนกล่าวคือเกิดวัฏภาคของแข็งแยกตัวออกจากวัฏภาคที่เป็นของเหลว ปฏิกิริยาการตกตะกอนประกอบด้วยสองขั้นตอนที่สำคัญ คือ การเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึก

2.1.1.1 การเกิดนิวเคลียส

การเกิดนิวเคลียส หมายถึง การเกิดวัฏภาคที่เป็นของแข็งระหว่างผิวหน้า (inter face) ของวัฏภาคเก่าและใหม่ เมื่อความดันของวัฏภาคใหม่ที่เกิดขึ้นต่ำกว่าความดันไอของสารละลายจะทำให้สารละลายเกิดการอิ่มตัวแบบยิ่งยวด เพื่อเข้าสู่สมดุลใหม่ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (Gibb's free energy, ΔG) จากพลังงานที่ได้รับจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและพลังงานที่สูญเสียจากการเกิดวัฏภาคใหม่ และเมื่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระติดลบ (ΔG ติดลบ) จะทำให้เกิดนิวเคลียสที่มีรัศมี r พลังงานอิสระที่ต้องการในการเกิดนิวเคลียสที่มีรัศมี r แสดงดังสมการ (2.1) [Rahaman, 2003]

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

เมื่อ $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ คือ พลังงานที่ได้รับจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตร

$4\pi r^2 \gamma$ คือ พลังงานที่สูญเสียจากการเกิดวัฏภาคใหม่เนื่องจากแรงตึงผิว (γ)

2.1.1.2 การโตของผลึก

กลไกการควบคุมการโตของผลึกหลังจากเกิดนิวเคลียสประกอบด้วย

1) การแพร่ของสารละลายบนพื้นผิวของนิวเคลียสสามารถอธิบายได้

จากกฎของฟิค (Fick's law) ดังสมการ (2.2) [Rahaman, 2003] โดยสมมติให้นิวเคลียสมีรูปทรงเป็นทรงกลมที่มีรัศมี x

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (2.2)$$

เมื่อ	J	คือ ความหนาแน่นของฟลักซ์ต่อพื้นที่ผิว
	D	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
	x	คือ รัศมีของนิวเคลียส
	C	คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

สมมติให้การกระจายความเข้มข้นของสารละลายบริเวณใกล้ ๆ พื้นผิวของนิวเคลียสมีความเข้มข้นสูง และลดลงเมื่อมีระยะห่างพื้นผิวของนิวเคลียสออกไปออกเป็นระยะ r ค่า J จะไม่ขึ้นกับค่า x ดังสมการ (2.3) [Rahaman, 2003]

$$J = 4 \pi r D (C_{\infty} - C_s) \quad (2.3)$$

เมื่อ	C_s	คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่บริเวณใกล้ ๆ พื้นผิวของนิวเคลียส
	C_{∞}	คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่บริเวณห่างพื้นผิวของนิวเคลียสออกไป

อัตราการโตของอนุภาคหาได้จากสมการ (2.4) [Rahaman, 2003]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{JV_s}{4\pi r^2} = \frac{DV_s(C_{\infty}-C_s)}{r} \quad (2.4)$$

เมื่อ	V_s	คือ ปริมาตรโมลาร์ของของแข็งที่ตกตะกอนบนอนุภาคนิวเคลียส
-------	-------	--

2) การเกิดปฏิกิริยาที่ผิว โดยแบ่งได้เป็นสองแบบ คือ การโตของผลึกรอบนิวเคลียสแบบชั้นเดียว (mononuclear growth) และการโตของผลึกรอบนิวเคลียสแบบหลายชั้น (polynuclear growth) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 จะเห็นว่าลักษณะการโตของผลึกรอบนิวเคลียสแบบชั้นเดียวเป็นการเกิดผลึกรอบ ๆ พื้นผิวนิวเคลียสที่ละชั้นจนเต็มพื้นผิวชั้นแรกก่อนจึงจะเกิดชั้นต่อไป ดังนั้นอัตราการเกิดผลึกของแต่ละชั้นจึงขึ้นกับพื้นที่ผิวดังสมการ (2.5) [Rahaman, 2003]

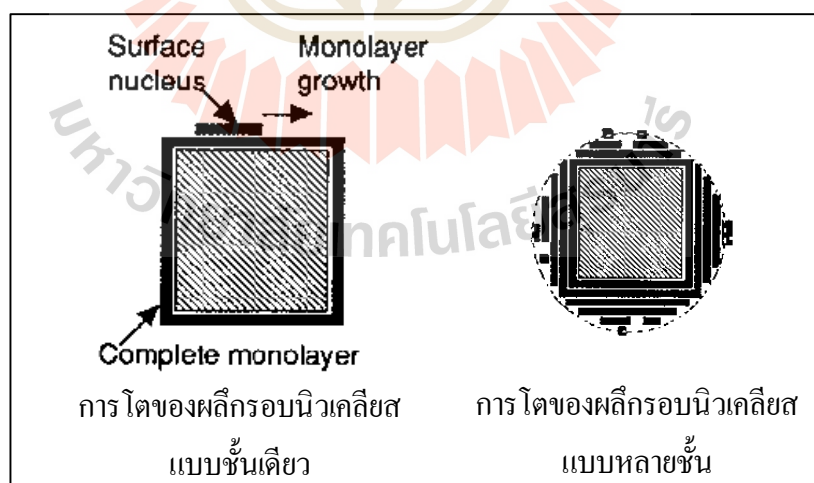
$$dr/dt = K_1 r^2 \quad (2.5)$$

เมื่อ K_1 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบชั้นเดียว

สำหรับลักษณะการโตของนิวเคลียสแบบหลายชั้นจะเกิดผลึกรอบพื้นผิวของนิวเคลียสหลายชั้นพร้อมกัน ดังนั้นอัตราการเกิดจึงไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิว ดังสมการ (2.6) [Rahaman, 2003]

$$dr/dt = K_2 \quad (2.6)$$

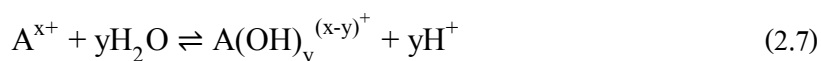
เมื่อ K_2 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบหลายชั้น



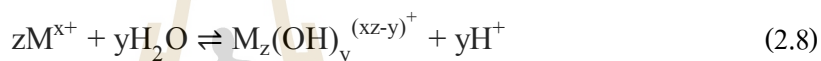
รูปที่ 2.1 ลักษณะการโตของผลึกรอบนิวเคลียสแบบชั้นเดียวและแบบหลายชั้น

2.1.2 กระบวนการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเป็นการสังเคราะห์ผงอนุภาคโดยใช้สารละลายวิธีหนึ่งที่ยึดกันอย่างแพร่หลาย การตกตะกอนเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตัวอย่างเช่น เมื่อนำเกลือไนเตรทของโลหะ ($A^{x+}(NO_3)_x$) ไปละลายน้ำ ไอออนของโลหะจะแตกตัวในน้ำไปจับหมู่ OH ดังสมการ (2.7) [Gangull & Chatterjee, 1997]



สำหรับโลหะ M ที่มีวาเลนซ์เท่ากับ z สามารถเขียนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในรูปทั่วไปได้ดังสมการ (2.8) [Gangull & Chatterjee, 1997]



ปฏิกิริยาควบแน่นและพอลิเมอร์ไรเซชันแสดงดังสมการ (2.9) [Gangull & Chatterjee, 1997]



ปัจจัยที่มีผลต่อการตกตะกอน ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย ค่า pH และ อุณหภูมิการตกตะกอน เป็นต้น จากความสัมพันธ์ของสมการ (2.2) จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นแปรผกผันกับรัศมีของตะกอน ดังนั้นขนาดอนุภาคของตะกอนที่เกิดขึ้นจะเล็กลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเกลือโลหะ เนื่องจากความเข้มข้นที่สูงขึ้นจะช่วยเพิ่มการอิมตัวของสารละลายพร้อมทั้งเพิ่มปริมาณนิวเคลียสที่เกิดขึ้นด้วย เมื่อปริมาณนิวเคลียสมากจึงทำให้อนุภาคของตะกอนที่เกิดขึ้นมีจำนวนมากแต่มีขนาดอนุภาคที่เล็ก และค่า pH ของสารละลายจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการตกตะกอนเนื่องจากที่ pH สูง ๆ แอนไอออน OH^- มีปริมาณที่มากเกินไป ทำให้การตกตะกอนของแคทไอออนเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจะตกตะกอนได้ดีที่ pH ต่ำ ๆ นอกจากนี้ อุณหภูมิของสารละลายที่สูงขึ้นจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิเมอร์ไรเซชันได้ง่ายขึ้นด้วย

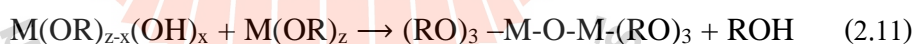
2.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซลเจล (Sol gel)

2.2.1 ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับกระบวนการโซลเจล

การสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซลเจลเป็นการสังเคราะห์สารโดยทำให้สารละลายที่มีอนุภาคของแข็งที่เป็นคอลลอยด์ (colloid) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลวหรือโซล (sol) ก่อตัวเป็นโครงร่างตาข่ายจนมีความหนืดและเข้าสู่สถานะเจล (gel) โดยเจลที่เกิดขึ้นอาจมีลักษณะเป็นโครงข่ายของสารแขวนลอย (suspension) หรือโครงข่ายแบบสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer chain) ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น โดยมีปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์สาร ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมีและความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่า pH รวมไปถึงอุณหภูมิในการสังเคราะห์สารด้วย ในการเตรียมโซลจะใช้สารตั้งต้นจำพวกสารประกอบเกลืออนินทรีย์ (inorganic salt) หรือสารประกอบโลหะอินทรีย์ (metal-organic) ซึ่งเป็นสารที่มักนิยมใช้มากกว่า เช่น อัลคอกไซด์ (alkoxides) มีสูตรเคมีโดยทั่วไป คือ $M(OR)_z$ เมื่อ M คือโลหะที่มีเวเลนซ์เป็น z และ R คือหมู่อัลคิล (alkyl group) จะได้เจลที่มีโครงข่ายแบบสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสดังสมการ (2.10) [Rahaman, 2003]



และเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นเป็นดังสมการ (2.11) [Rahaman, 2003]



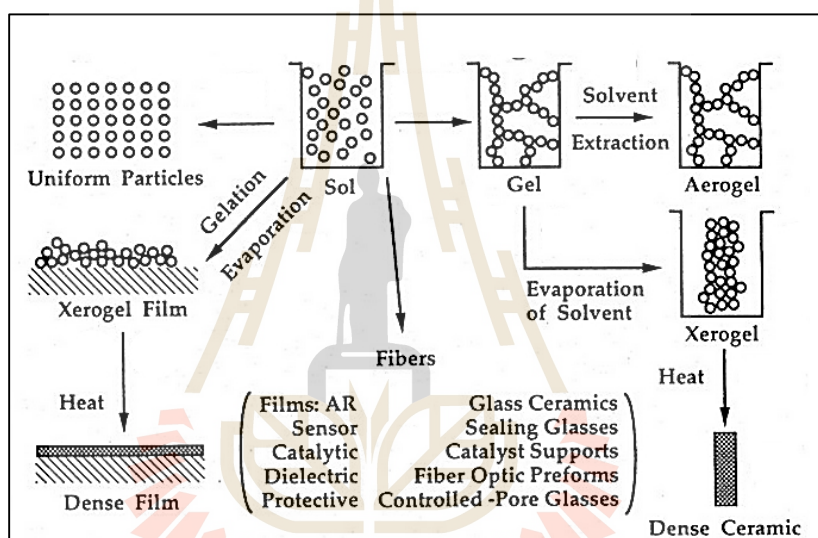
เมื่อโซลเข้าสู่สถานะเจลวัฏภาคที่เป็นของเหลวที่ยังเหลืออยู่ภายในรูพรุนของเจลจะถูกกำจัดโดยถูกทำให้เปลี่ยนสถานะจากของเหลวกลายเป็นไอซึ่งเกิดจากแรงดันคาปิลลารี (capillary pressure) ที่เกิดจากการหดตัวของเจล สมมติให้รูพรุนของเจลมีรูปทรงกระบอกที่มีรัศมี a แล้วแรงดันคาปิลลารีสูงสุดคำนวณได้จากสมการ (2.12) [Rahaman, 2003]

$$p = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{a} \quad (2.12)$$

เมื่อ p คือ แรงดันคาปิลลารี

- γ_{iv} คือ พลังงานพื้นผิวจำเพาะ (specific surface energy)
 θ คือ มุมสัมผัสระหว่างวฏภาคของแข็งและของเหลว

เมื่อวฏภาคที่เป็นของเหลวถูกกำจัดจะได้เจลที่เรียกว่า ซีโรเจล (xero gel) ซึ่งเป็นเจลที่หดตัวสูง แต่ถ้าวฏภาคที่เป็นของเหลวถูกกำจัดด้วยการสกัด (extraction) จะได้เจลที่หดตัวต่ำเรียกว่า แอโรเจล (aero gel) โดยเจลที่ได้ส่วนใหญ่จะมีรูปร่างอยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) และมีรูพรุนขนาดเล็กอยู่จำนวนมากซึ่งสามารถปรับขนาดของรูพรุนตามต้องการ ได้อีกด้วย แผนผังการสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซเจลแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนผังการสังเคราะห์สารด้วยวิธีโซเจล [Rahaman, 2003]

2.2.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีซีเตรทเจล

การสังเคราะห์สารด้วยวิธีซีเตรทเจลเป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซเจลวิธีหนึ่ง ถูกพัฒนาขึ้นโดย Marcilly และคณะ [Marcilly et al., 1970] โดยการสังเคราะห์สาร $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายไนเตรทของอิตเทรียม (Y) แบเรียม (Ba) และคอปเปอร์ (Cu) ลงในสารละลายกรดซิตริก (citric acid) พร้อมทั้งควบคุม pH ให้มีค่าประมาณ 6 เพื่อป้องกันการตกตะกอนของแบเรียมไนเตรท จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 75°C ในบรรยากาศปกติ เมื่อสารละลายเริ่มหนืดและเข้าสู่สถานะเจลจึงให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 85°C ในสุญญากาศ จากนั้นนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C จะได้สารประกอบ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

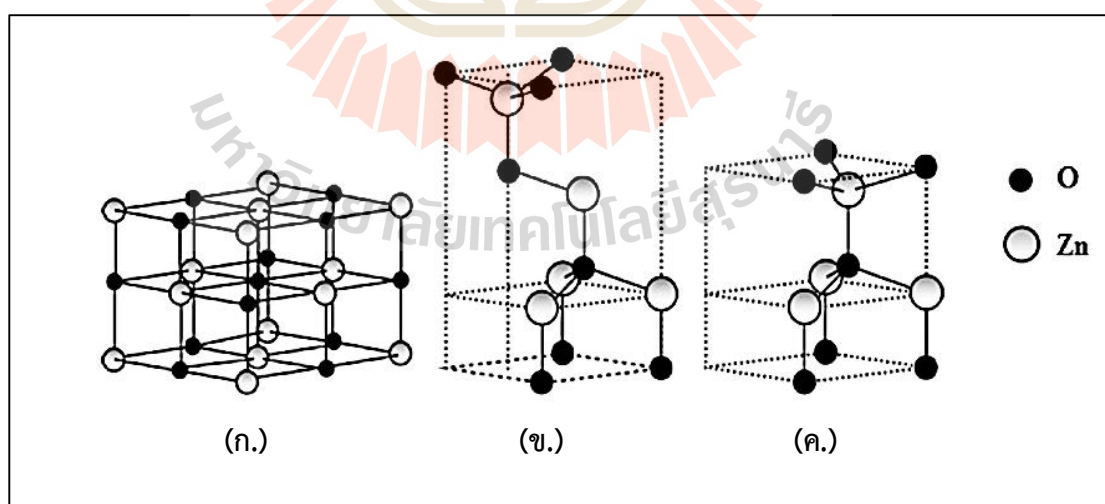
2.3 ซิงค์ออกไซด์

2.3.1 สมบัติทางกายภาพ

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์จากธาตุซิงค์ (Zn) และออกซิเจน (O) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์แสดงดังตารางที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์แบ่งได้เป็น 3 แบบ ได้แก่ cubic rock salt, cubic zinc blende และ hexagonal wurtzite ที่อุณหภูมิห้องโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด ส่วนโครงสร้างผลึกแบบ zinc blende สามารถทำให้เสถียรได้โดยทำให้ผลึกโตบนซับสเตรท (substrate) และโครงสร้างผลึกแบบ rock salt สามารถทำให้เกิดได้ที่ความดันสูง (~ 2 GPa) รูปที่ 2.3 แสดงแบบจำลองโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์

Properties	
Molecular formula	ZnO
Molar mass	81.408 g/mol
Appearance	White solid
Density	5.606 g/cm ³
Melting point	1,975°C (decomposes)
Boiling point	2,360°C



รูปที่ 2.3 แบบจำลองโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์, (ก.) cubic rock salt, (ข.) cubic zinc blende และ (ค.) hexagonal wurtzite [Morkoc & Ozgur, 2009]

2.3.2 แหล่งกำเนิด

ซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากธรรมชาติส่วนใหญ่มาจากแร่ซิงค์ไซต์ (zincite) และมักมีสิ่งเจือปนมาด้วย เช่น แมงกานีส (Mn) เป็นต้น นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ยังสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ และมีความบริสุทธิ์สูง (>90%) ตารางที่ 2.2 แสดงเกรดของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมปัจจุบันแบ่งเป็น 2 วิธีหลัก

1) วิธี Pyrometallurgical synthesis สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โดยใช้ความร้อนเผาไหม้โลหะซิงค์จนเป็นไอแล้วทำให้เกิดการออกซิเดชันกับแก๊สออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ ตัวอย่างเช่น French Process, American Process และ Spray Pyrolysis Process เป็นต้น แต่ละกระบวนการจะได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะที่แตกต่างกัน

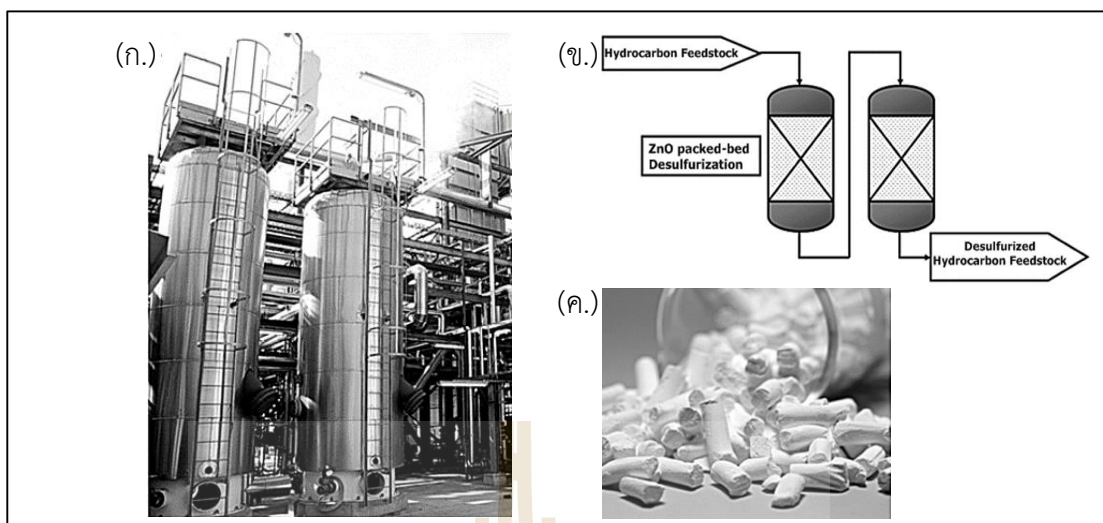
2) วิธี Hydrometallurgical synthesis สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โดยใช้สารละลายในการทำปฏิกิริยา วิธีนี้กระบวนการผลิตจะใช้ต้นทุนต่ำกว่าเนื่องจากใช้ความร้อนในการสังเคราะห์น้อยกว่าแต่ได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีความไวในการทำปฏิกิริยาที่ดีกว่า ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม หรือเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการอื่น ๆ เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 เกรดของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม

ZnO Grade	Nominal Purity (%)	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Production process
Gold Grade	99.995	4-7	French Process
Phama Grade	99.8-99.9	3-9	French Process
White Seal	99.8	3-5	French Process
Green seal	99.6-99.7	4-10	French Process
Red seal	99.5	3-5	French Process
American Grade	98.5-99.5	Max. 3	American Process
Active Grade	93-98	Min. 30	Wet Process
Feed Grade	90.99		Various

2.3.3 การนำไปใช้

ซิงค์ออกไซด์ถูกนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น อุตสาหกรรมยางยนต์ อุตสาหกรรมเซรามิก พลาสติก สี วัสดุทางการแพทย์และทันตกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับซัลเฟอร์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น รูปที่ 2.4 แสดงการใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในอุตสาหกรรมผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน



รูปที่ 2.4 การใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในอุตสาหกรรม, (ก.) สถานที่ที่เป็นกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์, (ข.) แผนภาพอย่างง่ายเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์ของหน่วยป้อนวัตถุดิบไฮโดรคาร์บอน, (ค.) ลักษณะของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้เป็นสารดูดซับในกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์ [Moezzi et al., 2012]

2.4 แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide, H_2S)

2.4.1 สมบัติทางกายภาพและอันตราย

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือเรียกอีกชื่อว่า “แก๊สไข่เน่า” เพราะมีกลิ่นเหม็นคล้ายกลิ่นไข่เน่า เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ลุกติดไฟได้ง่าย มีความเป็นพิษสูงและมีความสามารถในการกัดกร่อน หากสัมผัสหรือสูดดมในปริมาณที่มากเกินไปอาจมีอันตรายถึงชีวิตได้ ตารางที่ 2.3 แสดงระดับความเป็นพิษของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ส่งผลกระทบต่อร่างกาย จากตารางจะเห็นได้ว่าหากได้รับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นมากกว่า 1,000 ส่วนในล้านส่วน (parts per million: ppm) จะทำให้หมดสติทันที หายใจหายใจและเสียชีวิตในเวลาอันรวดเร็ว

2.4.2 แหล่งกำเนิด

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ของแบคทีเรียจากกากตะกอนน้ำเสีย สิ่งปฏิกูล น้ำพุร้อนที่มีกำมะถัน และเกิดจากกลุ่มอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้แก่ การกลั่นแยกปิโตรเลียม การผลิตก๊าซธรรมชาติ การทำเครื่องหนัง การทำเหมือง การทำเยื่อกระดาษ การผลิตเส้นใยเรยอน การทำน้ำตาล และยางมะตอย

2.4.3 การกำจัดและควบคุม

เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความเป็นพิษสูง ทั้งยังมีความสามารถในการกัดกร่อน ดังนั้น กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม (2554) ได้ออกประกาศกำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมและโรงแยกก๊าซธรรมชาติเพื่อเป็นการควบคุมปริมาณแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จากกลุ่มอุตสาหกรรมดังกล่าว ดังนี้

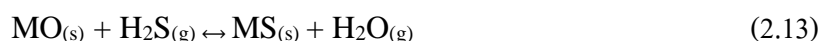
1) มาตรฐานแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จากอากาศเสียที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรม

- ไม่เกิน 100 ppm สำหรับกระบวนการผลิตที่ไม่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิง
- ไม่เกิน 80 ppm สำหรับกระบวนการผลิตที่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิง

2) มาตรฐานแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จากการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงแยกก๊าซธรรมชาติ

- ไม่เกิน 60 ppm สำหรับโรงแยกก๊าซธรรมชาติ

การกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การดูดซับ การควบแน่น การเกิดออกซิเดชัน การเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และการบำบัดกรดแก๊ส เป็นต้น งานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นไปที่การกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยวิธีการดูดซับ โดยใช้สารดูดซับประเภทออกไซด์ของโลหะ (metal oxides) ข้อดีของสารกลุ่มนี้คือมีประสิทธิภาพดีในการใช้งาน มีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่กว้าง มีความสามารถในการจุซัลเฟอร์สูง สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลังผ่านกระบวนการคืนสภาพ และสามารถลดความเข้มข้นของซัลเฟอร์ลงในปริมาณต่ำก่อนเวลาเบรกทูล ตัวอย่างสารดูดซับประเภทออกไซด์ของโลหะ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) แมงกานีสออกไซด์ (Mn₂O₃) โคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) และนิกเกิลออกไซด์ (NiO) สารดูดซับออกไซด์ของโลหะสามารถเกิดปฏิกิริยาการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์แล้วเปลี่ยนเป็นซัลไฟด์ของโลหะนั้นๆ ดังสมการ (2.13) [Garces et al., 2010]



เมื่อ MO และ MS เป็นออกไซด์ของโลหะตั้งต้นและเป็นซัลไฟด์ของโลหะที่ได้จากการทำปฏิกิริยาตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 ระดับความเป็นพิษของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ส่งผลกระทบต่อร่างกาย

ความเข้มข้นของ H ₂ S	ระยะเวลาที่ได้รับ	ผลกระทบต่อร่างกาย
10 ppm	ขณะที่สัมผัสและสูดดม	- เกิดอาการระคายเคืองที่ดวงตา
50 ppm - 100 ppm	1 ชั่วโมง	- จะส่งผลกระทบต่อเนื้อเยื่อนัยน์ตา และระบบทางเดินหายใจ ทำให้หายใจติดขัด
100 ppm	2 - 15 นาที	- จะเกิดอาการไอ ระคายเคืองที่ดวงตา สูญเสียการรับรู้กลิ่น
	16 - 30 นาที	- หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัสต่อไปจะทำให้ระบบหายใจเริ่มติดขัด หายใจลำบากขึ้น เริ่มเจ็บที่นัยน์ตาและมีอาการมึนงงตามมา
	1 ชั่วโมง	- หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัสต่อไป จะมีอาการแสบ ปวดร้อนที่คอเพิ่มขึ้นมาจากอาการก่อนหน้านี้และหากยังมีการสูดดมต่อเนื่องต่อไปจะทำให้เสียชีวิตภายในระยะเวลา 48 ชั่วโมงต่อมา
200 ppm - 300 ppm	1 ชั่วโมง	- หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะส่งผลกระทบต่อระบบเนื้อเยื่อในตาและระบบหายใจอย่างรุนแรง หายใจติดขัด ปวดแสบที่ลำคอและนัยน์ตา
500 ppm - 700 ppm	30 - 60 นาที	- หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะทำให้สมองถูกทำลาย สูญเสียความสามารถในการสังเคราะห์และอาจถึงขั้นเสียชีวิต
700 ppm – 1,000 ppm	ช่วงเวลาสั้นๆ	- หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะทำให้หมดสติอย่างรวดเร็ว หยุดการหายใจและเสียชีวิต
1,000 ppm – 2,000 ppm	ทันทีที่ได้รับ	- หากมีอาการสูดดมหรือสัมผัส จะทำให้หมดสติทันที หยุดการหายใจและเสียชีวิตในเวลาอันรวดเร็ว

2.5 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการแยกสารที่อาศัยการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารที่ต้องการแยกหรือสารถูกดูดซับ (adsorbate) โดยการแพร่ไปสะสมบนบริเวณพื้นผิวของสารดูดซับ (adsorbent) การดูดซับเกิดจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของสารดูดซับและส่งผลให้ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับมีค่าสูงกว่าบริเวณไกลออกไปในวัฏภาคของไหล ซึ่งจะเห็นได้ว่าการดูดซับเป็นปรากฏการณ์พื้นผิว (surface phenomenon) ดังนั้น วัสดุที่เป็นสารดูดซับต้องมีความสามารถดูดซับสารต่อหน่วยน้ำหนักหรือปริมาตรสูง กล่าวคือวัสดุที่เป็นสารดูดซับต้องเป็นวัสดุที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะสูง

2.5.1 การจำแนกประเภทการดูดซับ

เมื่อพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารถูกดูดซับสามารถแบ่งประเภทของการดูดซับได้ดังนี้

1) การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (vander waals forces) และแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) มีค่าความร้อนการดูดซับอยู่ในช่วง 20-40 กิโลจูลต่อโมล ทำให้เกิดกระบวนการผันกลับได้ การดูดซับทางกายภาพจึงดูดซับได้ทั้งแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) และแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)

2) การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนของสารดูดซับและสารถูกดูดซับนำไปสู่การสร้างพันธะเคมีจึงทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูง ค่าความร้อนการดูดซับมากกว่า 80 กิโลจูลต่อโมล การเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้เป็นไปได้ยากมาก และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

ลักษณะความแตกต่าง	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
1. ค่าความร้อนการดูดซับ	ต่ำ (20-40 กิโลจูลต่อโมล)	สูง (> 80 กิโลจูลต่อโมล)
2. สภาพจำเพาะของการดูดซับ	สารดูดซับหนึ่งชนิด ดูดซับสารได้หลายชนิด	สารดูดซับหนึ่งชนิด ดูดซับสารได้บางชนิดขึ้นกับสภาพเคมีของพื้นผิว
3. ลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ	ดูดซับแบบชั้นเดียว/หลายชั้น	ดูดซับแบบชั้นเดียวเท่านั้น
4. อุณหภูมิของการดูดซับ	ดูดซับได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ	ดูดซับได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่า
5. แรงดึงดูดของการดูดซับ	ไม่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็คตรอน แม้อาจเกิดสภาพมีขั้วของสารถูกดูดซับจากการกระจายความหนาแน่นของอิเล็คตรอน	มีการแลกเปลี่ยนอิเล็คตรอนซึ่งนำไปสู่การสร้างพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ
6. สภาพผันกลับได้	สามารถผันกลับได้	การผันกลับได้เป็นไปได้ยาก
7. อัตราเร็วของการดูดซับ	เร็วและขึ้นกับความต้านทานการถ่ายโอนมวลภายในรูพรุนของสารดูดซับ	ช้าและขึ้นกับขั้นตอนของปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวภายในของสารดูดซับ

2.5.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm)

ไอโซเทิร์มการดูดซับเป็นข้อมูลของความสัมพันธ์ที่สภาวะสมดุลระหว่างปริมาณของสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารดูดซับ และความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในวัฏภาคของไหล เมื่อการดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ สำหรับระบบดูดซับแก๊สที่เกิดขึ้นต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต ปริมาณการดูดซับขึ้นกับความดันสัมพัทธ์แสดงดังสมการ (2.14) [ชัยยศ, 2554]

$$V = f(P/P^0)_T \quad (2.14)$$

เมื่อ V คือ ปริมาณการดูดซับ อาจมีหน่วยเป็นจำนวนโมล น้ำหนัก หรือปริมาตรของสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารดูดซับ (mol/g , g/g , $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$)

P/P^0 คือ ความดันสัมพัทธ์

P^0 คือ ความดันไออิ่มตัวของสารถูกดูดซับที่อุณหภูมิของการดูดซับ

T คือ อุณหภูมิของการดูดซับ

ลักษณะไอโซเทิร์มการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC แบ่งออกเป็น 6 รูปแบบ ดังนี้

1) แบบที่ 1 (Type I) ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ๆ และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าสูง ไอโซเทิร์มการดูดซับในลักษณะนี้สามารถพบได้ในการดูดซับเพียงชั้นเดียวของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (Non-Porous) พบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์ และพบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเดียว เช่น ซีโอไลต์

2) แบบที่ 2 (Type II) เป็นการดูดซับของโมเลกุลแบบหลายชั้น โดยเกิดการดูดซับชั้นเดียวจนถึงจุด B จากนั้นจำนวนชั้นโมเลกุลของสารดูดซับจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งความดันสัมพัทธ์มีค่าเข้าใกล้ 1 ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสารดูดซับที่เป็นแก๊สจะควบแน่นเป็นของเหลว ไอโซเทิร์มการดูดซับในลักษณะนี้พบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน สารดูดซับที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ (mesopore and micropore) และสารดูดซับที่มีการกระจายขนาดของรูพรุนที่สามารถดูดซับแบบหลายชั้นได้

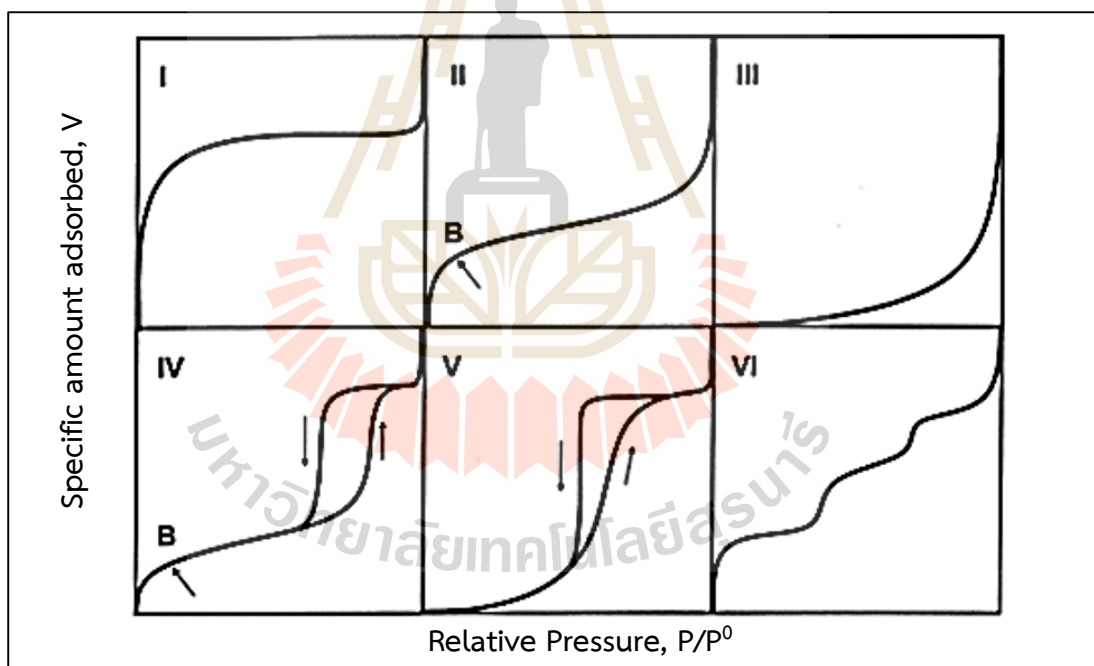
3) แบบที่ 3 (Type III) ไอโซเทิร์มมีลักษณะโค้งหงายและไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ เนื่องจากที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ๆ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารดูดซับทำให้เกิดการดูดซับได้น้อย แต่เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงถึงค่าหนึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับด้วยกันเองช่วยให้เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น

4) แบบที่ 4 (Type IV) ไอโซเทิร์มการดูดซับมีลักษณะคล้ายกับแบบที่ 2 ในช่วงเพิ่มความดัน (Adsorption Branch) และเมื่อความดันสูงขึ้นระดับหนึ่งไอโซเทิร์มจะเบี่ยงขึ้นสูงกว่าแบบที่ 2 จนความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 การดูดซับจะเข้าสู่ค่าคงที่หรือเพิ่มขึ้น จากนั้นในช่วงลดความดัน (Desorption Branch) เส้นไอโซเทิร์มจะไม่ย้อนทับเส้นไอโซเทิร์มในช่วงขาขึ้นทำให้เกิดเป็นวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) เป็นผลจากการเกิดปรากฏการณ์ควบแน่นในหลอดรูเล็ก (Capillary condensation) ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อมีการดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำจะเกิดการดูดซับเพียงไม่กี่ชั้นบนผนังของรูพรุน เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นจะเกิดการควบแน่นของสารดูดซับตามรูพรุนขนาดเล็กและขนาดใหญ่จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์มีค่าเท่ากับ 1 ความดันของระบบจะตกอยู่ภายใต้ความดันไออิ่มตัวของสารดูดซับ รูพรุนของสารดูดซับจะถูกบรรจุด้วยสารดูดซับที่เป็นของเหลว ทำให้มีแรงดึงผิวเกิดขึ้นและส่งผลให้ความดันภายในรูพรุนมีค่าต่ำกว่าความดันภายนอก รูพรุน ดังนั้นการไล่สารดูดซับออกจากรูพรุนจึงต้องลดความดันให้ต่ำกว่า

น้อยกว่าค่าความดันในช่วงเพิ่มความดัน เพื่อให้ได้ปริมาตรของสารดูดซับภายในรูพรุนเท่ากับช่วงเพิ่มความดัน

5) แบบที่ 5 (Type V) ลักษณะของไอโซเทิร์มคล้ายกับแบบที่ 3 แต่จะมีจุดเปลี่ยนกราฟและเกิดวงฮิสเทอรีซิสเหมือนไอโซเทิร์มแบบที่ 4 โดยเส้นไอโซเทิร์มที่ความดันสูงการดูดซับจะเข้าสู่ค่าคงที่หรือเพิ่มขึ้น ไอโซเทิร์มแบบที่ 5 พบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กหรือขนาดกลาง และเกิดกับระบบดูดซับที่แรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับกับสารถูกดูดซับมีค่าน้อย

6) แบบที่ 6 (Type VI) เป็นไอโซเทิร์มแบบขั้นบันได (Stepped Isotherm) โดยขั้นบันไดแต่ละขั้นแสดงถึงลักษณะการดูดซับของแต่ละชั้น คือ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนคงที่ในช่วงเปลี่ยนผ่าน และเกิดการดูดซับสำหรับขั้นถัดไปเรื่อย ๆ ไอโซเทิร์มลักษณะนี้เกิดขึ้นบนผิวของสารดูดซับของแข็งที่มีความสม่ำเสมอของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับ



รูปที่ 2.5 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สตามการจำแนกของ IUPAC [ชัยยศ, 2554]

2.5.3 สมการไอโซเทิร์ม (Isotherm equation)

2.5.3.1 สมการแลงมัวร์ (Langmuir equation)

Irving Langmuir [Langmuir, 1918] ได้นำเสนอสมการไอโซเทิร์มที่ใช้อธิบายไอโซเทิร์มของระบบดูดซับทางกายภาพและทางเคมีสำหรับการดูดซับชั้นเดียว โดยมีสมมติฐาน

ที่เกี่ยวข้อง คือ โมเลกุลแก๊สของสารดูดซับมีพฤติกรรมแบบแก๊สอุดมคติ มีตำแหน่งที่ถูกดูดซับแน่นอน โดยแต่ละตำแหน่งของสารดูดซับสามารถบรรจุโมเลกุลของสารดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น นั่นคือ เกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว ทำให้ค่าความร้อนการดูดซับในแต่ละตำแหน่งมีค่าเท่ากันและไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับที่อยู่ใกล้กัน สมการไอโซเทิร์มการดูดซับแบบแลงมัวร์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ (V) กับความดันที่สภาวะสมดุล (P) ดังสมการ (2.15) [ชัยยศ, 2554]

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.15)$$

เมื่อ V = ปริมาณการดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับ
 V_m = ปริมาณสูงสุดของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับ
 P = ความดันที่สภาวะสมดุล
 b = ค่าคงที่แลงมัวร์ (Langmuir's constant)

สมการ (2.15) [ชัยยศ, 2554] สามารถจัดในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (2.16)$$

หากพล็อตระหว่าง P/V เทียบกับ P จะสามารถหาปริมาณการดูดซับชั้นเดียวสูงสุด (V_m) ได้จากค่าความชันของกราฟและคำนวณค่า b ได้จากจุดตัดแกน Y ดังสมการ (2.17) และ (2.18)

$$\text{ความชัน} = \frac{1}{V_m} \quad (2.17)$$

$$\text{จุดตัดแกน } Y = \frac{1}{bV_m} \quad (2.18)$$

เมื่อทราบค่า V_m แล้วสามารถหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับได้จากสมการ (2.19) [ชัยยศ, 2554] ดังนี้

$$A = V_m N_A a_m \quad (2.19)$$

- เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับ (ตารางเมตรต่อกรัม)
 V_m คือ ปริมาณสูงสุดของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับ (โมลต่อกรัม)
 N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23} โมเลกุลต่อโมล)
 a_m คือ พื้นที่หน้าตัดของหนึ่งโมเลกุลของสารดูดซับ (16.2×10^{-20} ตารางเมตรต่อโมเลกุล สำหรับการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C)

2.5.3.2 สมการ BET (BET equation)

สมการ BET เป็นการค้นพบของบรูเนาเออร์-เอ็มเมทท์-เทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) [Brunauer et al., 1938] จากการศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของสารดูดซับ นับเป็นทฤษฎีแรกสำหรับการดูดซับแบบหลายชั้น ในปัจจุบันเป็นที่นิยมเป็นอย่างมากในการนำสมการ BET มาคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับ สมการ (2.20) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับ (V) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) ได้ดังนี้ [Brunauer et al., 1938]

$$\frac{V}{V_m} = \frac{1}{1-(P/P^0)} - \frac{1}{1+(C-1)(P/P^0)} \quad (2.20)$$

- เมื่อ V คือ ปริมาตรทั้งหมดของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ
 V_m คือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ปกคลุมโมเลกุลหนึ่งชั้นจนเต็มพื้นที่ผิวทั้งหมด
 P คือ ความดันแก๊สไนโตรเจนขณะทดลอง
 P^0 คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน
 P/P^0 คือ ความดันสัมพัทธ์
 C คือ ค่าคงที่ขึ้นกับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

สมการ (2.20) สามารถเขียนในรูปสมการเส้นตรงได้ดังนี้ [Brunauer et al., 1938]

$$\frac{P}{V(P^0-P)} = \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P^0} \right) + \frac{1}{CV_m} \quad (2.21)$$

หากพล็อตระหว่าง $P/(V(P-P^0))$ เทียบกับ P/P^0 จะสามารถหาค่า V_m กับ C ได้จากความชันและจุดตัดแกน Y จากสมการ (2.22) และ (2.23) [Brunauer et al., 1938]

$$\text{ความชัน} = \frac{C-1}{CV_m} \quad (2.22)$$

$$\text{จุดตัดแกน } Y = \frac{1}{CV_m} \quad (2.23)$$

เมื่อทราบค่า V_m ในหน่วยโมลต่อกรัมแล้วสามารถหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับได้จากสมการ (2.24) [ชัยยศ, 2554]

$$A = V_m N_A a_m \quad (2.24)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับแบบ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ปกคลุมโมเลกุลหนึ่งชั้นจนเต็มพื้นที่ผิวทั้งหมด (โมลต่อกรัม)

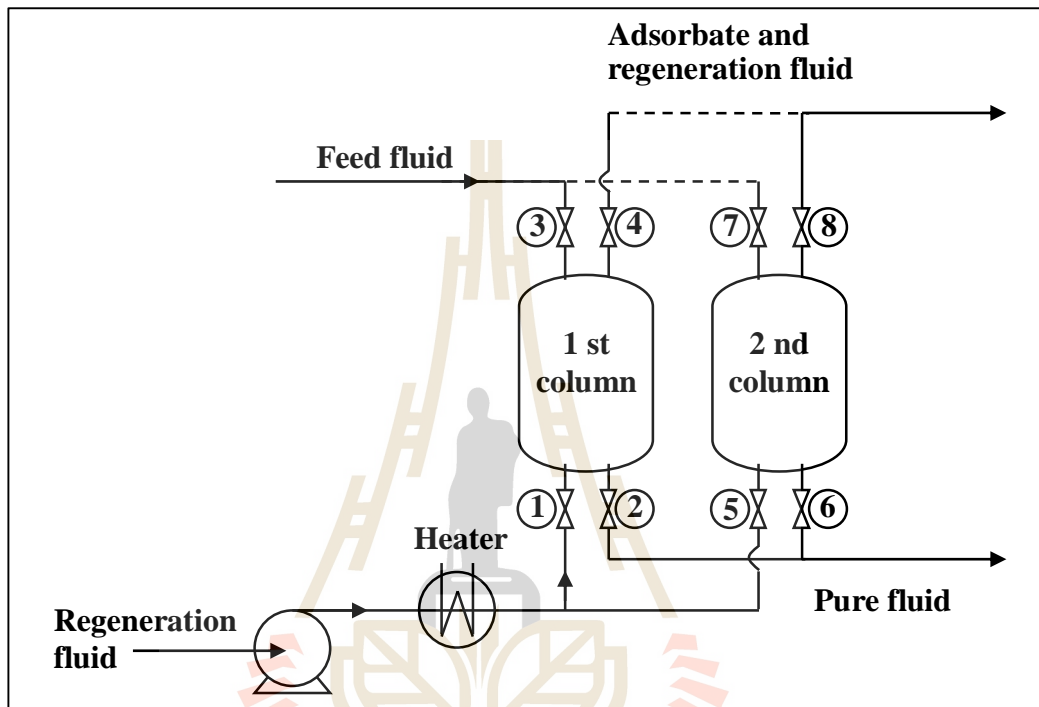
N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23} โมเลกุลต่อโมล)

a_m คือ พื้นที่หน้าตัดของหนึ่งโมเลกุลของสารดูดซับ (16.2x10⁻²⁰ ตารางเมตรต่อโมเลกุลสำหรับการดูดซับแก๊สในโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C)

2.5.4 ระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Adsorption)

ระบบดูดซับแบบเบดนิ่งมักถูกใช้สำหรับกระบวนการดูดซับสาร โดยเฉพาะระบบดูดซับแก๊สในกลุ่มอุตสาหกรรมการแยกสารและการทำบริสุทธิ์ สารดูดซับจะถูกบรรจุในคอลัมน์ จากนั้นของไหลที่มีองค์ประกอบของสารดูดซับจะถูกป้อนผ่านทางเข้าของคอลัมน์ให้ไหลสัมผัสกับสารดูดซับทำให้เกิดกระบวนการดูดซับ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจนกระทั่งสารดูดซับเริ่มเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว ความเข้มข้นของสารดูดซับที่บริเวณทางออกจะเกินระดับที่กำหนดหรือยอมรับได้ การทำงานของระบบดูดซับจะยุติลง จึงต้องทำการคืนสภาพให้สารดูดซับเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง ทำได้โดยใช้ตัวกลางที่มีอุณหภูมิสูงไหลผ่านเบดของสารดูดซับเพื่อไล่สารดูดซับออกจากคอลัมน์ ข้อดีของระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง คือ เป็นระบบดูดซับที่ไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ และไม่เกิด

การเสียดสีของอนุภาคสารดูดซับเพราะอนุภาคไม่มีการเคลื่อนที่ รูปที่ 2.6 แสดงแผนภูมิระบบดูดซับแบบเบดนิ่งที่ประกอบด้วยสองคอลัมน์ โดยทั้งสองคอลัมน์จะทำหน้าที่เป็นทั้งคอลัมน์ดูดซับและคอลัมน์คืนสภาพให้สารดูดซับที่อิ่มตัวและทำงานสลับกันอย่างต่อเนื่องและระบบวาล์วเพื่อควบคุมทิศทางการไหลของสาร

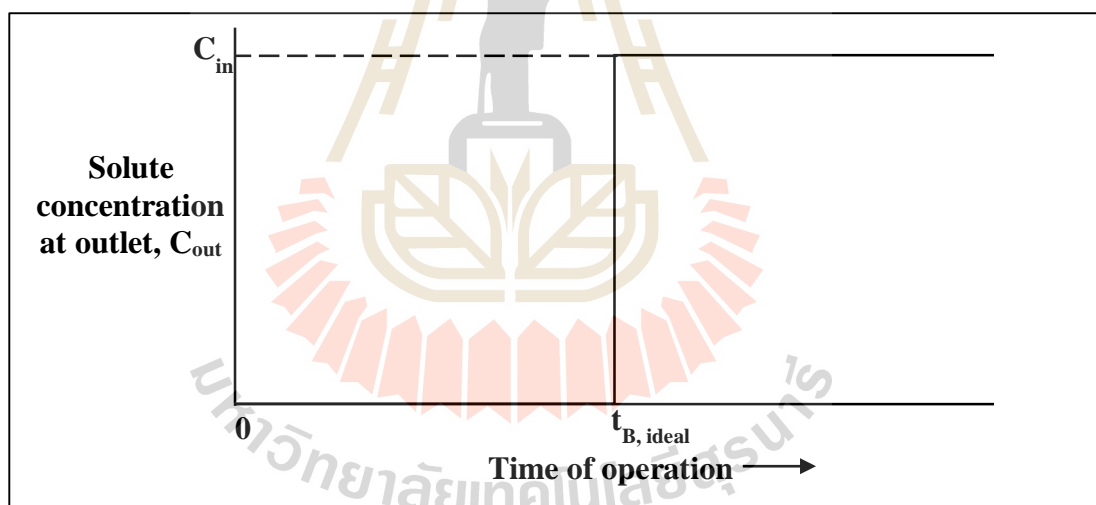


รูปที่ 2.6 แผนภูมิแสดงระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง [ชัยยศ, 2554]

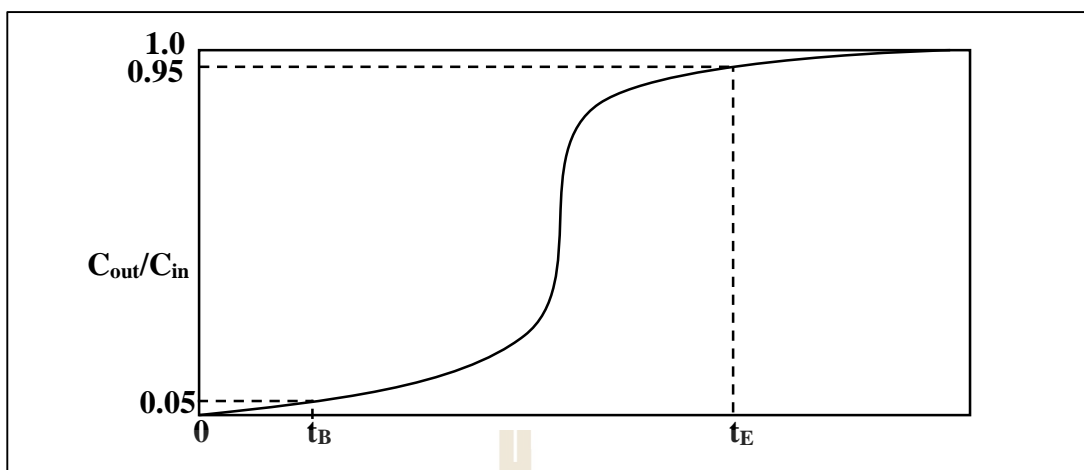
2.5.5 กราฟเบรคทรู (Breakthrough curve)

กราฟเบรคทรูแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารถูกดูดซับบริเวณทางออกของคอลัมน์ (C_{out}/C_{in}) เทียบกับเวลา (t) เมื่อ C_{out} และ C_{in} คือค่าความเข้มข้นของสารถูกดูดซับขาออกและขาเข้าตามลำดับ รูปที่ 2.7 แสดงกราฟเบรคทรูอุดมคติสำหรับระบบดูดซับแบบนิ่ง จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในของไหลจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเท่ากับค่าความเข้มข้นขาเข้าเรียกจุดนี้ว่า จุดเบรคทรูอุดมคติ (ideal breakthrough point) และเวลาที่ใช้ไปนับตั้งแต่ป้อนของไหลเข้าสู่คอลัมน์จนถึงจุดเบรคทรูอุดมคติเรียกว่า เวลาเบรคทรูอุดมคติ (ideal breakthrough time, $t_{B,ideal}$) ดังนั้น จะได้ว่าที่เวลาใด ๆ ที่มีค่าน้อยกว่าเวลาเบรคทรูอุดมคติ ($t < t_{B,ideal}$) ความเข้มข้นขาออกของสารถูกดูดซับในของไหลจะมีค่าเป็นศูนย์ ($C_{out} = 0$) และที่เวลาใด ๆ ที่มีค่ามากกว่าเวลาเบรคทรูอุดมคติ ($t > t_{B,ideal}$) ความเข้มข้นขาออกและขาเข้าของ

สารดูดซับในของไหลจะมีค่าเท่ากัน ($C_{out} = C_{in}$) แต่ในทางปฏิบัตินี้กราฟเบรกทรูที่ได้จะมีลักษณะคล้ายรูปตัวเอสดังรูปที่ 2.8 ดังนั้นการกำหนดเวลาเบรกทรูจะพิจารณาจากระดับความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับได้ของสารดูดซับขาออก หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าเป็นการกำหนดเวลาที่สารดูดซับจะสามารถทำงานได้นับตั้งแต่เริ่มป้อนสารดูดซับเข้าคอลัมน์จนกระทั่งถึงเวลาเบรกทรู เช่น กำหนดเวลาเบรกทรูที่ระดับความเข้มข้นขาออกเท่ากับ 5% ของความเข้มข้นขาเข้า หมายถึง สารดูดซับจะสามารถทำงานได้นับตั้งแต่เริ่มป้อนสารจนกระทั่งค่าความเข้มข้นขาออกของสารดูดซับมีค่าเป็น 5% ของความเข้มข้นขาเข้า ซึ่งหากปล่อยให้สารดูดซับทำงานเกินเวลาเบรกทรู ค่าความเข้มข้นของสารดูดซับบริเวณทางออกคอลัมน์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้สารดูดซับเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวและระบบดูดซับจะถูกยุดติงหรือเข้าสู่สมดุลสุดท้าย เวลาที่ระบบดูดซับเข้าสู่สมดุลสุดท้ายนี้เรียกว่า เวลาเข้าสู่สมดุล (equilibrium time, t_e) โดยอาจพิจารณาที่ระดับความเข้มข้นขาออกเข้าใกล้ระดับความเข้มข้นที่ขาเข้า เช่น ที่ระดับความเข้มข้นขาออกเป็น 95% ของระดับความเข้มข้นขาเข้า



รูปที่ 2.7 กราฟเบรกทรูอุดมคติ [ชัยยศ, 2554]



รูปที่ 2.8 กราฟเบรกทรูสำหรับระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง การกำหนดเวลาเบรกทรู (t_B) และเวลาเข้าสู่สมดุล (t_E) [ชัยยศ, 2554]

2.5.6 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นหนึ่งในวิธีการแยกสารด้วยวิธีโครมาโตกราฟี ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1951 โดย James และ Martin [James & Martin, 1952] สามารถใช้ในการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ มีความรวดเร็วและความแม่นยำสูง องค์ประกอบที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี ได้แก่ วัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ซึ่งต้องมีสถานะเป็นแก๊สและวัฏภาคอยู่กับที่ (stationary phase) อาจมีสถานะเป็นของแข็งหรือของเหลว หากวัฏภาคอยู่กับที่เป็นของแข็ง เรียกว่า gas-solid chromatography (GSC) และการใช้วัฏภาคอยู่กับที่เป็นของเหลว เรียกว่า gas-liquid chromatography (GLC) การจำแนกลักษณะเฉพาะของตัวอย่างทำได้โดยการเปรียบเทียบค่ารีเทนชันไทม์ (retention time, t_R) ซึ่งเป็นเวลาที่ใช้ในการเดินทางผ่านคอลัมน์ของตัวถูกละลาย มีความสัมพันธ์กับปริมาณของวัฏภาคเคลื่อนที่ สำหรับการใช้ในการเดินทางผ่านคอลัมน์ของตัวถูกละลายหรือรีเทนชันโวลูม (retention volume, V_R) ดังสมการ (2.25) [ชุติมา, 2546]

$$t_R = V_R / F \quad (2.25)$$

เมื่อ F คือ อัตราการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่ (flow rate)

โดยสามารถคำนวณค่ารีเทนชันโวลูมได้จากสมการ (2.26) [ชุดิมา, 2546]

$$V_R = \frac{K}{\rho_s} \times \frac{273}{T_c} \quad (2.26)$$

เมื่อ	K	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย
	ρ_s	คือ ความหนาแน่นของวัฏภาคอยู่กับที่
	T_c	คือ อุณหภูมิของคอลัมน์

หลักการทำงานโดยทั่วไปของเครื่องมือแก๊สโครมาโตกราฟี เริ่มต้นจากสารตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นไอจากความร้อนของระบบฉีดสารตัวอย่าง (injection system) ก่อนถูกฉีดเข้าสู่คอลัมน์ (column) ที่บรรจุอยู่ในเตา (oven) ที่ควบคุมอุณหภูมิได้อย่างแม่นยำ โดยไม่ทำให้เกิดการแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างและสารตัวอย่างต้องไม่เกิดปฏิกิริยากับวัฏภาคเคลื่อนที่และวัฏภาคอยู่กับที่ เมื่อเข้าสู่คอลัมน์โมเลกุลของแก๊สในสารตัวอย่างจะเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ด้วยเวลาที่แตกต่างกัน และเมื่อผ่านคอลัมน์ที่ขาออกแก๊สแต่ละชนิดจะถูกตรวจพบด้วยตัวตรวจวัดสัญญาณจากนั้นสัญญาณจะถูกส่งไปยังหน่วยประมวลผลและบันทึกข้อมูล รูปที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือแก๊สโครมาโตกราฟี สามารถจำแนกได้ดังนี้

1) แก๊สตัวพา (carrier gas) ทำหน้าที่พาสารตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์ ต้องเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือ ฮีเลียม และต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างหรือวัฏภาคอยู่กับที่

2) ระบบฉีดสารตัวอย่าง (injection system) เป็นส่วนที่สารตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นไออย่างรวดเร็วจากความร้อนของหัวฉีด (injector) ก่อนจะเข้าสู่คอลัมน์โดยอาศัยแก๊สตัวพา

3) คอลัมน์ (column) สำหรับคอลัมน์ที่ใช้ในแก๊สโครมาโตกราฟีแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ แพ็คคอลัมน์ (packed column) และคาปิลลารีคอลัมน์ (capillary column) รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะภายในที่แตกต่างกันของแพ็คคอลัมน์และคาปิลลารีคอลัมน์ โดยคอลัมน์แต่ละชนิดมีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกันดังนี้

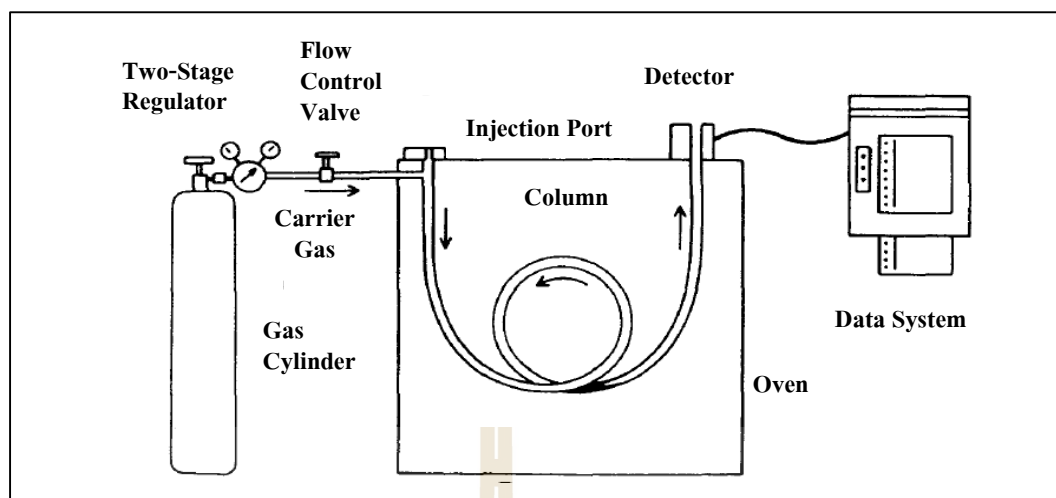
1. แพ็คคอลัมน์ ทำจากแก้วหรือโลหะเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/4 หรือ 1/8 นิ้ว ยาว 1-3 เมตร ภายในคอลัมน์บรรจุด้วยของแข็งซึ่งมีลักษณะเป็นผง (powder) หรือเป็นเม็ด (granular) และถูกเคลือบบนพื้นผิวด้วยวัฏภาคอยู่กับที่ที่เป็นของเหลวร้อยละ 1-25 โดยวัฏภาคอยู่กับที่ที่เป็นของเหลวจะมีความหนืดและมีพื้นที่ผิวสูง

2. คาปิลลารีคอลัมน์ ทำจากฟิวส์ซิลิกา (fuse silica) เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1-0.53 มิลลิเมตร ยาว 10-100 เมตร ผึงภายในคอลัมน์ถูกเคลือบด้วยวัสดุที่อยู่กับที่ที่เป็นของเหลว และมีความหนา 0.1-5.0 ไมโครเมตร

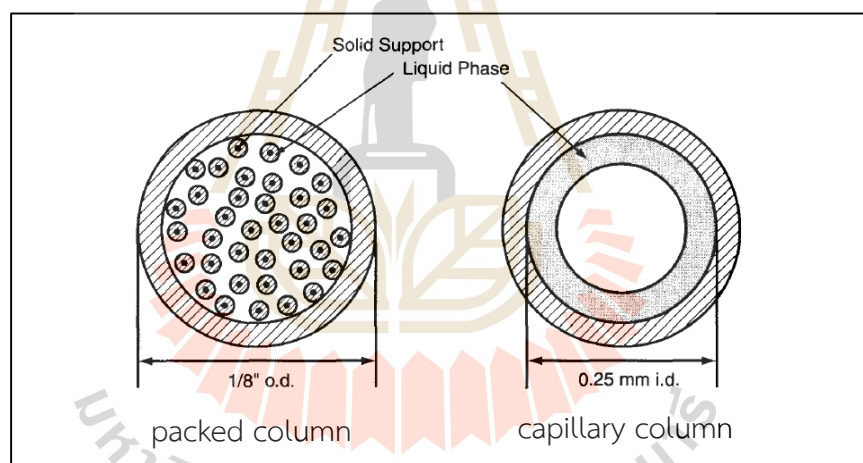
4) เตา (oven) เป็นส่วนที่คอลัมน์บรรจุอยู่ใน ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ให้คงที่ด้วยตัวควบคุมอุณหภูมิ (thermostat)

5) ตัวตรวจวัดสัญญาณ (detector) ทำหน้าที่ตรวจสอบปริมาณของสารเมื่อออกจากคอลัมน์ ตัวตรวจวัดสัญญาณที่นิยมใช้มีอยู่สองชนิด คือ ตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดเทอร์มอลคอนดักทิวิตี (thermal conductivity detector, TCD) ตรวจวัดสัญญาณจากการนำความร้อนของสารตัวอย่างโดยวัดการเปลี่ยนแปลงความร้อนของขดลวดนำความร้อนที่อยู่ภายในตัวตรวจวัดสัญญาณเมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างเข้ามาสัมผัส ทำให้สามารถตรวจหาสารได้ทุกชนิดที่มีค่าการนำความร้อนที่แตกต่างจากแก๊สตัวพา และตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชัน (flame ionization detector, FID) จะตรวจวัดสัญญาณจากการเกิดไอออนของสารตัวอย่างที่ถูกเผาไหม้ในเปลวไฟของไฮโดรเจนหรือออกซิเจน และโดยไอออนของสารตัวอย่างจะทำให้เกิดกระแสนาเล็ก จากนั้นสัญญาณจะถูกขยายและส่งเข้าสู่ระบบประมวลผลและวิเคราะห์ผลต่อไป ตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชันสามารถวิเคราะห์สารประกอบที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ได้ดีและมีความไวในการวิเคราะห์เร็วกว่าตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดเทอร์มอลคอนดักทิวิตี

6) หน่วยบันทึกข้อมูลและแสดงผล (data system) จะเก็บบันทึกข้อมูลที่ได้จากตัวตรวจวัดสัญญาณ โดยนำปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวตรวจวัดสัญญาณกับสารตัวอย่างมาแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าและส่งไปยังหน่วยบันทึกข้อมูลให้ทำการวิเคราะห์และแสดงผลออกมาในรูปของโครมาโตแกรม (chromatogram) พล็อตระหว่างความเข้มของสัญญาณเทียบกับเวลา



รูปที่ 2.9 องค์ประกอบหลักของแก๊สโครมาโตกราฟี [McNair & Miller, 1998]



รูปที่ 2.10 ลักษณะภายในของแพ็คคอลัมน์และคาปิลลารีคอลัมน์ [McNair & Miller, 1998]

2.6 ปฏิกริยาระหว่างแก๊สกับของแข็ง (Gas-solid reaction)

พิจารณาปฏิกริยาระหว่างแก๊ส A กับของแข็ง B เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสาร R ดังสมการ (2.27)

[Baasel & Stevens, 1961]



จากสมการ (2.27) จะเห็นได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับของแข็งจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดที่ผิวของสารที่เป็นของแข็งและที่สภาวะสมดุลจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ประกอบด้วยปฏิกิริยาไปข้างหน้า (forward reaction) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น $B_{(s)}$ และความดันย่อยของสาร $A_{(g)}$ ที่บริเวณรอบพื้นผิวของสาร $B_{(s)}$ และปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse reaction) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสาร $R_{(g)}$ ดังนั้นสามารถเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ (2.28) [Baasel & Stevens, 1961]

$$r = kp'_A x_B - k'x_R \quad (2.28)$$

- เมื่อ r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา
 k คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า
 k' คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ
 p'_A คือ ความดันย่อยของแก๊ส A บริเวณพื้นผิวของสาร B
 x_B คือ ความเข้มข้นของสาร B
 x_R คือ ความเข้มข้นของสาร R

โดยทั่วไปความดันย่อยของแก๊ส A ที่บริเวณพื้นผิวของสาร B จะมีค่าน้อยกว่าค่าความดันรวมของแก๊ส A แต่เมื่อความดันรวมของแก๊ส A มีค่าต่ำ ๆ แก๊ส A จะมีพฤติกรรมเป็นแก๊สอุดมคติ (ideal gas) ดังนั้น ความดันย่อยของแก๊ส A บริเวณพื้นผิวของสาร B แสดงดังสมการ (2.29) [Baasel & Stevens, 1961]

$$p'_A = \delta p_A = \delta y_A P \quad (2.29)$$

- เมื่อ p_A คือ ความดันย่อยของแก๊ส A บริเวณที่ไม่ใช่พื้นผิวของสาร B
 δ คือ proportionality factor, $0 < \delta < 1$
 y_A คือ เศษส่วน โมลของแก๊ส A
 P คือ ความดันรวมของแก๊ส A

ถ้าปฏิกิริยาในสมการ (2.27) ไม่ได้เกิดที่สภาวะสมดุล การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับอัตราการสูญเสียสาร B และ A ดังสมการ (2.30) [Baasel & Stevens, 1961]

$$r = -\frac{dx_B}{dt} = k\delta y_A P x_B \quad (2.30)$$

เมื่อพิจารณาสมดุลวัสดุ (materials balance) ของแก๊ส A ที่บริเวณพื้นผิวของสาร B ตามทิศทางการไหลของแก๊ส A ผ่านพื้นที่หน้าตัดและความหนา d_z ที่สภาวะคงตัว (steady state) อัตราการไหลรวมของแก๊สเขียนได้ดังสมการ (2.31) [Baasel & Stevens, 1961]

$$G \frac{dy_A}{dz} = \frac{dx_B}{dt} \quad (2.31)$$

แทนค่า $\frac{dx_B}{dt}$ จากสมการ (2.30) ลงในสมการ (2.31) จะเขียนได้เป็น [Baasel & Stevens, 1961]

$$G \frac{dy_A}{dz} = -k\delta y_A P x_B \quad (2.32)$$

เมื่อ G คือ อัตราการไหลรวมของแก๊ส

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1 สารดูดซับประเภทสารประกอบออกไซด์ของโลหะ (Metal oxides)

Tzu-Hsing Ko et al. (2005) ได้เตรียมออกไซด์ของโลหะ 6 ชนิด ได้แก่ ซิงค์ คอปเปอร์ เหล็ก แมงกานีส โคบอลต์ และซีเรียม ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงบนแกรมม่า-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ด้วยวิธี incipient wetness impregnation พร้อมทั้งเปรียบเทียบการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สสังเคราะห์ (syngas) ซึ่งมีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10,000 ppm ที่อุณหภูมิ 500 – 700°C ในบรรยากาศรีดักชัน (reduction atmosphere) ผลวิเคราะห์ด้วย XRD หลังการดูดซับซัลเฟอร์พบว่า ออกไซด์ของโลหะทุกชนิดจะเกิดปฏิกิริยาแล้วเปลี่ยนเป็นซัลไฟด์ของโลหะ ยกเว้นสารดูดซับชนิดซีเรียมออกไซด์จะเปลี่ยนเป็น Ce_2SO_4 กราฟเบรคทูล์หลังผ่านการดูดซับซัลเฟอร์จาก

ไฮโดรเจนซัลไฟด์พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเวลาเบรกทรมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 700°C สารดูดซับชนิด Mn/ γ -Al₂O₃ มีเวลาเบรกทรวงสุดที่ 67 นาที ในขณะที่สารดูดซับชนิด Zn/ γ -Al₂O₃ เบรกทรวงสุดที่ 15 นาที หากเปรียบเทียบค่าเบรกทรวงจากการทดลองกับค่าทางทฤษฎีแล้วพบว่าเวลาเบรกทรวงของสารดูดซับชนิด Mn/ γ -Al₂O₃ มีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมาก แต่สารดูดซับชนิด Zn/ γ -Al₂O₃ กลับมีค่าแตกต่างจากค่าทางทฤษฎีมาก เนื่องจากพบตะกอนสีขาวในระหว่างทำการทดสอบการดูดซับและเมื่อทำการตรวจสอบพบว่าเป็นโลหะซิงค์ที่ถูกรีดิวซ์ (reduce) จากซิงค์ออกไซด์ในบรรยากาศรีดักชัน ส่วนกรณีของสารดูดซับชนิด Cu/ γ -Al₂O₃ ถึงแม้จะมีเวลาเบรกทรวงต่ำกว่าสารดูดซับชนิด Fe/ γ -Al₂O₃ และ Co/ γ -Al₂O₃ ตามลำดับ แต่กลับพบว่าเวลาเบรกทรวงมีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมาก ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบเวลาเบรกทรวงสามารถเรียงลำดับได้ตามชนิดของสารดูดซับได้ดังนี้ Mn > Fe = Co > Cu > Zn ส่วนในกรณีของ Ce/ γ -Al₂O₃ นั้นหลังดูดซับเกิดปฏิกิริยาเป็น Ce₂SO₂ ทั้งยังมีค่าความจุซัลเฟอร์ทางทฤษฎีน้อยมากเมื่อเทียบกับสารดูดซับชนิดอื่นจึงไม่สามารถเปรียบเทียบเวลาเบรกทรวงได้

Suk Yong Jung et al. (2006) เตรียมสารดูดซับ ZnO-Al₂O₃ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมพร้อมทั้งเติมโลหะ 4 ชนิด ได้แก่ เหล็ก (Fe), ซีเรียม (Ce), โคบอลต์ (Co) และนิกเกิล (Ni) ร้อยละ 5 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ผลการวิเคราะห์จาก XRD พบว่าก่อนดูดซับซัลเฟอร์วัฏภาคหลักของสารดูดซับที่เกิดขึ้นคือ ZnO กับ ZnAl₂O₄ ยกเว้นสารดูดซับที่เติม Ce เกิดวัฏภาค CeO₂ และหลังการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 480°C พบสารประกอบซัลไฟด์เพียง ZnS จาก ZnO เท่านั้น โดยที่ ZnAl₂O₄ รวมไปถึง CeO₂ ไม่เกิดปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ อย่างไรก็ตามโลหะทั้ง 4 ชนิดช่วยลดอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการคืนสภาพจาก 650°C ลงมาเหลือ 580°C และจาก 600 นาที เหลือ 300 นาที นอกจากนี้กราฟเบรกทรวงแสดงให้เห็นว่าสารดูดซับ ZnO-Al₂O₃ ที่เตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วมมีเวลาเบรกทรวงและความจุซัลเฟอร์ที่ดีกว่า ZnO-Al₂O₃ และ ZnO-TiO₂ ที่เตรียมจากวิธี physical mixing เนื่องจากสารดูดซับ ZnO-Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงกว่า

Suk-Hwan Kang et al. (2007) ศึกษาผลของสารดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ดูดซับสารประกอบซัลเฟอร์ ได้แก่ เทิร์ตบิวทิลเมอร์แคปแทน (tert-butylmercaptan:TBM) เตตระไฮโดรไทโอฟีน (tetrahydro-thiophene: THT) ไดเมทิลซัลไฟด์ (dimethyl sulfide: DMS) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) ในแก๊สเชื้อเพลิงจากสถานีไฮโดรเจน โดยใช้สารดูดซับซิงค์ออกไซด์จากผู้ผลิต (ZnO-G72D) เปรียบเทียบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 200°C กับสารดูดซับที่สังเคราะห์ได้จากวิธีตกตะกอนร่วม ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์ (CuO-ZnO) คอปเปอร์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-Al₂O₃) ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (ZnO-Al₂O₃) และคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ (CuO-ZnO-Al₂O₃) ผลการดูดซับซัลเฟอร์ของ

สารดูดซับชนิดต่างๆ พบว่าซิงค์ออกไซด์จากผู้ผลิตดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีที่สุด และคอปเปอร์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีที่สุด

OguZ Kavan et al. (2008) เตรียมสารดูดซับชนิด CuO/SBA-15 ด้วยวิธี wet impregnation method โดยเติมคอปเปอร์ (Cu) ร้อยละ 21.97 (SIP-20) และ 40.20 (SIP-40) สกัดส่วนโดยน้ำหนักลงใน SBA-15 แล้วนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ด (pellet) ก่อนนำไปทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าทั้ง SIP-20 และ SIP-40 เกิดวัฏภาค CuO และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET พบว่า SIP-20 มีพื้นที่ผิวสูงถึง $556 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่ SIP-40 มีพื้นที่ผิว $371 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่หลังการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 500°C กราฟเบรคทรูแสดงให้เห็นว่าเวลาเบรคทรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทรูของ SIP-40 สูงกว่า SIP-20 ถึงแม้ SIP-20 จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าก็ตาม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงแสดงให้เห็นว่าปริมาณ Cu ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการดูดซับซัลเฟอร์มากกว่าพื้นที่ผิวของสารดูดซับ

Wei Xie et al. (2010) เตรียมสารดูดซับจาก Fe_2O_3 กับ CeO_2 โดยมีสัดส่วน Fe:Ce เท่ากับ 8:2 สกัดส่วนโดยโมล ลงบนเถ้าถ่านหิน (coal ash) ด้วยวิธี physical mixing พร้อมทั้งทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สถ่านหินจำลอง (coal gas) ที่มีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.47% ที่อุณหภูมิ $400\text{-}600^\circ\text{C}$ โดยใช้สารดูดซับชนิด $\text{F}_8\text{C}_2\text{AS}$ ($\text{Fe}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$:ash:binder เท่ากับ 8:2:1 สกัดส่วนโดยน้ำหนัก) ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า เกิดสารประกอบซัลไฟด์ของเหล็กกับซัลเฟอร์ Fe_{1-x}S หลังผ่านกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์ ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัญญาณของอนุภาคสารดูดซับจากผล SEM นอกจากนี้ผลจากกราฟเบรคทรูพบว่าเวลาเบรคทรูของสารดูดซับ $\text{F}_8\text{C}_2\text{AS}$ มีค่าเท่ากับ 21.5, 32.5 และ 36.5 นาที ที่อุณหภูมิ 420°C , 520°C และ 620°C ตามลำดับ และมีค่าความจุซัลเฟอร์เท่ากับ 27.5% และ 29.5% ที่อุณหภูมิ 520°C และ 620°C ตามลำดับ แสดงให้เห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเวลาเบรคทรูและค่าความจุซัลเฟอร์จะมีค่าสูงขึ้นด้วย และการใช้เถ้าถ่านหินที่มีขนาดอนุภาคเล็กยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์ด้วย

Sekhvatjou M.S. et al. (2014) เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์ของซิงค์ออกไซด์ขนาดอนุภาค 120 และ 80 nm กับเหล็กออกไซด์ขนาดอนุภาค 140 และ 20 nm จากสารประกอบซัลเฟอร์ ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) คาร์บอนิลซัลไฟด์ (COS) เมทิลเมอร์แคปแทน (C_1SH) เอทิลเมอร์แคปแทน (C_2SH) ไดเมทิลซัลไฟด์ (DMS) และคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) จากก๊าซธรรมชาติด้วยกระบวนการออกซิไดซ์ ผลการดูดซับซัลเฟอร์พบว่าซิงค์ออกไซด์ขนาด 120 nm ดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงสุดถึง 83.8% และดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์ได้ดีที่สุดที่ 20% ซิงค์ออกไซด์ขนาด 80 nm ดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงสุดถึง 93.2% และดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์ได้ดีที่สุดที่ 20% เหล็กออกไซด์ขนาด 140 nm ดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงสุดถึง 58% และ

ดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ได้ต่ำสุดที่ 7.6% เหล็กออกไซด์ขนาด 20 mm
ดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงสุดถึง 95.9% และดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊ส
คาร์บอนิลซัลไฟด์ได้ต่ำสุดที่ 56.9% จากผลการทดลองที่กล่าวมาสามารถสรุปได้ว่าเมื่อสารดูดซับ
มีขนาดอนุภาคเล็กลงจะช่วยให้สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้มากขึ้น และเหล็กออกไซด์สามารถ
ดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีกว่าเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากกว่าซิงค์ออกไซด์

2.7.2 การพัฒนาสารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์สำหรับดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์

สารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์ถือเป็นสารดูดซับชนิดหนึ่งที่นักวิจัยให้ความสนใจ
เป็นอย่างมาก เนื่องจากมีค่าความจุซัลเฟอร์ในทางทฤษฎีสูง สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่
กว้าง ทั้งยังสามารถคืนสภาพแล้วนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายรอบ ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาและพัฒนา
สารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์ ได้แก่

Ivan I. Novochinskii et al. (2004) เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์
จากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์จากผู้ผลิต
สองราย คือ Haldor-Topose (ZnO plate shape) และ Engelhard Corporation (ZnO agglomerate
particle) ด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ได้แก่
อุณหภูมิการดูดซับ ปริมาณไอน้ำ อัตราการไหลต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ และความเข้มข้น
ของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า โดยนำสารดูดซับซิงค์ออกไซด์จากผู้ผลิตทั้งสองรายมา
ขึ้นรูปแบบอัดรีดแล้วทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ในช่วงอุณหภูมิ 300-400°C และป้อนแก๊สดังต้น
ที่มีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 1-8 ส่วนในล้านส่วนผสมกับแก๊สไฮโดรเจน
และไนโตรเจน และมีปริมาณไอน้ำร้อยละ 13-20 โดยปริมาตรด้วยอัตราการไหลต่อปริมาตรของ
เครื่องปฏิกรณ์ 2660-8775 ต่อชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์จาก Engelhard
Corporation มีประสิทธิภาพดีกว่าจาก Haldor-Topose โดยที่สารดูดซับซิงค์ออกไซด์จาก Engelhard
Corporation สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้สูงสุด 2.81 g S/100 g ZnO ที่อุณหภูมิ 300°C และมี
ค่าความจุซัลเฟอร์ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับ เมื่อลดความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์
ขาเข้าและอัตราการไหลต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้น แต่
การเพิ่มขึ้นของปริมาณไอน้ำจะยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของอนุภาคสารดูดซับซิงค์ออกไซด์กับ
แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

Kiseok Kim et al. (2007) ศึกษาการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก
steam-hydrogasification ด้วยระบบดูดซับแบบเบดแพ็ค (packed-bed reactor) ของสารดูดซับ
ซิงค์ออกไซด์ทางการค้า โดยมีปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาณไอน้ำ อัตราการไหลต่อปริมาตร
ของเครื่องปฏิกรณ์ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า และขนาดอนุภาคของสารดูดซับ

ซิงค์ออกไซด์ โดยทำการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ขนาดอนุภาค 150-1,000 μm ในช่วงอุณหภูมิ 250-450°C ใช้แก๊สตั้งต้นที่มีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 100-2,000 ส่วนในล้านส่วนผสมกับแก๊สไนโตรเจนและมีปริมาณไอน้ำร้อยละ 0-45 โดยปริมาตร อัตราการไหลต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในช่วง 8,000-24,000 ต่อชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 330-360°C โดยที่การลดลงของอัตราการไหลต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ ปริมาณไอน้ำ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้า รวมไปถึงการลดขนาดอนุภาคของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ส่งผลให้เวลาเบรกทรมีค่าเพิ่มขึ้นและช่วยเพิ่มความจุซัลเฟอร์ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์

Li Fen et al. (2007) ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิห้องของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่เตรียมจากวิธีโซลเจล และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) กับซิงค์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียม (Ce-ZnO) ร้อยละ 4 สัดส่วนโดยโมล โดยเตรียมจากวิธีตกตะกอน ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ผลการวิเคราะห์จาก XRD พบว่าสารดูดซับชนิดซีเรียมออกไซด์เกิดวัฏภาค CeO_2 สารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์เกิดวัฏภาค ZnO และสารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียมเกิดวัฏภาค ZnO โดยไม่พบ peak ของวัฏภาค CeO_2 เนื่องจากผลจาก XPS แสดงให้เห็นว่าการเจือซีเรียมทำให้เกิดช่องว่างในตำแหน่งอะตอมของซิงค์ หลังการดูดซับผลจาก XRD พบว่าเกิดวัฏภาค ZnS แสดงให้เห็นว่าสารดูดซับทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และเกิดผลิตภัณฑ์เป็นซิงค์ซัลไฟด์ โดยที่สารดูดซับชนิดซิงค์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียมสามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีที่สุด เนื่องจากการเจือซีเรียมในซิงค์ออกไซด์ช่วยลดขนาดอนุภาคและเพิ่มพื้นที่ผิวของซิงค์ออกไซด์

Xiaohui Wang et al. (2008) เตรียมสารดูดซับชนิด ZnO/SBA-15 ด้วยวิธี incipient wetness impregnation โดยเติม Zn ปริมาณ 0.5-9.0% สัดส่วนโดยน้ำหนัก ลงบน SBA-15 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิห้องของสารดูดซับ ZnO/SBA-15 กับสารดูดซับทางการค้า ผลการทดลองพบว่าสารดูดซับ ZnO/SBA-15 สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีกว่าสารดูดซับทางการค้า โดยสารดูดซับ ZnO/SBA-15 ที่เติม Zn 3.04% มีเวลาเบรกทรวงสูงสุดที่ 39 นาที และความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรวง 436 มิลลิกรัมซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ ซึ่งสามารถลดความเข้มข้นของซัลเฟอร์ลงไปได้ต่ำถึงระดับส่วนในพันล้านส่วน (parts per billion: ppb) นอกจากนี้ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าการใช้ SBA-15 ที่มีรูพรุนในระดับไมโคร (micro) และ มีโซ (meso) อยู่จำนวนมากช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้นซึ่งนำไปสู่การเกิดประสิทธิภาพที่ดีของสารดูดซับอีกด้วย

You Jin Lee et al. (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีใช้เมทริกซ์ช่วย (matrix-assisted method) โดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ได้แก่ ซิงค์อะซิเตทไดไฮเดรต

($ZnC_2H_3O_2$) $_2 \cdot 2H_2O$) ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) และซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) และใช้ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นเมทริกซ์ (matrix) ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ซิงค์อะซิเตทเป็นสารตั้งต้นจะได้อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ที่มีขนาดอนุภาค 1-2 μm และแต่ละดอกประกอบด้วยอนุภาคขนาด 10-20 nm และมีพื้นที่ผิว 38.8 m^2/g เมื่อสารตั้งต้นเป็นซิงค์ไนเตรทจะได้อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นแผ่นบางมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20-30 nm และมีพื้นที่ผิว 40.7 m^2/g และเมื่อใช้ซิงค์คลอไรด์เป็นสารตั้งต้นพบว่าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคประมาณ 50-100 nm และมีพื้นที่ผิว 24.2 m^2/g ผลการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 500°C จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ พบว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ซิงค์อะซิเตทเป็นสารตั้งต้นสามารถดูดซับซัลเฟอร์มีเวลาเบรกทิวสูงสุดที่ 90 ชั่วโมงสำหรับการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และประมาณ 65 ชั่วโมงสำหรับการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ โดยสามารถดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแก๊สคาร์บอนิลซัลไฟด์ได้ปริมาณ 2.56 และ 1.86 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมสารดูดซับ ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ซิงค์อะซิเตทเป็นสารตั้งต้นมีประสิทธิภาพดีกว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยซิงค์คลอไรด์และซิงค์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้น ถึงแม้ว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ซิงค์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้นจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าก็ตาม

Dahao Jiang et al. (2010) เตรียมสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์ ($cp-C_xZ_y$ เมื่อ x คือจำนวน โมลของ Cu, y คือจำนวน โมลของ Zn) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation, cp) และสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์ ($cp-C_xZ_yAl_{10}$ และ $mp-C_xZ_yAl_{10}$) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีตกตะกอนพร้อม (multi-precipitation, mp) โดยเตรียมสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์เท่ากับ 0/100, 11/89, 33/67, 50/50, 67/33, 89/11 และ 100/0 และสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0/90/10, 10/80/10, 30/60/10, 45/45/10, 60/30/10, 80/10/10 และ 90/0/10 ผลการวิเคราะห์จาก XRD ก่อนทดสอบการดูดซับของสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์และสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์ตรวจสอบพบวัฏภาค CuO และ ZnO โดยที่ความเข้มสัญญาณ (intensity) ของวัฏภาค CuO สูงขึ้นเมื่อสัดส่วน Cu/Zn สูงขึ้น ทั้งนี้ไม่พบสารประกอบออกไซด์ของอะลูมิเนียมสำหรับสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์ อย่างไรก็ตามการเติมอะลูมิเนียมช่วยลดขนาดอนุภาคของสารดูดซับคอปเปอร์ซิงค์อะลูมิเนียมออกไซด์ หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ในช่วงอุณหภูมิ 25-100°C พบว่าสารดูดซับทั้งสองชนิดเกิดวัฏภาค CuS และ ZnS และกราฟเบรกทิวแสดงให้เห็นว่าเมื่อสัดส่วน Cu/Zn เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มเวลาเบรกทิวเนื่องจากวัฏภาคคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีพื้นที่ผิวสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

Hector F. Garces et al. (2010) นำซิงค์ออกไซด์ทางการค้ามาทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ในช่วงอุณหภูมิ 60-400°C พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับ เวลาเบรกทรูของสารดูดซับเพิ่มขึ้นทำให้ค่าความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูเพิ่มขึ้นด้วย โดยดูดซับซัลเฟอร์ได้สูงสุด 87% ของค่าทางทฤษฎีที่อุณหภูมิ 400°C

Hongyun Yang and Bruce Tatarchuk (2010) ศึกษาผลจากการเจือโลหะ 8 ชนิดลงในซิงค์ออกไซด์/ซิลิกา (ZnO/SiO_2) โดยเลือกสารประกอบของคอปเปอร์ (Cu) ซีเรียม (Ce) เงิน (Ag) นิกเกิล (Ni) แมงกานีส (Mn) โคบอลต์ (Co) และแลนทานัม (La) เป็นสารเจือในสัดส่วนโดยโมล (molar ratio) ซิงค์ออกไซด์:สารเจือ เท่ากับ 19:1 และเปรียบเทียบผลการทดลองกับซิงค์ออกไซด์ทางการค้า พบว่าสารเจือที่ช่วยเพิ่มความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูและความจุซัลเฟอร์ที่สารดูดซับอิ่มตัวได้ดีที่สุด คือ คอปเปอร์ รองลงมาคือเงินและซีเรียม เนื่องจากเจือโลหะที่มีประจุไอออน +1 ทำให้เกิดช่องว่างในตำแหน่งอะตอมของออกซิเจน ทำให้อะตอมของออกซิเจนและซัลเฟอร์เคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิงค์กับซัลเฟอร์เป็นซิงค์ซัลไฟด์ได้ง่ายขึ้นด้วย

No-Kuk Park et al. (2010) เตรียมสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีเมทริกซ์ช่วย โดยใช้ซิงค์อะซิเตทไดไฮดรเอต ($ZnC_2H_3O_2$) $_2 \cdot 2H_2O$ ร้อยละ 10, 20, 30 และ 40 สัดส่วนโดยน้ำหนักเป็นสารตั้งต้นเติมลงบนถ่านกัมมันต์ที่เป็นเมทริกซ์พร้อมทั้งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C, 550°C และ 600°C ทำให้ได้อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นเม็ดขนาด 10-20 nm มีพื้นที่ผิวสูงสำหรับสารดูดซับที่มีปริมาณซิงค์ที่เติมลงบนถ่านกัมมันต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เมื่อปริมาณซิงค์ที่เติมลงบนถ่านกัมมันต์สูงขึ้นอนุภาคสารดูดซับจะมีลักษณะเป็นแท่งและยาวขึ้นจนมีลักษณะคล้ายขนแปรง (brush-like) แต่มีพื้นที่ผิวลดลงเนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ยังทำให้พื้นที่ผิวของสารดูดซับลดลงเนื่องจากเกิดการเผาผนึก (sintering) ของอนุภาคสารระหว่างการเผาแคลไซน์ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับซิงค์ออกไซด์หลังเผาแคลไซน์ด้วย XRD พบว่าเกิดวัฏภาค ZnO และความเข้มสัญญาณสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิงค์ที่เติมลงบนถ่านกัมมันต์สูงขึ้น ผลการทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 25 ส่วนในล้านส่วนด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 300°C, 400°C และ 500°C พบว่าสารดูดซับที่มีปริมาณซิงค์ที่เติมลงบนถ่านกัมมันต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดสามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 500°C จากผลการทดลองงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวที่สูงขึ้นช่วยให้สารดูดซับสามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีขึ้นด้วย

Rozita Habibi et al. (2010) เตรียมซิงค์ออกไซด์รูปแท่ง (Rod-Like nano-ZnO) ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรด้วยวิธี wet chemical method และซิงค์ออกไซด์รูปทรงกลม (spherical nano-ZnO) ที่เตรียมด้วยวิธี water solution combustion method แล้วนำมาทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จากก๊าซธรรมชาติซึ่งมีส่วนประกอบแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

ความเข้มข้น 1% แก๊สฮีเลียม (He) และมีเทน (CH_4) โดยทำการทดสอบความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 150°C และ 250°C พบว่าที่อุณหภูมิ 250°C ซิงค์ออกไซด์รูปแท่งสามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์รูปทรงกลม แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์รูปแท่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีกว่าซิงค์ออกไซด์รูปทรงกลม ถึงแม้ว่าซิงค์ออกไซด์รูปทรงกลมจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าก็ตาม ดังนั้นจึงบอกได้ว่ารูปทรงและพื้นที่ผิวของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

Guoqiang Liu et al. (2012) เติมซิงค์ออกไซด์สัดส่วน โดยน้ำหนักที่แตกต่างกันลงในสารเชิงประกอบซิงค์ออกไซด์ซิลิกาเจล (ZnO/SiO_2 gel-composite) ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เพื่อศึกษาผลของปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่อประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดลองพบว่าสารดูดซับเชิงประกอบที่ได้เป็นอสัณฐาน (amorphous) มีการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงไมโคร-มีโซ (micropore – mesopore) สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 400°C และมีสัดส่วนโดยน้ำหนักที่เหมาะสมของซิงค์ออกไซด์ต่อซิงค์ออกไซด์ซิลิกาเจลเท่ากับ 30 %

Saeed Parhoodeh et al. (2012) ศึกษาและเปรียบเทียบอัตราการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 300°C, 400°C, 500°C และ 600°C ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม ($\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ เมื่อ x คือ โมลของ Al โดยที่ $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ และ 0.12) ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ผลวิเคราะห์จาก XRD แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคและแลตติซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ลดลงเมื่อเจืออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.01 โมล ($x = 0.01$) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียมมากกว่า 0.01 โมล ($x > 0.01$) ขนาดอนุภาคและแลตติซพารามิเตอร์ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากประจุส่วนเกินของอะลูมิเนียมทำให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ ผลวิเคราะห์จาก XRD หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์พบว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์สามารถดูดซับซัลเฟอร์และเกิดวัฏภาค ZnS โดยที่สารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เจืออะลูมิเนียมดูดซับได้ดีกว่า ซึ่งเห็นได้จากผล XRD ความเข้มข้นของวัฏภาค ZnS เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียม และดูดซับได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 600°C นอกจากนี้ยังพบว่าการเจืออะลูมิเนียมช่วยให้อัตราการดูดซับดีขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C เนื่องจากอะลูมิเนียมมีรัศมีอะตอมน้อยกว่าซิงค์เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของซิงค์ทำให้แลตติซพารามิเตอร์และขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ลดลงและมีสัดส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงขึ้น เกิดตำหนิในโครงสร้างจุลภาคทำให้ความแข็งแรงของแลตติซและพลังงานที่ต้องการในการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลงตามไปด้วย ส่งผลให้ซิงค์ออกไซด์เกิดปฏิกิริยา

กับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ง่ายขึ้น องค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมที่สุดสำหรับงานวิจัยนี้คือ $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$

Jonathan Skrzypski et al. (2013) สังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมพร้อมทั้งเจือโลหะ 4 ชนิดปริมาณร้อยละ 3 โดยโมล ตามสูตร $M_{0.03}Zn_{0.97}O$ (เมื่อ $M = Fe, Co, Ni$ และ Cu) โดยใช้สารละลายไนเตรทของซิงค์และสารเจือเป็นสารตั้งต้น การวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยาใช้วิธี Thermogravimetric (TGA) ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารดูดซับซิงค์ออกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เพื่อหาค่าแฟกเตอร์การแปลงผัน (conversion factor, χ) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลสารระหว่างการเกิดปฏิกิริยา การดูดซับซัลเฟอร์ จากผลการวิเคราะห์ด้วย TGA ที่อุณหภูมิ 250°C และ 350°C พบว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์มีค่า χ สูงกว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะชนิดอื่น โดยที่อุณหภูมิ 250°C จะเห็นความแตกต่างได้อย่างชัดเจน งานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาเฉพาะผลของการเจือคอปเปอร์โดยศึกษาการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ร้อยละ 3 ($Cu_{0.03}Zn_{0.97}O$) และ 6 ($Cu_{0.06}Zn_{0.97}O$) โดยโมล เปรียบเทียบกับสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือโลหะใด ๆ (ZnO) โดยวิเคราะห์ด้วย TGA ที่อุณหภูมิ 200°C และ 250°C จากผลวิเคราะห์ TGA พบว่าค่า χ ของสารดูดซับทั้งสามชนิดที่อุณหภูมิ 250°C สูงกว่าที่อุณหภูมิ 200°C โดยที่อุณหภูมิ 250°C ที่ค่า χ ต่ำ ๆ ($\chi < 0.3$) อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว และถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาที่ผิวหน้า (interface reaction) ระหว่างชั้นของซิงค์ออกไซด์และซิงค์ซัลไฟด์ เมื่อค่า $\chi > 0.3$ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการแพร่ของอะตอมผ่านชั้นของซิงค์ซัลไฟด์ เนื่องจากผลการวิเคราะห์ด้วย X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) แสดงให้เห็นว่าในระหว่างกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์สารผลิตภัณฑ์จะเกิดทั้งซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) คอปเปอร์ซัลไฟด์ (Cu_2S) และเกิดสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของ Cu_2S - ZnS ด้วย โดยที่การเกิด Cu_2S เกิดจากอะตอมของคอปเปอร์ (Cu^+) เข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของซิงค์ (Zn^{+2}) ทำให้เกิด vacancies ของซัลเฟอร์ (S^{2-}) ส่งผลให้เกิดการแพร่ของไอออน O^{2-} และ S^{2-} ได้ง่ายขึ้น ทั้งนี้ผลการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 250°C พบว่าสารดูดซับ $Cu_{0.03}Zn_{0.97}O$ และ $Cu_{0.06}Zn_{0.97}O$ สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ 0.70 และ 0.76 mol S/mol ZnO ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าสารดูดซับ ZnO ที่สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้เพียง 0.28 mol S/mol ZnO

Laure Neveux et al. (2013) ศึกษากลไกและจลศาสตร์การเกิดซิงค์ซัลไฟด์บริเวณผิวด้านนอกของอนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปแท่งที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Thermal decomposition ที่อุณหภูมิ 500°C โดยใช้ซิงค์อะซิเตทเป็นสารตั้งต้นทำให้ได้ซิงค์ออกไซด์รูปแท่งยาว 0.5-1 μm และมีหน้าตัด 50 nm การตรวจสอบจลศาสตร์การดูดซับซัลเฟอร์ของอนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปแท่งใช้วิธี Thermogravimetric ตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิ 200-400°C ที่ความดันคงที่ ผลการทดลอง

พบว่าในช่วงแรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปอย่างรวดเร็วหรือกล่าวคือสารตั้งต้นถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์อย่างรวดเร็ว เนื่องจากค่าแฟคเตอร์การแปลงผัน (fractional conversion, α หรือค่า x เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Jonathan Skrzypski et al., 2013) เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง $\alpha < 0.3$ จากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลงจนคงที่เมื่อค่า $\alpha > 0.8$ โดยกลไกการเกิดซิงค์ซัลไฟด์มีอยู่ 2 กลไกคือการเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการโตของผลึก (growth) เริ่มจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำปฏิกิริยาที่ผิวของอนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปร่างทำให้เกิดนิวเคลียสหรือชั้นของซิงค์ซัลไฟด์เคลือบบาง ๆ ที่ผิวของอนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปร่าง กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการแพร่ของอะตอมซิงค์ผ่านชั้นของซิงค์ซัลไฟด์ไปจับกับอะตอมซัลเฟอร์และการแพร่ของออกซิเจนผ่าน Interstitial site ไปจับกับอะตอมไฮโดรเจน เนื่องจากอะตอมซิงค์ที่หลุดออกจากตำแหน่งและแพร่ผ่านชั้นของซิงค์ซัลไฟด์หรือขอบเกรนไปทำปฏิกิริยากับอะตอมซัลเฟอร์จึงทำให้เกิดช่องว่างในตำแหน่งอะตอมของซิงค์ ดังนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ ช่องว่างในตำแหน่งอะตอมของซิงค์จะเพิ่มมากขึ้นและเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งซิงค์ออกไซด์ถูกเปลี่ยนเป็นซิงค์ซัลไฟด์ทั้งหมดภายในอนุภาคจะกลวงเป็นโพรงเนื่องจากซิงค์ซัลไฟด์เกิดที่ผิวนอกของอนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปร่าง

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้นสังเกตได้ว่านักวิจัยส่วนใหญ่ยังคงมุ่งเน้นการพัฒนาสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ให้มีระยะเวลาเบรคทูลและค่าความจุซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ การเติมสารเจือ การวิเคราะห์กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการดูดซับ รวมไปถึงการทดสอบหาอุณหภูมิการดูดซับที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ จึงมีความน่าสนใจที่จะสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร มีพื้นที่ผิวสูง และเลือกสารเจือที่เหมาะสมที่สามารถเติมลงไป ในโครงสร้างจุลภาคของซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยที่สุดแต่เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์ รวมไปถึงการเลือกอุณหภูมิในการทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เหมาะสมด้วย ทั้งนี้เพื่อพัฒนาสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นให้สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อใช้เป็นสารดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และใช้สารเจือเป็นอะลูมิเนียมและคอปเปอร์ เนื่องจากการเติมอะลูมิเนียมจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและการเติมคอปเปอร์จะช่วยให้ดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีขึ้น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวอย่าง การวิเคราะห์ข้อมูลและวัดผลแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

อุปกรณ์/เครื่องมือ	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
เครื่องชั่งที่ตำแหน่ง	METTLER TOLEDO	ML204
เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็ก	Chemoscience	V.GO VG-0003
เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ BET	Micromeritics	ASAP 2010
เครื่องวิเคราะห์วัฏภาคของสารด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	Bruker	D2 Phaser
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	FEI	Quanta 450
แก๊สโครมาโตกราฟฟี (GC)	Agilent Technology	490 Micro GC
อุปกรณ์ควบคุมการไหลของมวลสาร (MFC)	SIERRA	SmartTrak® 2: 100 Series model C100L-DD-2-ON1-SK1-PV2-V1-S0-GS

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

ประเภทของสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Zinc nitrate hexahydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
	Copper nitrate hemi-pentahydrate	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
สารช่วยให้ตกตะกอน	Sodium carbonate	Na_2CO_3	99.5%	Sigma-Aldrich
ตัวทำละลาย	Deionized water	H_2O	-	-

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเตรทเจล

ประเภทของสาร	ชื่อการค้า	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Zinc nitrate hexahydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
	Copper nitrate hemi-pentahydrate	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
	Aluminum nitrate nonahydrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98%	Fluka
สารเชื่อมเพลิง	Citric acid	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.99%	Carlo Erba
ตัวทำละลาย	Deionized water	H_2O	-	-

3.2 วิธีการทดลอง

วิธีการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1 และอธิบายขั้นตอนการทดลองดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายในการสังเคราะห์
- 2) สังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีซีเตรทเจล
- 3) อัดรีดขึ้นรูปและเผาไล่ตัวประสาน
- 4) ใต้สารดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์หรือ-อะลูมิเนียมออกไซด์
- 5) นำสารดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ไปตรวจสอบ

วิฤกษของสารดูดซับด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) วัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ด้วยวิธีการวัดของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

6) ทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

7) ตรวจสอบวิฤภาคของสารดูดซับหลังการดูดซับซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

8) วิเคราะห์และสรุปผล

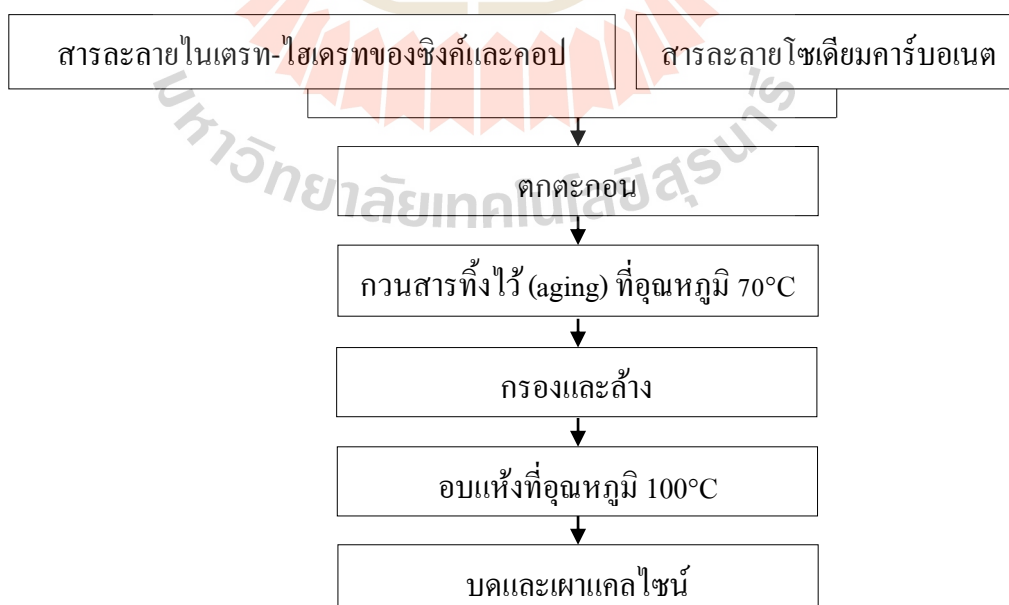


รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมสารและการวิเคราะห์คุณลักษณะ

3.2.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมจะใช้ชื่อสูตรเป็น ZC50-cp โดยที่ 50 คือ สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ และ cp คือ การสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งได้เตรียมตัวอย่างขึ้นมา 3 ตัวอย่างโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอนที่แตกต่างกัน และใช้สัญลักษณ์ของแต่ละตัวอย่างเป็น $ZwCxNy$ เมื่อ w x และ y คือ ความเข้มข้นของซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท คอปเปอร์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท และโซเดียมคาร์บอเนตตามลำดับ การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วมแสดงดังรูปที่ 3.2 และอธิบายขั้นตอนการทดลองดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายสารละลายไนเตรท-ไฮเดรทของซิงค์และคอปเปอร์ และสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตโดยมีสัดส่วนความเข้มข้นดังตารางที่ 3.4
- 2) หยดสารละลายไนเตรท-ไฮเดรทลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตอย่างช้า ๆ ในขณะที่กวนสารที่อุณหภูมิ 70°C
- 3) เมื่อสารละลายไนเตรท-ไฮเดรทถูกหยดลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตจนหมด กวนสารทิ้งไว้ (aging) ที่อุณหภูมิ 70°C ที่เวลาแตกต่างกัน
- 4) กรองสารที่ตกตะกอนและล้างด้วยน้ำ DI
- 5) อบสารที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
- 6) นำผงแห้งไปบดและเผาแคลไซน์



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

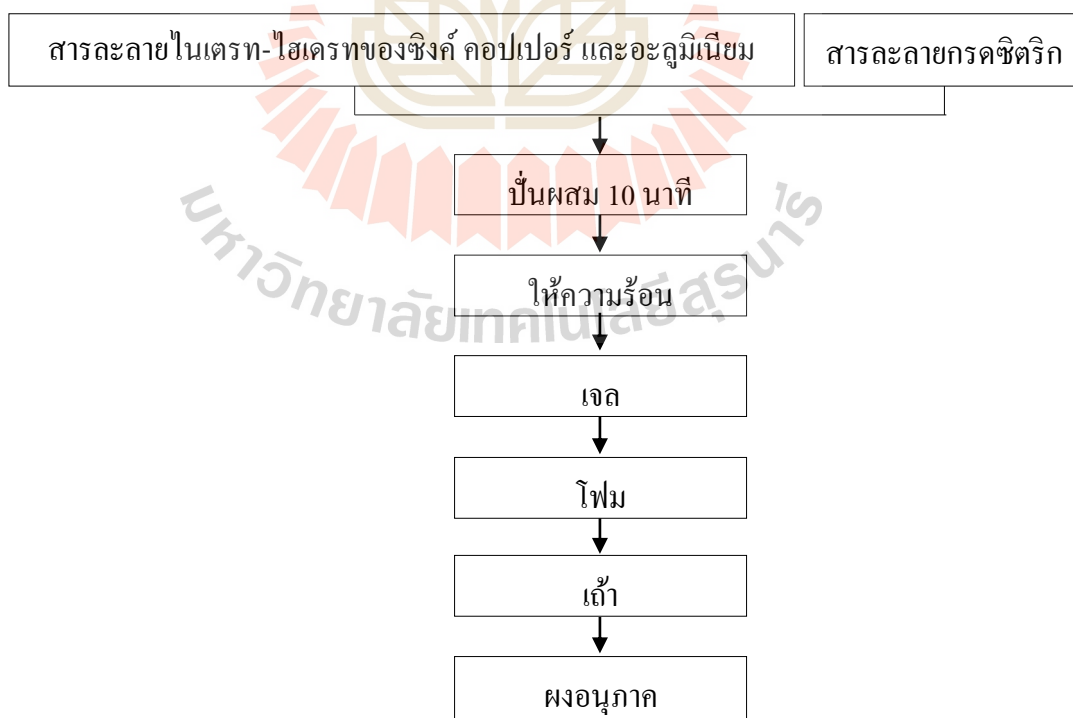
ตารางที่ 3.4 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C และอบสารที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ประเภทสาร	ชื่อสาร	สูตรเคมี	ความเข้มข้น (โมลาร์)	pH	เวลา aging (นาที)
Z01C01N012	สารตั้งต้น	ซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.10	~4-5	360
		คอปเปอร์ ไนเตรทเฮมิ- เพนตะไฮเดรท	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	0.10	~4-5	
	สารช่วย ตกตะกอน	โซเดียม คาร์บอเนต	Na_2CO_3	0.12	~12-13	
Z015C015N05	สารตั้งต้น	ซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.15	~4-5	120
		คอปเปอร์ ไนเตรทเฮมิ- เพนตะไฮเดรท	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	0.15	~4-5	
	สารช่วย ตกตะกอน	โซเดียม คาร์บอเนต	Na_2CO_3	0.50	~12-13	
Z1C1N1	สารตั้งต้น	ซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเดรท	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.00	~2-3	45
		คอปเปอร์ ไนเตรทเฮมิ- เพนตะไฮเดรท	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	1.00	~2-3	
	สารช่วย ตกตะกอน	โซเดียม คาร์บอเนต	Na_2CO_3	1.00	~12-13	

3.2.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีซีเทรทเจล

สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจลจะใช้ชื่อสูตรเป็น ZC_x สำหรับสูตรที่เติมคอปเปอร์ โดยที่ x หมายถึง สัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ และใช้ชื่อสูตรเป็น ZA_{20} สำหรับสูตรที่เติมอะลูมิเนียม โดยที่ 20 หมายถึง สัดส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียม การเตรียมผงอนุภาคของสารคูดซ์ด้วยวิธีซีเทรทเจลแสดงดังรูปที่ 3.3 และอธิบายขั้นตอนการทดลองดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายในเตรท-ไฮเดรทของซิงค์ คอปเปอร์ และอะลูมิเนียมตามสัดส่วนดังตารางที่ 3.5
- 2) เตรียมสารละลายกรดซिटริกโดยมีโมลเป็น 1.5 เท่าของโมลรวมของไอออนบวก
- 3) เติมน้ำละลายของกรดซिटริกลงในสารละลายในเตรท-ไฮเดรท พร้อมกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 10 นาที
- 4) นำแท่งแม่เหล็กออกแล้วให้ความร้อนกับสารละลายบนแผ่นความร้อน (hot plate) เพื่อระเหยตัวทำละลายออกและจะได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเจล (gel)
- 5) ให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งเจลเริ่มแห้งและพองฟูเป็นโฟม (foam) และเกิดการเผาไหม้ด้วยตนเอง (self-combustion) จนกลายเป็นเถ้า (ash)
- 6) นำผงเถ้าที่ได้ไปบดด้วยโกรังบดสาร จะได้ผงอนุภาค



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมผงอนุภาคซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีซีเทรทเจล

ตารางที่ 3.5 สัดส่วนปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจล โดยใช้กรดซิตริก 1.5 เท่าของโมลรวมของไอออนบวก

ชื่อสูตร	สัดส่วนโดยโมล		
	Zn	Cu	Al
ZC0	100	0	-
ZC5	95	5	-
ZC20	80	20	-
ZC50	50	50	-
ZC100	0	100	-
ZA20	80	-	20

3.2.3 การขึ้นรูปตัวอย่างด้วยวิธีอัดรีด (Extrusion) และการเผาไล่ตัวประสาน (Binder)

การเตรียมส่วนผสมสำหรับขึ้นรูปด้วยวิธีอัดรีดซึ่งเป็นการขึ้นรูปแบบพลาสติกใช้ผงตัวอย่างต่อตัวประสานเท่ากับ 70:30 สัดส่วนโดยน้ำหนัก การเตรียมตัวประสานทำโดยผสมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) เพื่อช่วยเพิ่มความเหนียวในการขึ้นรูปกับแป้งข้าวเหนียว (glutinous rice flour, GRF) เพื่อช่วยให้ตัวอย่างคงรูปได้หลังขึ้นรูป เนื่องจากการใช้เพียง PVA ไม่สามารถทำให้ตัวอย่างคงรูปเป็นแท่งทรงกระบอกได้ สัดส่วนโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ต่อแป้งข้าวเหนียวเท่ากับ 2:1 สัดส่วนโดยน้ำหนักละลายในน้ำที่อุณหภูมิ 60°C เมื่อโพลีไวนิลแอลกอฮอล์กับแป้งข้าวเหนียวละลายเข้ากันดีแล้วนำผงตัวอย่างมาผสมกับสารละลายของตัวประสานให้เข้าเนื้อกันดี จากนั้นทำการอัดรีดขึ้นรูปตัวอย่างด้วยกระบอกฉีดยา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ริดตัวอย่างสารให้ยาว 1 เซนติเมตร จากนั้นนำตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วไปเผาไล่ตัวประสานที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศปกติ

3.2.4 การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาไล่ตัวประสาน

สารดูดซับที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 600°C ถูกนำมาตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาไล่ตัวประสานด้วยวิธีของบรูเนาเออร์-เอ็มเมทท์-เทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller, BET) โดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2010 ดังรูปที่ 3.4

ขั้นตอนการวัดพื้นที่ผิวเริ่มจากนำสารตัวอย่างปริมาณ 0.2 กรัมใส่ลงในกระเปาะแก้วของเครื่องวัดพื้นที่ผิวแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C ภายใต้สุญญากาศเพื่อไล่ความชื้นเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจึงเริ่มวัดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนโดยใช้การดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่มีอุณหภูมิ-196°C

พื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับสามารถนำมาคำนวณหาขนาดหรือเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคได้หากสมมติให้อนุภาคมีรูปร่างทรงกลมที่มีความหนาแน่นทางทฤษฎีและไม่มีความพรุน โดยคำนวณได้จากสมการ (3.1) [Rahaman, 2003] (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข)

$$D = \frac{6}{S_{BET}\rho_s} \quad (3.1)$$

- เมื่อ D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค (ไมโครเมตร)
 S_{BET} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคจากวิธีการวัดของ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)
 ρ_s คือ ความหนาแน่นทางทฤษฎีของสาร (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)

เนื่องจากสารดูดซับในงานวิจัยนี้เป็นสารผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งค่า ρ_s ของสารผสมสามารถหาได้จากสมการ (3.2) [Rahaman, 2003]

$$\rho_s = \frac{1}{\sum\left(\frac{\rho_i}{X_i}\right)} = \frac{1}{\left[\left(\frac{\rho_z}{X_z}\right) + \left(\frac{\rho_c}{X_c}\right)\right]} \quad (3.2)$$

- เมื่อ ρ_s คือ ความหนาแน่นของสารผสมระหว่างซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์
 ρ_z คือ ความหนาแน่นของซิงค์ออกไซด์
 ρ_c คือ ความหนาแน่นของคอปเปอร์ออกไซด์
 X_z คือ เศษส่วนน้ำหนักของซิงค์ออกไซด์ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม TOPAS
 X_c คือ เศษส่วนน้ำหนักของคอปเปอร์ออกไซด์ซึ่งได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม TOPAS



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนยี่ห้อมิคราเมอริติกส์ รุ่น ASAP 2010

3.2.5 การตรวจสอบและการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับทั้งก่อนและหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์

3.2.5.1 การตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับ

สำหรับการตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับทั้งก่อนและหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD, X-ray diffraction) โดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2-Phase diffractometer ดังรูปที่ 3.5 การวิเคราะห์เริ่มจากนำผงตัวอย่างบรรจุในกรอบใส่ผงตัวอย่าง (sample holder) แล้วกดให้เรียบและแน่นเสมอขอบของกรอบใส่ผงตัวอย่าง จากนั้นนำผงตัวอย่างเข้าเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และเริ่มทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha$ และตรวจสอบในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 25° - 70° ด้วยอัตราการเพิ่มขนาดมุม 0.02° ต่อ 0.2 วินาที และในขณะที่ทำการวิเคราะห์ให้แรงดันไฟฟ้า 30 kV และกระแสไฟฟ้า 10 mA

3.2.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับ

สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับทั้งก่อนและหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ใช้วิธี Rietveld refinement โดยใช้โปรแกรม TOPAS 4.2 ในการคำนวณหาปริมาณสัดส่วนน้ำหนัก (weight fractions) ของวัฏภาคของสารดูดซับจากสมการ (3.3) [Snellings et al., 2010]

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{j=1}^n S_j(ZMV)_j} \quad (3.3)$$

- เมื่อ W_i คือ สัดส่วนน้ำหนักของภูมิภาค i
 S_i คือ รีทเวสต์สเกลแฟคเตอร์ของภูมิภาค i (ประกอบด้วยพารามิเตอร์ในการทดลอง เช่น ขนาดของตัวอย่าง ความเข้มของลำแสงเอ็กซ์เรย์ เป็นต้น)
 Z คือ จำนวนโมเลกุลต่อยูนิตเซลล์
 M คือ น้ำหนักของยูนิตเซลล์
 V คือ ปริมาตรของยูนิตเซลล์

สำหรับการฟิตข้อมูล (data fitting) จะพิจารณาค่าดัชนีที่ยอมรับได้ (agreement indices) หรือ ค่า R (R value) ได้แก่ ค่า R_{wp} (weighted-profile R-value) และค่า R_{exp} (expected R-value) โดยที่ค่า R_{wp} และ R_{exp} หาได้จากสมการ (3.4) และ (3.5) และค่า GoF (goodness of fit) ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (3.6) [Snellings et al., 2010]

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (I_{i_{obs}} - I_{i_{cal}})^2}{\sum w_i I_{i_{obs}}^2}} \quad (3.4)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i I_{i_{obs}}^2}} \quad (3.5)$$

$$GoF = R_{wp}/R_{exp} \quad (3.6)$$

- เมื่อ $I_{i_{obs}}$ คือ ค่าความสูงของพีคที่สังเกตที่ 2θ ใดๆ
 $I_{i_{cal}}$ คือ ค่าความสูงของพีคที่คำนวณได้จากมุม 2θ ที่สังเกต
 W_i คือ สัดส่วนน้ำหนักของภูมิภาค i
 N คือ จำนวนจุดของข้อมูล
 P คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่นำมาคำนวณ (ตัวอย่างเช่น instrumental parameters structure parameters เป็นต้น)

จากสมการ (3.6) จะเห็นได้ว่าค่า GoF จะมีค่าเท่ากับ 1 เมื่อค่า R_{wp} เท่ากับค่า R_{exp} แต่ในความเป็นจริงแล้วเป็นไปได้ยากที่ค่า R_{wp} และค่า R_{exp} จะมีค่าเท่ากัน เนื่องจากมีพารามิเตอร์จำนวนมากที่ใช้ในการคำนวณทำให้เกิดผลต่าง (difference) ในการฟิตข้อมูลระหว่างค่าที่ได้จากการทดลอง (I_{obs}) กับค่าที่ได้จากการคำนวณ (I_{cal}) ดังนั้นในทางปฏิบัติจึงยอมรับการฟิตข้อมูลเมื่อคือค่า $R_{wp} < 10\%$ และค่า GoF เข้าใกล้ 1 ซึ่งในงานวิจัยนี้ค่า $R_{wp} < 10\%$ และค่า GoF ที่ได้อยู่ในช่วง 1.01-1.25 ซึ่งสามารถยอมรับได้



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยี่ห้อ Bruker รุ่น D2-Phase diffractometer

3.2.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับทั้งก่อนและหลังการดูดซับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 450 แสดงดังรูปที่ 3.6 ก่อนนำตัวอย่างไปตรวจสอบต้องทำการเตรียมตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างติดบนแท่นติดตัวอย่าง (Stub) แล้วนำตัวอย่างไปเคลือบผิวด้วยอนุภาคทองโดยใช้วิธีพ่นไอออน (ion sputtering) เพื่อให้ตัวอย่างนำไฟฟ้า จากนั้นนำตัวอย่างใส่แท่นวางตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแล้วเริ่มวิเคราะห์เมื่อระบบเข้าสู่สุญญากาศ ในขณะที่ทำการวิเคราะห์ใช้แรงดันไฟฟ้า 20 kV ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 20,000 และ 40,000 เท่า จากนั้นหาช่วงขนาดอนุภาคด้วยวิธี line intercept โดยใช้ตัวอย่าง 50 เกรน

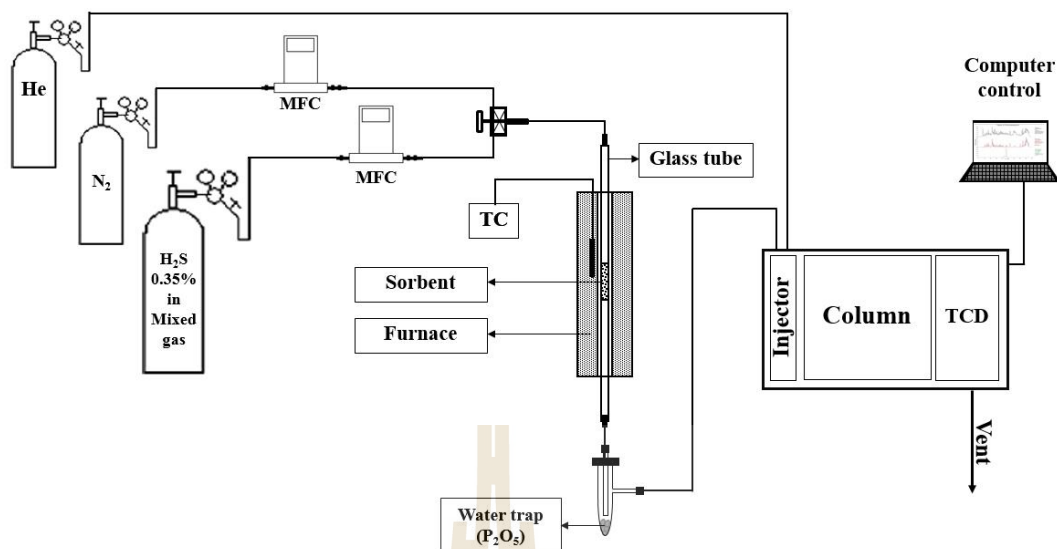


รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Scanning Electron microscope) ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 450

3.2.7 การวัดการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง

3.2.7.1 การวัดการดูดซับซัลเฟอร์

การวัดการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับทำการวัดที่อุณหภูมิ 150°C และ 300°C ด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง การทดลองเริ่มจากนำสารดูดซับปริมาณ 0.1 กรัม ใส่ในเบดที่ทำจากแก้วบอโรซิลิเกต (borosilicate glass) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.65 เซนติเมตร แล้วรองด้วยปุยควอทซ์ (quartz wool) นำเบดแก้วบอโรซิลิเกตใส่ในเตาแบบท่อ (tube furnace) แล้วให้ความร้อนไปที่อุณหภูมิที่ต้องการวัดการดูดซับพร้อมทั้งผ่านแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้นและให้อุณหภูมิของระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ก่อนจะเริ่มทดสอบการดูดซับ เมื่อระบบพร้อมสำหรับทดสอบการดูดซับแล้วจึงป้อนแก๊สผสมจำลองไบโอแก๊ส (simulated biogas) ซึ่งมีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.3629% แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 20.07% แก๊สมีเทน 74.88% และบาลานซ์ (balance) ด้วยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที ทั้งนี้อัตราการไหลของแก๊สในระบบจะถูกควบคุมโดยใช้อุปกรณ์ควบคุมการไหลของมวลสาร (mass flow controller, MFC) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่บริเวณขาออกจะวัดโดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟฟีอีห้อ Agilent รุ่น 490 Micro GC ใช้คอลัมน์รุ่น 10 m Pora Plot U ซึ่งเป็นคอลัมน์ชนิดคาปิลลารีคอลัมน์ และตัวตรวจวัดสัญญาณแบบ Thermal conductivity detector (TCD) รูปที่ 3.7 แสดงแผนภาพการวัดการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง



รูปที่ 3.7 แผนภาพการวัดการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง โดยทำการทดลองที่หน่วยวิจัยวัสดุสำหรับพลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ จ.ปทุมธานี

3.2.7.2 การหาเวลาเบรกทรูและการคำนวณความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรู

กราฟเบรกทรูซึ่งพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออกกับเวลาที่เปลี่ยนไป การกำหนดเวลาเบรกทรูสำหรับงานวิจัยนี้จะพิจารณาเมื่อความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออกเท่ากับ 5% ของขาเข้า ($C_{out}/C_{in} = 0.05$) และเพื่อให้ได้เวลาเบรกทรูที่แท้จริงและให้แน่ใจว่าแก๊สไหลผ่านท่อแบบสม่ำเสมอ เวลา dead time (t_0) ซึ่งเป็นเวลาที่แก๊สเดินทางจากถึงไปจนผ่านคอลัมน์ถูกนำมาใช้ในการปรับเทียบ (calibration) การหา dead time ทำโดยป้อนแก๊สผสมจำลองไบโอแก๊สที่มีส่วนผสมของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าในระบบ ดังรูปที่ 3.7 โดยที่ไม่มีสารดูดซับอยู่ในเบด จากนั้นเวลา dead time ถูกกำหนดเมื่อ GC ตรวจพบค่าความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่บริเวณขาออกซึ่งในงานวิจัยนี้คือ 8.26 นาที จากนั้นนำเวลา dead time ไปลบออกจากเวลาที่อ่านได้จากกราฟเบรกทรูจะได้เวลาเบรกทรูที่แท้จริง เมื่อทราบเวลาเบรกทรูแล้วสามารถคำนวณความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูได้จากสมการ (3.7) [Wang, 2008]

$$\text{Breakthrough capacity} = \frac{V_{H_2S} \times t_b \times C_{H_2S} \times MW_S}{W_{\text{sorb}}} \quad (3.7)$$

- เมื่อ $V_{\text{H}_2\text{S}}$ คือ ปริมาณการไหลของแก๊สที่ป้อนเข้า (10 ml/min)
 t_b คือ เวลาเบรกทฐ (min)
 $C_{\text{H}_2\text{S}}$ คือ ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า (0.003629 mol/1000 ml)
 MW_s คือ มวลโมเลกุลของซัลเฟอร์ (32.066 g/mol)
 W_{srob} คือ น้ำหนักของสารดูดซับ (g)



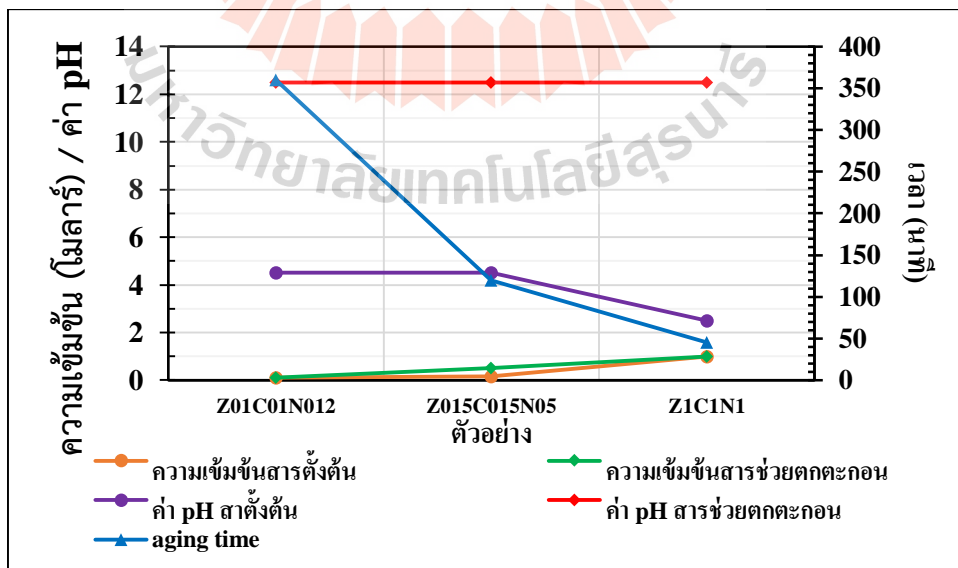
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

4.1.1 การตรวจสอบลักษณะการตกตะกอน

รูปที่ 4.1 แสดงผลการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอน ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอน ค่า pH และเวลา aging พบว่า ตัวอย่าง Z01C01N012 และ Z015C15N05 มีค่า pH ของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอนไม่แตกต่างกัน สำหรับตัวอย่าง Z015C15N05 ซึ่งมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอนสูงกว่า Z01C01N012 จะใช้เวลา aging น้อยกว่า และเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอนเป็น 1.0 โมลาร์ สำหรับตัวอย่าง Z1C1N1 ค่า pH ของ สารตั้งต้นมีค่าลดลงเล็กน้อยแต่ค่า pH ของสารช่วยตกตะกอนไม่แตกต่างจากสองตัวอย่างแรก และใช้เวลา aging เร็วกว่า เนื่องจากตัวอย่าง Z1C1N1 ใช้สารละลายในการสังเคราะห์สารที่มีความเข้มข้นสูงจึงทำให้สารละลายเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวยังยวดได้ง่ายขึ้นและส่งผลให้นิวเคลียสของตะกอนเกิดได้ง่ายและมีปริมาณมาก ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาตกตะกอนจึงเป็นไปได้เร็วซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีการตกตะกอนดังที่กล่าวในบทที่ 2

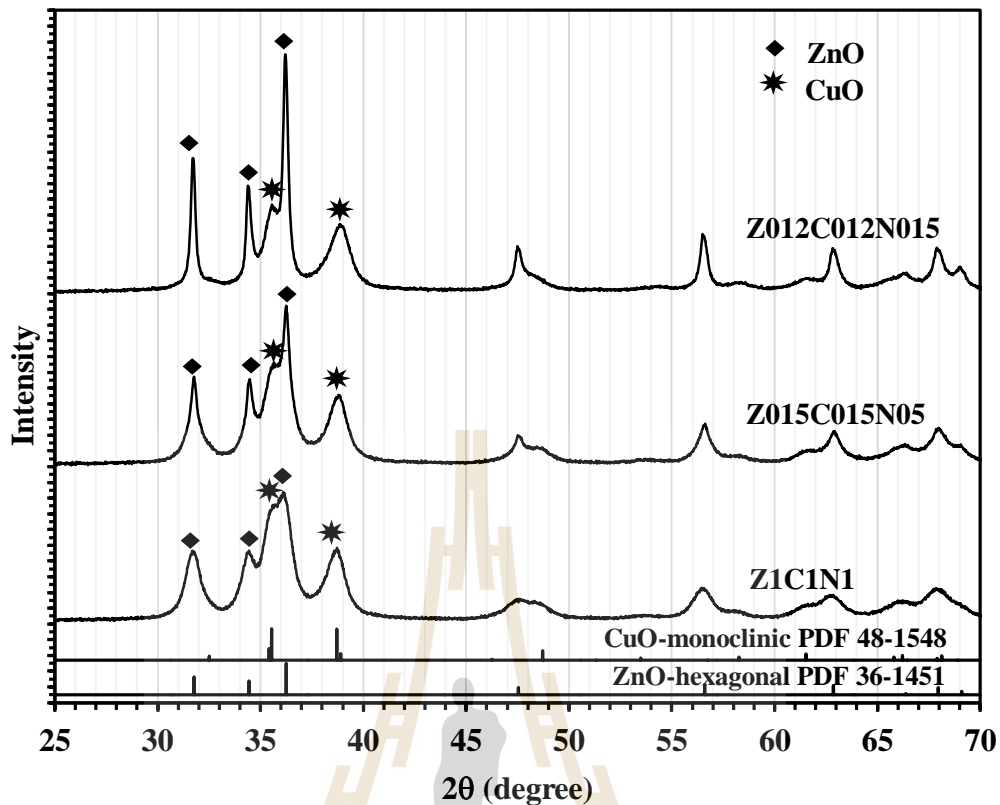


รูปที่ 4.1 ผลการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอน

4.1.2 การตรวจสอบวัฏภาคของสารหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C

รูปที่ 4.2 แสดงผลการตรวจสอบวัฏภาคของสารด้วยวิธี XRD หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่าทั้งสามตัวอย่างเกิดวัฏภาค ZnO กับ CuO แยกกันอย่างชัดเจน โดยที่วัฏภาค ZnO เกิดโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) ซึ่งตรงกับ PDF 36-1451 และวัฏภาค CuO เกิดโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (monoclinic) ซึ่งตรงกับ PDF 48-1548 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอน สังเกตได้ว่าความเข้มพีกสูงสุด (strongest peak intensity) ของวัฏภาค ZnO ลดลง ในขณะที่ความเข้มพีกสูงสุดของวัฏภาค CuO สูงขึ้น และเคลื่อนไปทาง 2 θ ที่ต่ำลงทั้งสองวัฏภาค เนื่องจากความเข้มข้นสารละลายสูงจึงทำให้สารละลายเข้าสู่สภาวะอิ่มตัว ยิ่งยวดยิ่งขึ้นและส่งผลให้นิวเคลียสของตะกอนเกิดได้ง่ายและมีปริมาณมาก แต่ขนาดของนิวเคลียสมีขนาดเล็ก ส่งผลให้อนุภาคมีความเป็นความเป็นผลึก (crystallinity) ลดลงด้วย ดังนั้นผล XRD แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นชนิดเดียวกันแต่มีความเข้มข้นและสภาวะการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน วัฏภาคของสารที่ได้หลังเผาแคลไซน์จะไม่แตกต่างกัน แต่มีความเป็นผลึกที่แตกต่างกัน

อย่างไรก็ตามเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอไรต์กับตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮดรอลิก ตัวอย่าง ZICIN1 ถูกเลือกนำมาขึ้นรูปเพื่อนำไปทดสอบการดูดซับซัลเฟอไรต์ เนื่องจากตัวอย่าง ZICIN1 ใช้เวลาในการสังเคราะห์สารเร็วและมีผล XRD ที่น่าสนใจคือวัฏภาค ZnO และ CuO ที่อยู่ใน ZICIN1 มีความเป็นผลึกน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ Z01C01N012 และ Z015C015N05 จึงน่าจะเกิดปฏิกิริยาการดูดซับซัลเฟอไรต์ได้ไวกว่า เนื่องจากสารที่มีความเป็นผลึกต่ำจะมีพลังงานศักย์ที่ผิว (surface potential energy) ต่ำ ทำให้เกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ง่าย [Jiang et al., 2010]



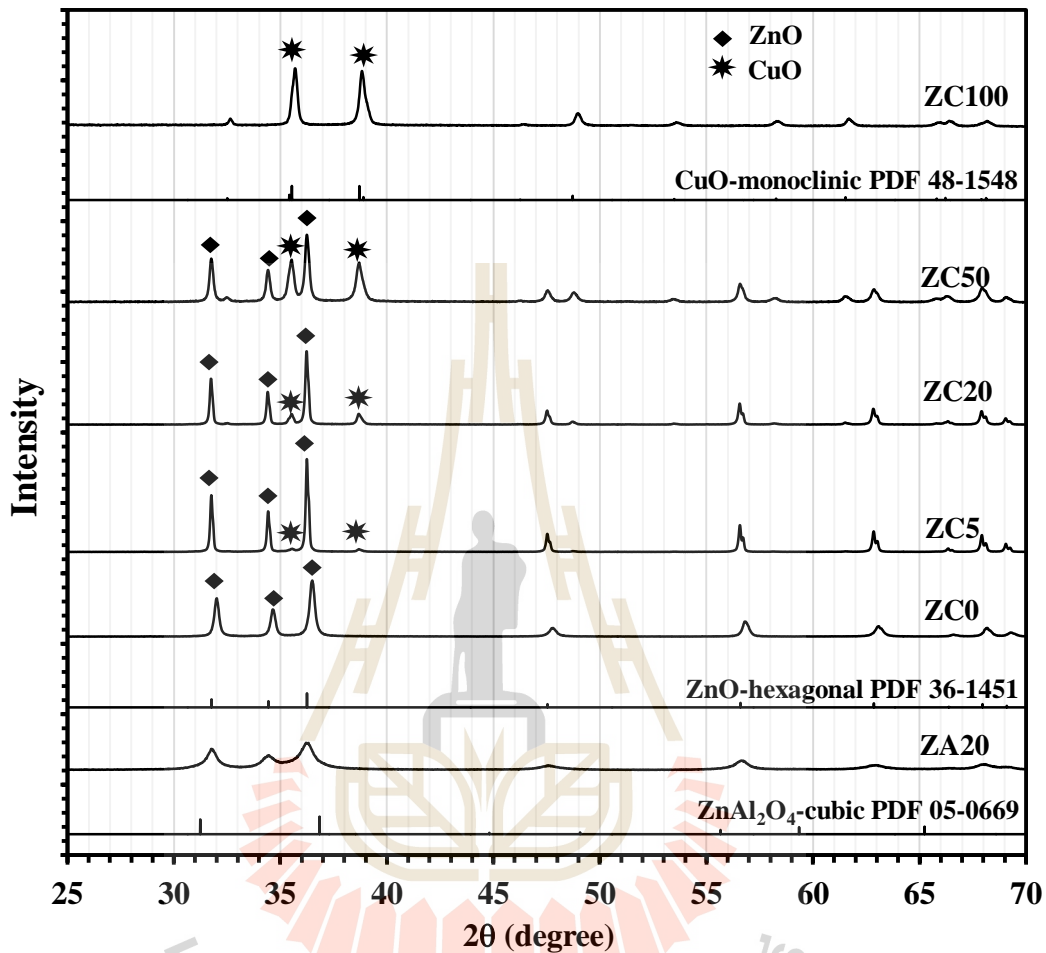
รูปที่ 4.2 แสดงผล XRD ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

4.2 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีซีเทรทเจด

4.2.1 การตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับหลังขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 600°C

การตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจดจะทำการตรวจสอบสารดูดซับที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาไล่ตัวประสานที่อุณหภูมิ 600°C เนื่องจากเพื่อเป็นการลดขั้นตอนในการเผาแคลไซน์และวัฏภาคของสารดูดซับหลังเผาไล่ตัวประสานเป็นวัฏภาคที่ต้องการก่อนนำสารดูดซับไปทดสอบการดูดซับซัลเฟออร์ รูปที่ 4.3 แสดงผล XRD ของสารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจดหลังขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 600°C พบว่า สารดูดซับ ZC0 และ ZC100 เกิดวัฏภาคเดี่ยวคือ hexagonal ZnO และ monoclinic CuO ซึ่งตรงกับ PDF 36-1451 และ PDF 48-1548 ตามลำดับ สำหรับสารดูดซับ ZC5 ZC20 และ ZC50 พบทั้งวัฏภาค ZnO และ CuO โดยที่ความเข้มพีกสูงสุดของวัฏภาค CuO เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Cu เพิ่มขึ้น ดังแสดงด้วยดอกจันท์ สำหรับสารดูดซับ ZA20 ตรวจสอบพบวัฏภาค ZnO และ ZnAl_2O_4 (PDF 05-0669) มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal และ cubic ตามลำดับ และไม่พบวัฏภาคอื่นใดอีกที่เกิดจากสารประกอบซิงค์อะลูมิเนียมที่มีในแผนภาพวัฏภาคของ ZnO และ Al_2O_3 (แสดงในภาคผนวก ก) และสังเกตได้ว่าพีกของ

สารดูดซับ ZA20 มีความเป็นบรอดพีค (broad peak) มากกว่าสารดูดซับที่เหลือ เนื่องจากมีความเป็นอสัณฐานทั้งมากกว่าสารดูดซับชนิดอื่น



รูปที่ 4.3 แสดงผล XRD ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮดรอลิก

4.3 การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและโครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟต

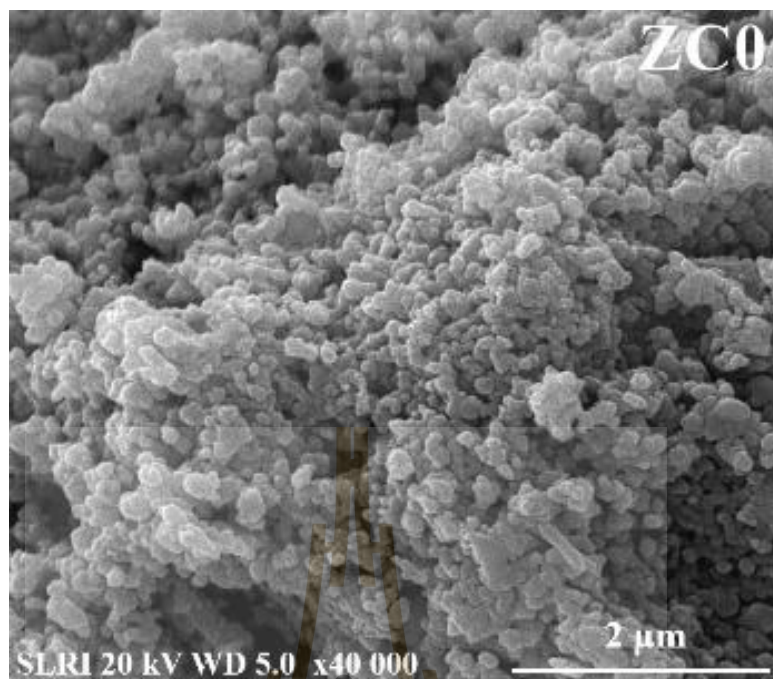
ผลการวัดแสดงดังตารางที่ 4.1 สังเกตได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮดรอลิกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของวัฏภาค CuO เพิ่มขึ้นเนื่องจากวัฏภาค CuO มีขนาดใหญ่กว่าวัฏภาค ZnO และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง ZC0 กับ ZC100 จะเห็นได้ชัดเจนว่า ZC0 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า ZC100 โดยที่ ZC0 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ $8.1477 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่ ZC100 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพียง $1.9434 \text{ m}^2/\text{g}$ เนื่องจาก ZC100 มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า ZC0 โดยสังเกตได้จากรูปที่ 4.4 และ 4.5 เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวระหว่างสารดูดซับที่มี

สัดส่วนของ Zn:Cu เท่ากันแต่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน พบว่าสารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (ZC50-cp) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าสารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเตรทเจลประมาณสองเท่า เนื่องจากสารดูดซับ ZC50-cp มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและการกระจายขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันมากนักทำให้อนุภาคเกาะกลุ่มกันในลักษณะเป็นแผ่น (plate shape) แสดงดังรูปที่ 4.6 ในขณะที่ อนุภาคของสารดูดซับ ZC50 เกาะตัวกันเป็นแบบกลุ่มก้อน เนื่องจากอนุภาคมีการกระจายตัวที่แตกต่างกันมาก แสดงดังรูปที่ 4.7

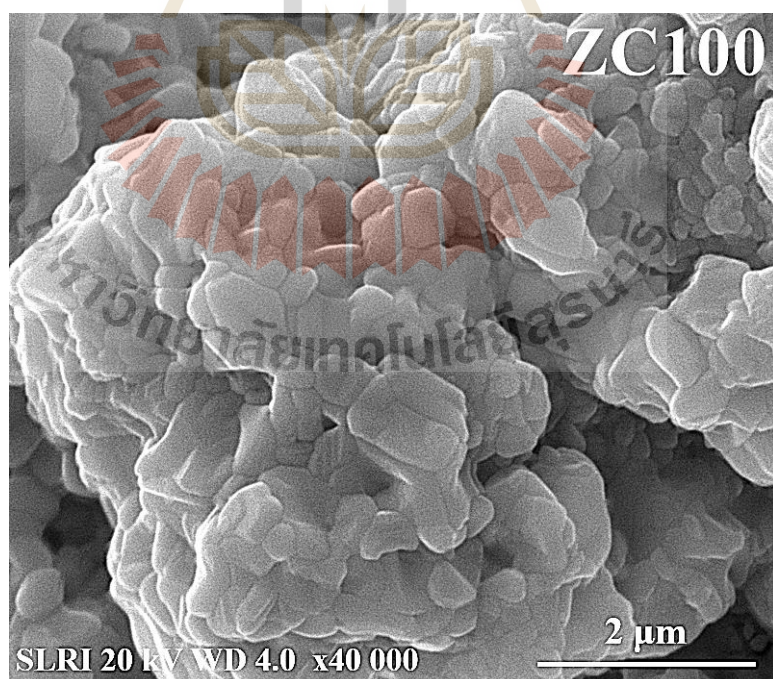
อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 4.4-4.10 จะเห็นได้ว่าโครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์มีความพรุนตัวสูง เนื่องจากตัวประสานถูกเผาไล่ทำให้เกิดช่องว่าง อนุภาคมีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 40 – 200 นาโนเมตร เกาะตัวกันเป็นกลุ่มในลักษณะเป็นแผ่นและเป็นกลุ่มก้อน การเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของสารดูดซับที่สังเคราะห์ได้จากภาพ SEM และการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับที่วัดได้จาก BET แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้จากการคำนวณมีค่าสอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากภาพ SEM แสดงให้เห็นว่าผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยวิธี BET และภาพจากกล้อง SEM มีความสอดคล้องกัน แต่สำหรับบางตัวอย่างเช่น ZC100 ไม่สามารถคำนวณได้เนื่องจากอนุภาคไม่ใกล้เคียงกับทรงกลม นอกจากนี้สังเคราะห์ได้ว่าสารดูดซับ ZC50-cp มีความเปราะและแตกได้ง่ายกว่าสารดูดซับ ZC50 โดยสังเคราะห์จากรูปที่ 4.11 จะเห็นว่าสารดูดซับ ZC50-cp แตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ในขณะที่สารดูดซับ ZC50 ยังคงรูปเป็นแท่งเหมือนเดิม

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่างหลังขึ้นรูป

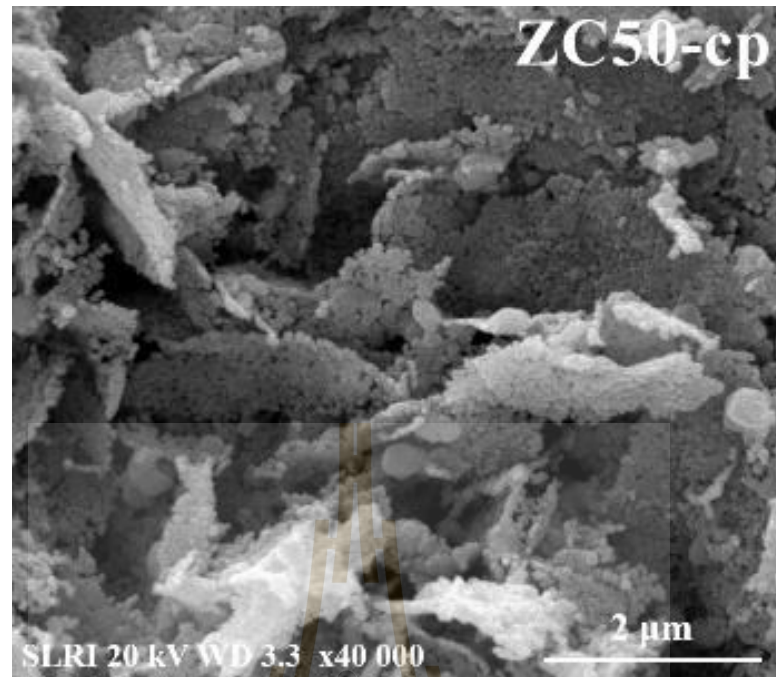
สารดูดซับ	พื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุนรวม (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
ZC0	8.1477	4.6927×10^{-2}
ZC5	7.7631	4.2587×10^{-2}
ZC20	7.3956	2.3056×10^{-2}
ZC50	4.6412	1.8940×10^{-2}
ZC100	1.9434	3.4200×10^{-3}
ZA20	65.9940	1.4005×10^{-1}
ZC50-cp	10.9322	6.0397×10^{-2}



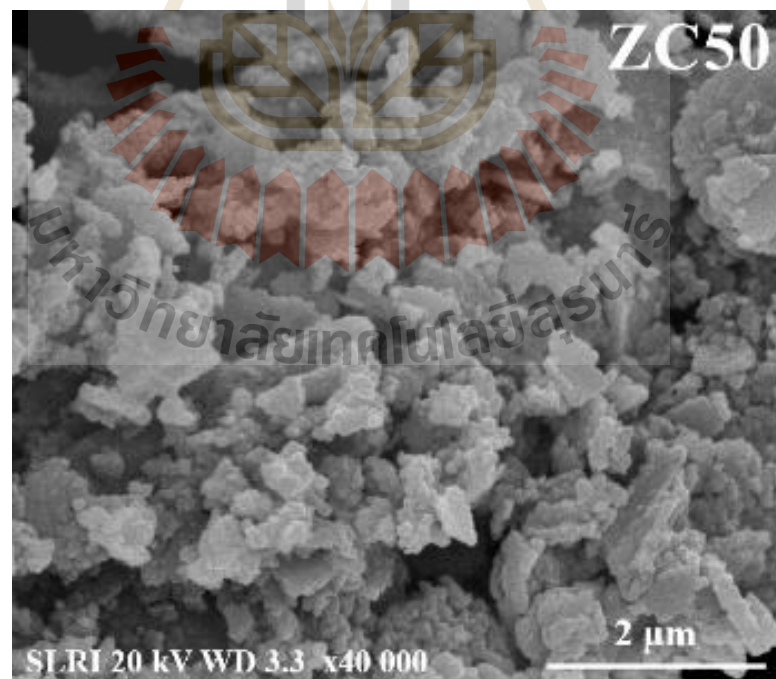
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC0 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟต



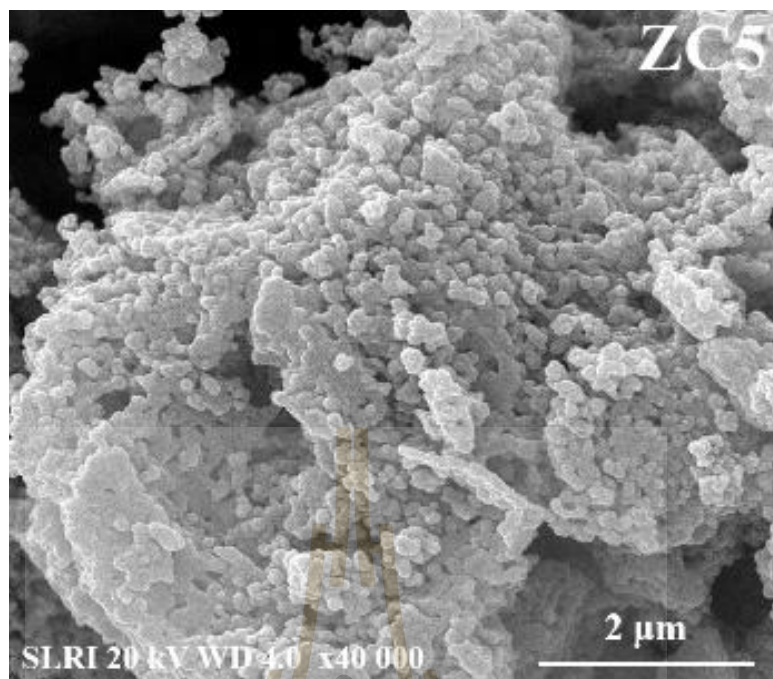
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC100 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟต



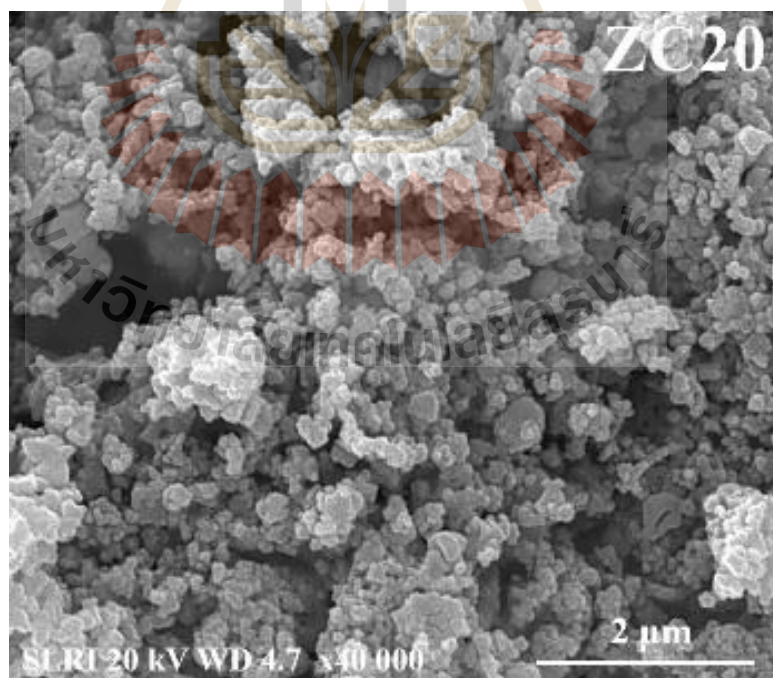
รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC50-cp ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟต



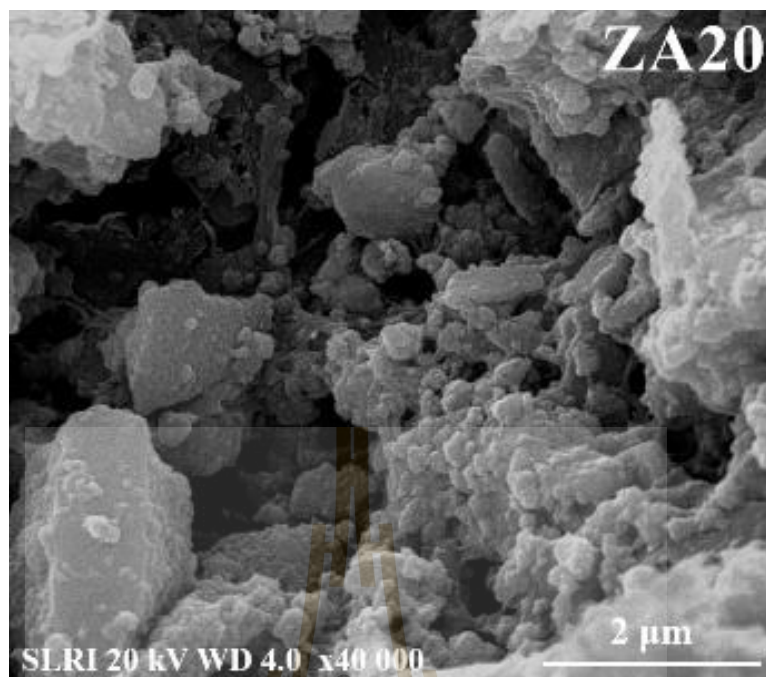
รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC50 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟต



รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC5 ก่อนทดสอบการดูดซับฟอสเฟต



รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC20 ก่อนทดสอบการดูดซับฟอสเฟต

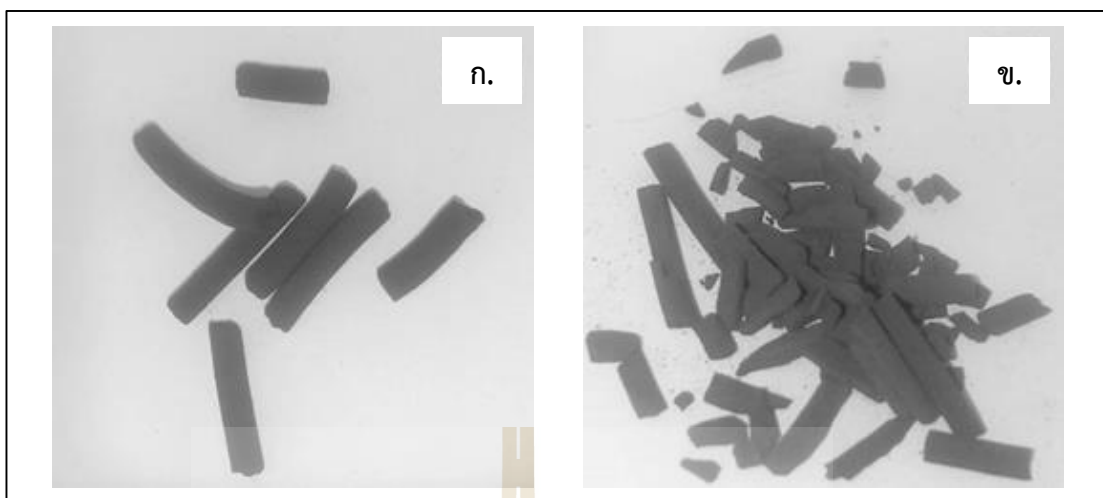


รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZA20 ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จาก SEM และคำนวณจากพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับที่วัดได้จาก BET

สารดูดซับ	ช่วงขนาดอนุภาคที่ หาจากภาพ SEM (นาโนเมตร)	D (นาโน เมตร)	ρ_s (กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร)	เศษส่วนน้ำหนัก	
				ZnO	CuO หรือ Al ₂ O ₃
ZC0	91-174	130	5.680	1.0000	0.0000
ZC5	75-189	135	5.716	0.9418	0.0582
ZC20	56-148	139	5.819	0.7925	0.2075
ZC50	113-344	215	6.022	0.5006	0.4994
ZC50-cp	70-105	91	6.034	0.4999	0.5001
ZC100	164-691	-	6.460	0.0000	1.0000
ZA20	45-100	17	5.375	0.7478	0.2522

D = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาค, ρ_s = ความหนาแน่นทางทฤษฎีของสาร



รูปที่ 4.11 ลักษณะของสารดูดซับหลังขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 600°C, (ก.) ZC50 และ (ข.) ZC50-cp

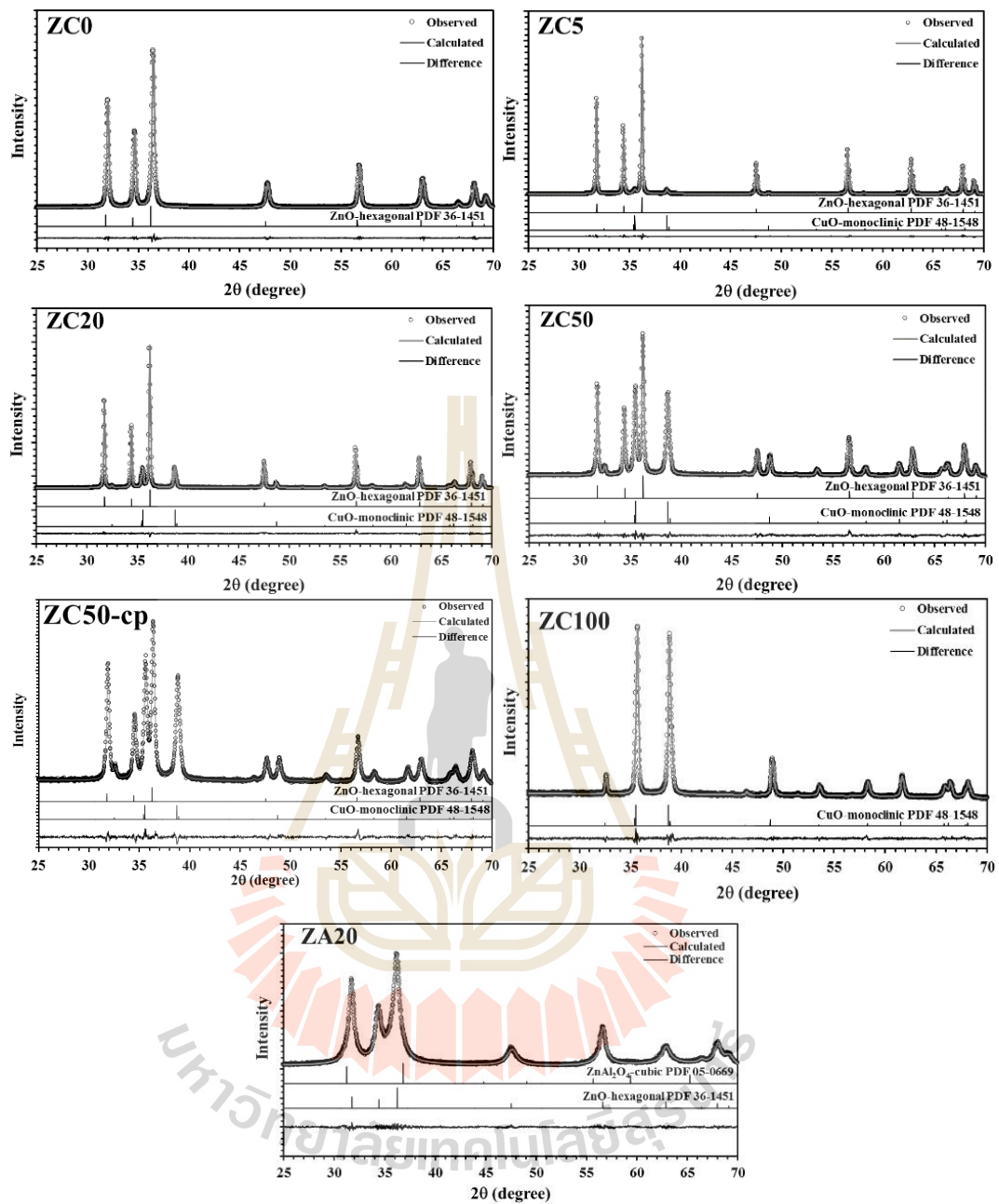
4.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์แสดงดัง พบว่าสารดูดซับ ZC0 และ ZC100 มีปริมาณวัฏภาค ZnO และ CuO 100% สำหรับสารดูดซับ ZC5 ZC20 และ ZC50 ตรวจพบปริมาณวัฏภาค CuO เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของคอปเปอร์ที่เติมลงไป ในขั้นตอนการสังเคราะห์สาร ส่วนสารดูดซับ ZA20 พบว่าการเติมอะลูมิเนียม นั้นทำให้เกิดวัฏภาค $ZnAl_2O_4$ ในปริมาณ 25.22% และซิงค์ที่เหลือเกิดเป็นวัฏภาค ZnO ในปริมาณ 74.78% และพบว่าค่า R_{wp} มีค่าน้อยกว่า 10 และค่า GoF อยู่ในช่วงช่วง 1.1-1.25 ซึ่งสามารถยอมรับได้ตามวิธีการวิเคราะห์ด้วยวิธี Rietveld refinement โดยใช้โปรแกรม TOPAS ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในบทที่ 3 การพิทข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.3 ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์

สารดูดซับ	วัฏภาค	SG	wt%	R value		GoF
				R_{wp}	R_{exp}	
ZC0				6.64	5.96	1.11
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	100			
ZC5				4.98	4.23	1.18
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	94.18			
	<i>CuO</i>	<i>C2/c</i>	5.82			
ZC20				4.67	3.78	1.23
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	79.25			
	<i>CuO</i>	<i>C2/c</i>	20.75			
ZC50				4.07	3.26	1.25
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	50.06			
	<i>CuO</i>	<i>C2/c</i>	49.94			
ZC50-cp				4.53	3.91	1.16
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	49.99			
	<i>CuO</i>	<i>C2/c</i>	50.01			
ZC100				4.30	3.55	1.21
	<i>CuO</i>	<i>C2/c</i>	100			
ZA20				5.23	4.60	1.14
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	74.78			
	<i>ZnAl₂O₄</i>	<i>Fd-3m</i>	25.22			

SG = Space Group, wt% = ร้อยละ โดยน้ำหนัก, R value = agreement indices, R_{wp} = weighted-profile R value, R_{exp} = expected R value, GoF = goodness of fit



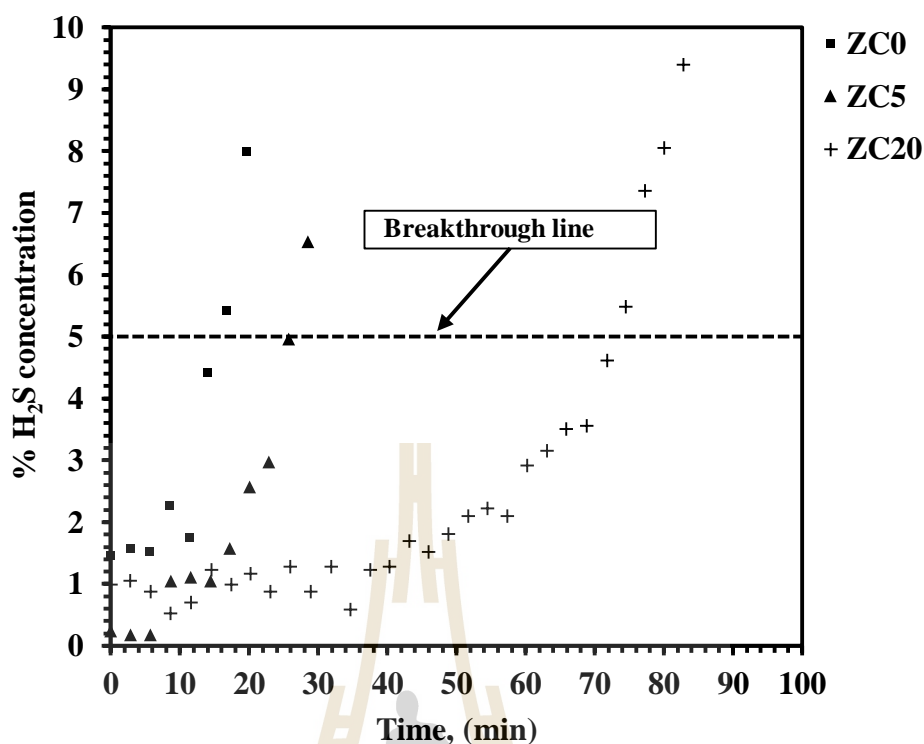
รูปที่ 4.12 XRD แสดงผลการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม TOPAS ของสารดูดซับก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟต ผลต่างระหว่างทั้งสองค่าแสดงด้านล่างของกราฟ

4.5 การตรวจสอบการดูดซับซัลเฟอร์จากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor)

4.5.1 กราฟเบรคทิวที่อุณหภูมิ 150°C

ในเบื้องต้นได้ทำการทดลองโดยเลือกตัวอย่าง ZC0 ZC5 และ ZC20 มาทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ เพื่อตรวจสอบผลของการเติม CuO โดยเลือกทดสอบที่อุณหภูมิ 150°C เพื่อให้สูงกว่าอุณหภูมิห้องและมีความแตกต่างของอุณหภูมิที่มากพอ ผลการทดลองจากรูปที่ 4.13 สังเกตได้ว่าจุดข้อมูลเริ่มแสดงที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงกว่า 1% แต่ไม่เกิน 2% สำหรับ ZC0 ส่วนสารดูดซับ ZC5 และ ZC20 ข้อมูลเริ่มที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่ำกว่า 1% และยังสังเกตได้ว่าสารดูดซับ ZC5 ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่า ZC20 ในช่วง 10 นาทีแรก แต่เมื่อเวลาผ่านไปสารดูดซับ ZC5 ถึงจุดเบรคทิวก่อนสารดูดซับ ZC20 แสดงว่าสารดูดซับ ZC5 และ ZC20 สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ไว้ได้เกือบทั้งหมดทันทีที่โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สัมผัสกับพื้นผิว ในขณะที่สารดูดซับ ZC0 สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ต่ำกว่า 99% เมื่อพิจารณาเวลาเบรคทิวที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาออกเท่ากับ 5% สารดูดซับ ZC0 มีเวลาเบรคทิวที่ 8 นาที และสังเกตได้ว่าเวลาเบรคทิวเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนโมลของ CuO เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง CuO กับ H₂S มีค่า ΔG น้อยกว่าปฏิกิริยาระหว่าง ZnO กับ H₂S [Jiang et al., 2010] และพบว่าสารดูดซับ ZC20 สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้สูงสุด โดยมีเวลาเบรคทิวที่ประมาณ 60 นาทีและมีความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทิวเท่ากับ 0.6680 กรัมซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ ตารางที่ 4.4 แสดงผลสรุปเวลาเบรคทิวและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทิวหลังดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข)

ผลการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150°C แสดงให้เห็นว่าการเพิ่ม CuO ช่วยเพิ่มเวลาเบรคทิวและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทิวซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Dahao Jiang และคณะ [Jiang et al., 2010] และเพื่อตรวจสอบผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจึงได้ทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300 °C และเพิ่มตัวอย่าง ZC50 ZC50-cp ZC100 เพื่อตรวจสอบผลของปริมาณสารเจือ รวมทั้งเพิ่มตัวอย่าง ZA20 ที่เติม Al 20 mol% เพื่อเปรียบเทียบชนิดของสารเจือซึ่งมีผลการทดสอบแสดงในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.13 กราฟเบรคทรูสำหรับตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C

ตารางที่ 4.4 เวลาเบรคทรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทรูหลังดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C

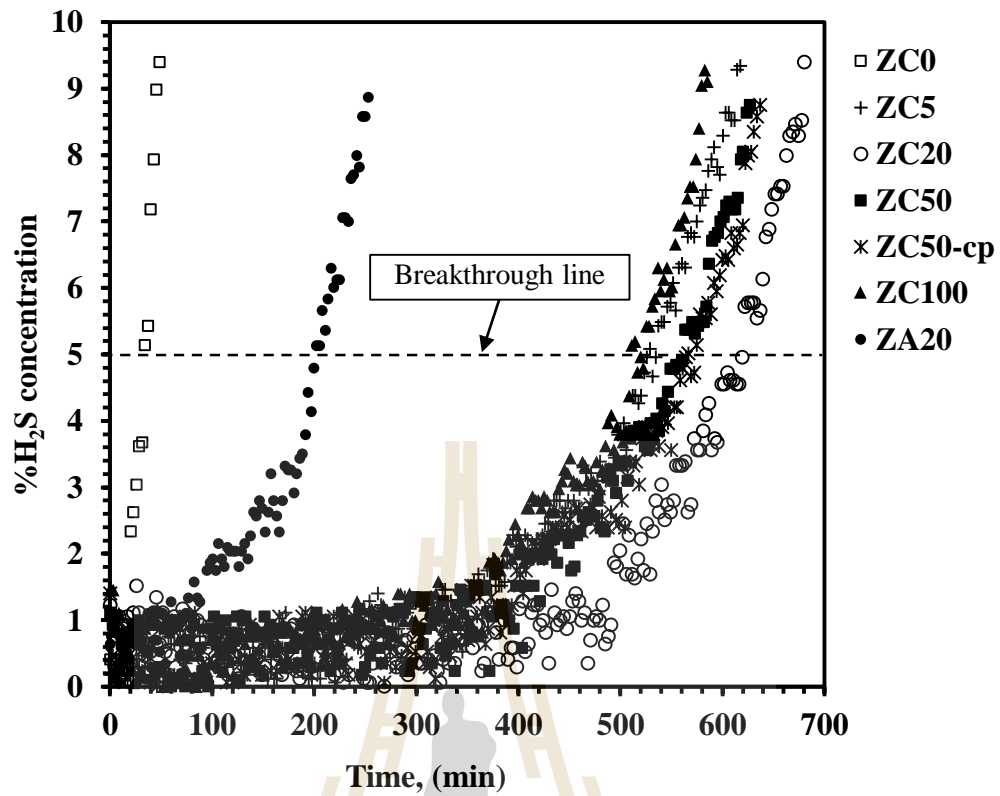
ตัวอย่าง	เวลาเบรคทรู (นาที)	ความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทรู	
		(กรัมซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ)	(โมลซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ)
ZC0	8	0.087	0.00273
ZC5	17	0.181	0.00566
ZC20	63	0.668	0.02082

4.5.2 กราฟเบรคทรูที่อุณหภูมิ 300°C

รูปที่ 4.14 แสดงกราฟเบรคทรูสำหรับตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C พบว่าสารดูดซับมีเวลาเบรคทรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทรูสูงกว่าการดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C โดยเฉพาะสารดูดซับ ZC5 และ ZC20 ซึ่งเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อการดูดซับ แต่สำหรับสารดูดซับ ZC0 มีเวลาเบรคทรูเท่ากับ 25 นาที ซึ่งสูงกว่าที่อุณหภูมิ 150°C เพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามเวลาเบรคทรูที่อุณหภูมิ 300°C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วน โมลของ CuO เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับผลการดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C โดยที่การดูดซับที่

อุณหภูมิ 300°C สารดูดซับ ZC20 มีเวลาเบรกทรูสูงสุดที่ 590 นาที หรือประมาณ 10 ชั่วโมง รองลงมาคือ ZC50-cp และ ZC50 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารดูดซับ ZC50-cp ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและ ZC50 ที่เตรียมด้วยวิธีเซรทเจลพบว่าความจุซัลเฟอร์ของ ZC50 มีค่ามากกว่าเล็กน้อยดังแสดงในตารางที่ 4.5 ทั้งที่มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า ZC50-cp แสดงให้เห็นว่าหากสารดูดซับมีสัดส่วนของ Zn:Cu เท่ากันแล้ว พื้นที่ผิวไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับมากนัก ส่วนสารดูดซับ ZA20 ที่เติม Al ถึง 20 mol% แม้จะมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด แต่สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ต่ำกว่า ZC5 ที่เติม CuO เพียง 5 mol% และหากเปรียบเทียบระหว่างสารดูดซับ ZC0 (ZnO 100%) กับ ZC100 (CuO 100%) พบว่า ZC100 ดูดซับได้ดีกว่าแม้พื้นที่ผิวของ ZC0 จะมีมากกว่า แสดงว่าชนิดของสารที่เติมลงในสารดูดซับซึ่งคือออกไซด์ส่งผลต่อการดูดซับซัลเฟอร์มากกว่าพื้นที่ผิวของสารดูดซับที่เพิ่มขึ้น [Jianf et al., 2010] ดังนั้นผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเตรียมสารดูดซับด้วยวิธีเซรทเจลโดยมีสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์ที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับได้ดีกว่าการเติมอะลูมิเนียมถึงแม้การเติมอะลูมิเนียมจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้สารดูดซับก็ตาม

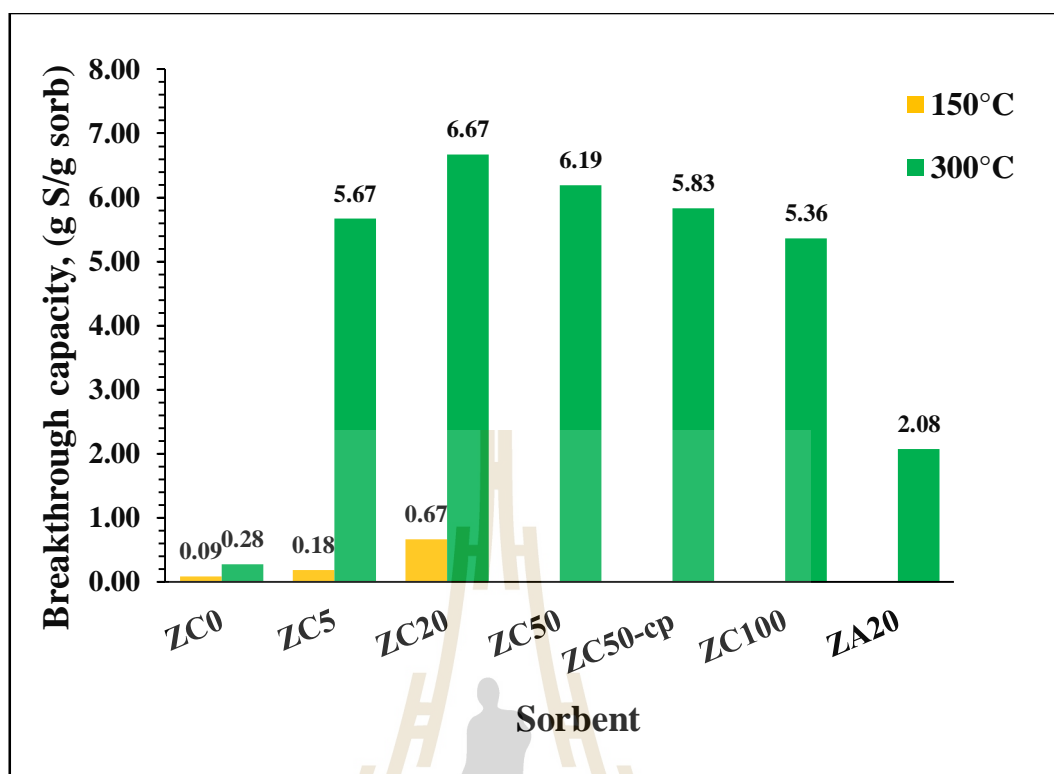
รูปที่ 4.15 กราฟเปรียบเทียบความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูของสารดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C และ 300°C จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 300°C ความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูของสารดูดซับมีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 150°C หลายเท่า แต่สำหรับสารดูดซับ ZC0 มีค่าความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูทั้งสองอุณหภูมิไม่แตกต่างกันมากนัก เมื่อสังเกตที่สารดูดซับ ZC5 ซึ่งเติม CuO เพียง 5 mol% พบว่ามีความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูพุ่งสูงขึ้นมากเพิ่มอุณหภูมิจาก 150°C ไปที่ 300°C และสารดูดซับ ZC20 มีค่าความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูสูงกว่าสารดูดซับชนิดอื่น เนื่องจากความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่ม CuO มากกว่า 50 mol% นอกจากนี้การเติม Al ยังช่วยเพิ่มเวลาเบรกทรูและค่าความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูอีกด้วยเมื่อเทียบกับ ZC0 ที่อุณหภูมิ 300°C แต่ยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่าสารดูดซับที่เติม CuO เมื่อเทียบที่ mol% เท่ากัน อย่างไรก็ตามผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมสารเจือและอุณหภูมิการดูดซับมีความสัมพันธ์กัน เนื่องจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสารดูดซับ ZC5 ที่เติม CuO เพียง 5 mol% เมื่อทำการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C เวลาเบรกทรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูมีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 150°C มาก แสดงให้เห็นว่าการเติม CuO และการเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับซัลเฟอร์ของสารดูดซับเนื่องจาก CuO เกิดปฏิกิริยากับ H_2S ได้ง่ายเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่ม ΔG ให้กับปฏิกิริยาด้วย [Jiang et al., 2010]



รูปที่ 4.14 กราฟเบรคทธรูสำหรับตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C

ตารางที่ 4.5 เวลาเบรคทธรูและความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทธรูหลังดูดซับที่อุณหภูมิ 300°C

สาร ดูดซับ	เวลาเบรคทธรู (นาที)	ความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรคทธรู	
		(กรัมซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ)	(โมลซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ)
ZC0	25	0.278	0.00868
ZC5	514	5.669	0.17681
ZC20	590	6.672	0.20808
ZC50	546	6.187	0.19293
ZC50-cp	549	5.834	0.18195
ZC100	502	5.359	0.16713
ZA20	190	2.076	0.06474

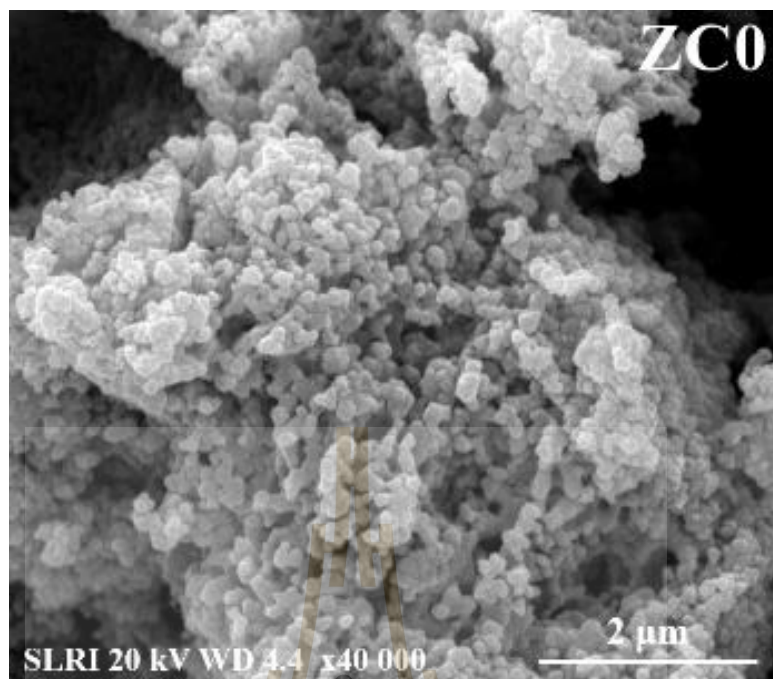


รูปที่ 4.15 กราฟเปรียบเทียบความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูของสารดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C และ 300°C

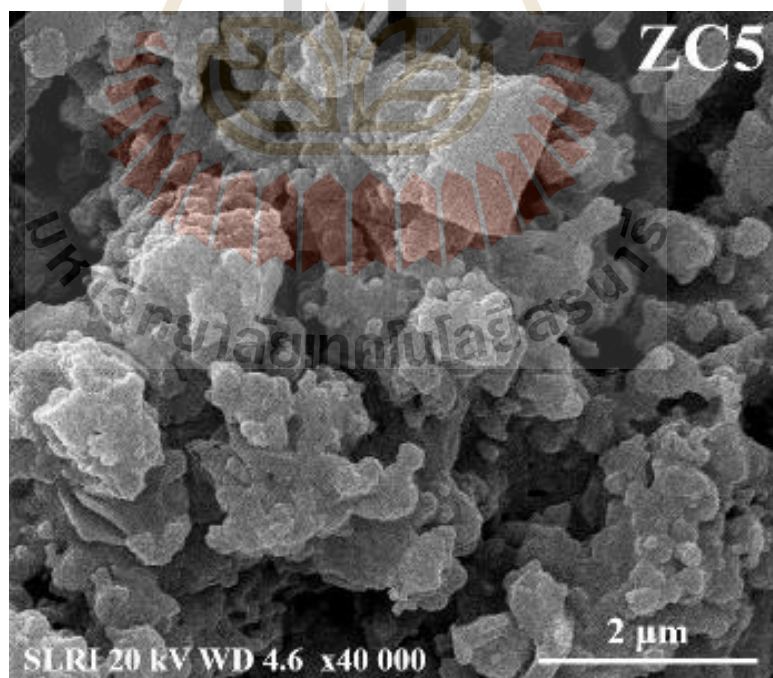
4.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและวิภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์

4.6.1 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ

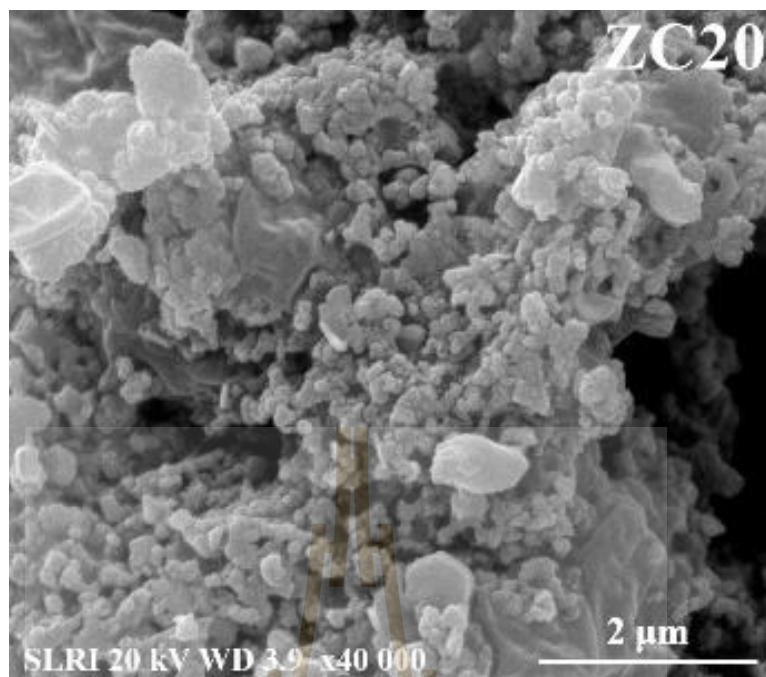
โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ตรวจสอบที่ กำลังขยาย 20,000 และ 40,000 เท่า รูปที่ 4.16-4.22 แสดงโครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C สำหรับสารดูดซับ ZC0 ZC5 ZC20 และ ZA20 อนุภาคมีลักษณะพื้นฐาน (morphology) ไม่แตกต่างจากก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์มากนัก แต่สำหรับสารดูดซับ ZC50 กับ ZC50-cp จะเห็นได้ว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่สารดูดซับ ZC100 มีขนาดอนุภาคเล็กลง ซึ่งสันนิษฐานว่าอาจเกิดจากกลไกการเปลี่ยนแปลงจากออกไซด์เป็นซัลไฟด์ขณะดูดซับซัลเฟอร์ที่แตกต่างกันของแต่ละสารดูดซับ เนื่องจากสารดูดซับแต่ละชนิดมีปริมาณซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่แตกต่างกัน [Neveux, et al., 2012, Zhang et al., 2012] รวมไปถึงโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันของออกไซด์และซัลไฟด์ทำให้ลักษณะพื้นฐานของอนุภาคแตกต่างกันด้วย



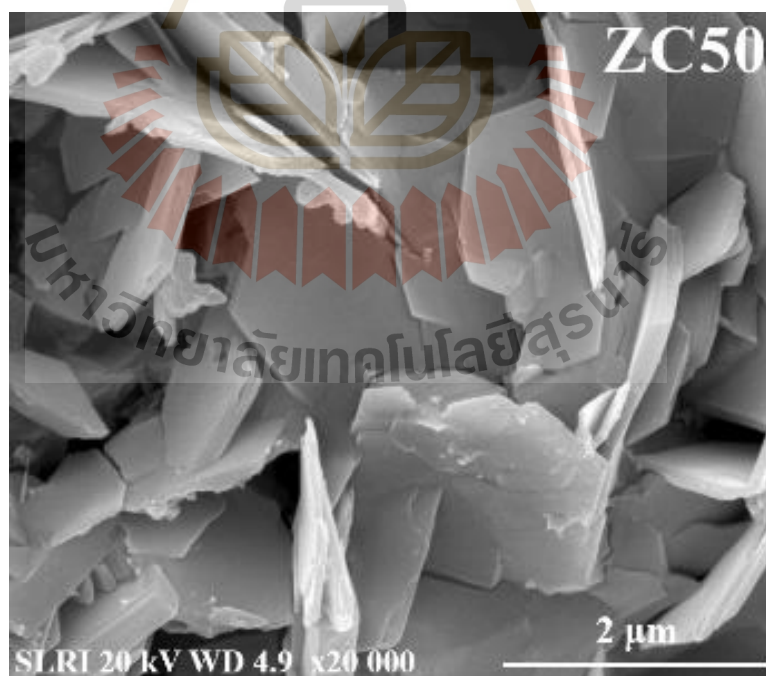
รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC0 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C



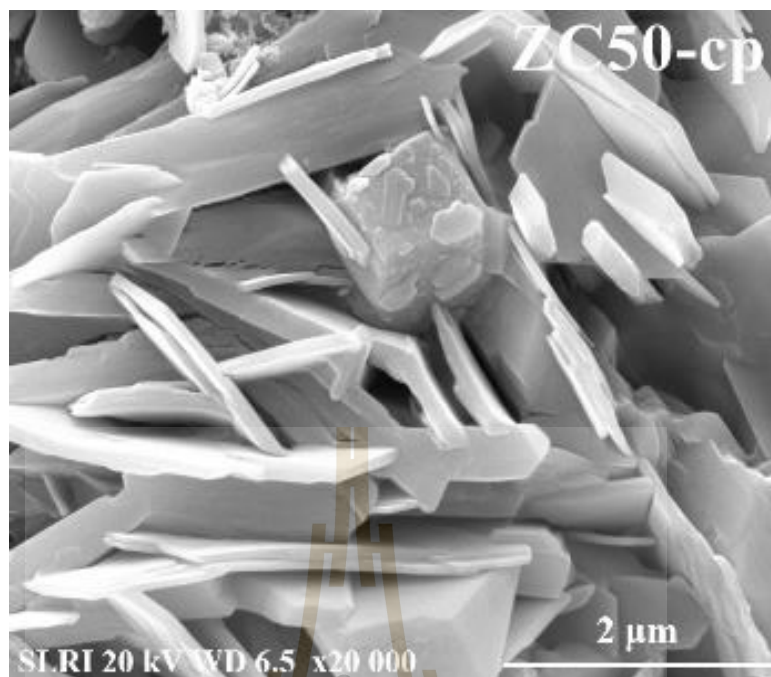
รูปที่ 4.17 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC5 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C



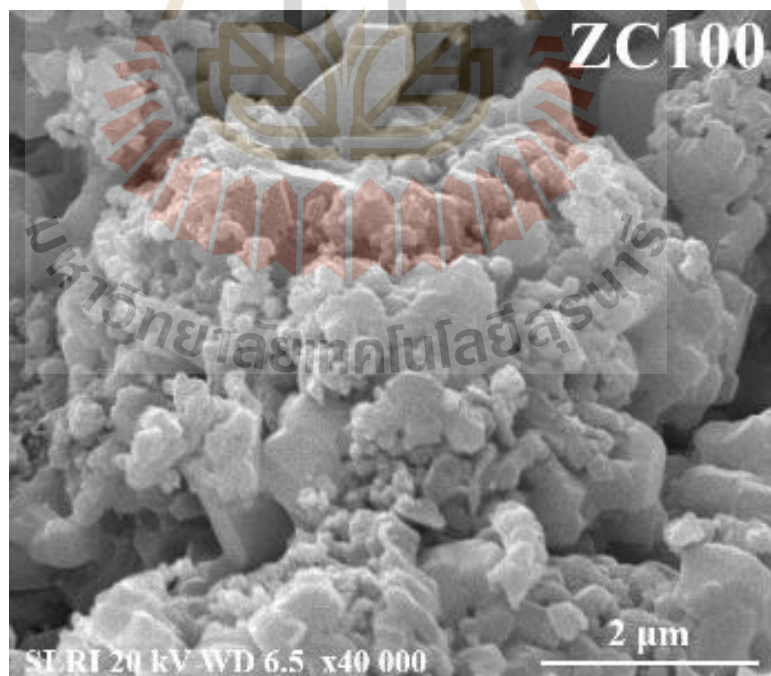
รูปที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC20 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C



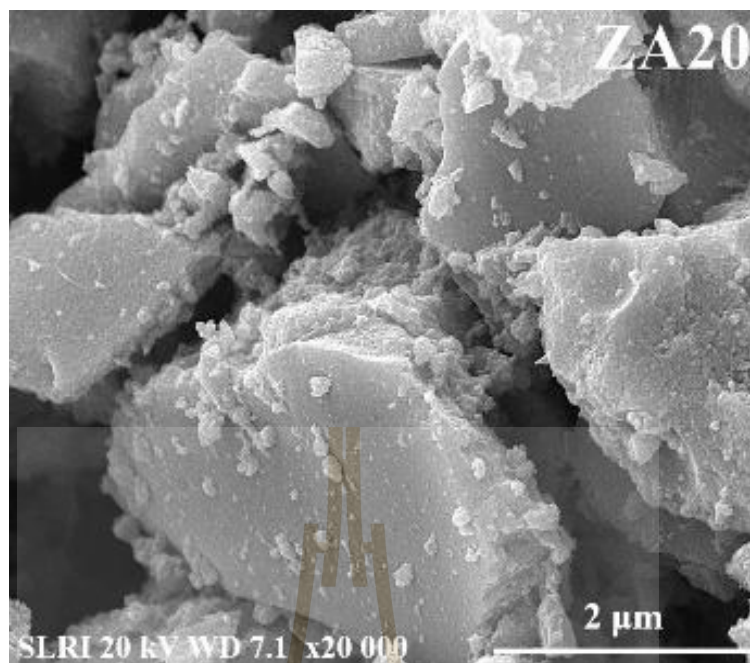
รูปที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC50 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C



รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ Z50-cp หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟตที่อุณหภูมิ 300°C



รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZC100 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟตที่อุณหภูมิ 300°C

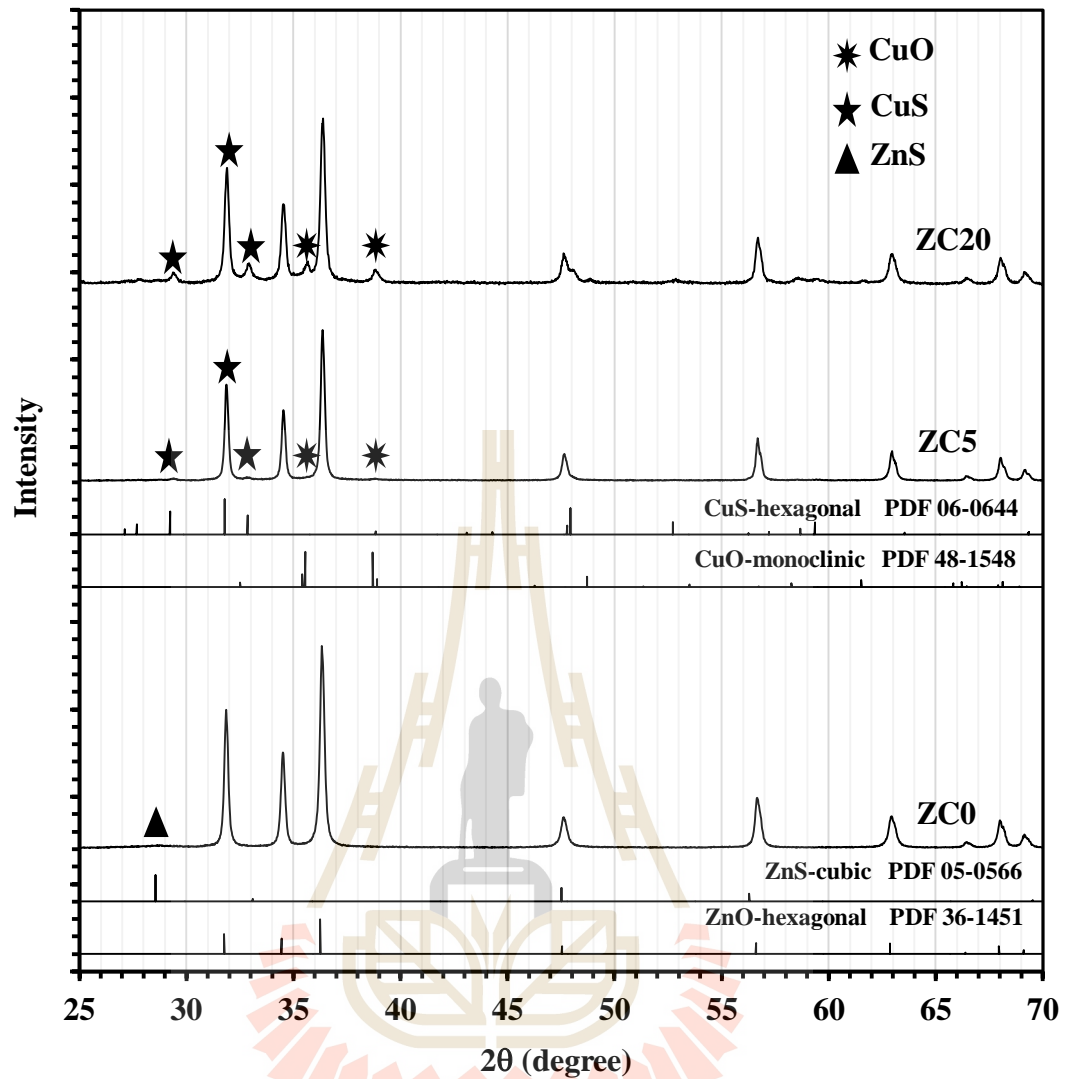


รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับ ZA20 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C

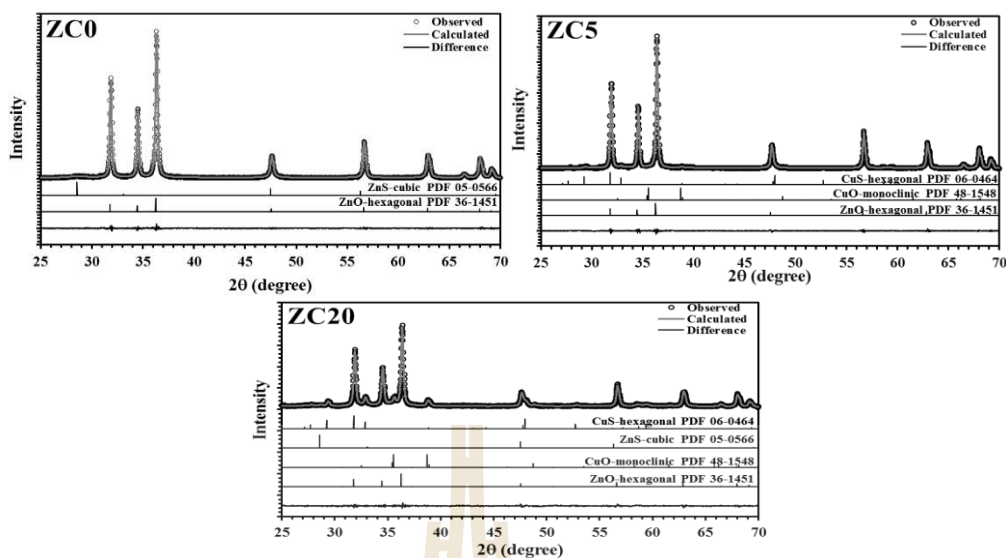
4.6.2 การตรวจสอบและวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับ

4.6.2.1 การตรวจสอบและการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับที่อุณหภูมิ 150°C

ผลการตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150°C จะแสดงผลสำหรับตัวอย่าง ZC0 ZC5 และ ZC20 จากรูปที่ 4.23 พบว่าตัวอย่าง ZC0 ยังคงพบวัฏภาค ZnO เป็นวัฏภาคหลักเช่นเดียวกับผล XRD ก่อนทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ สำหรับตัวอย่าง ZC5 และ ZC20 ตรวจพบวัฏภาค CuS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal ซึ่งตรงกับ PDF 06-0464 ดังแสดงด้วยเครื่องหมายดอกจัน ในขณะที่เดียวกันพบว่าความเข้มพีกสูงสุดของวัฏภาค CuO ต่ำลง ดังแสดงด้วยดอกจัน แสดงว่าวัฏภาค CuO ในสารดูดซับ ZC5 และ ZC20 สามารถดูดซับซัลเฟอร์และเปลี่ยนจาก CuO เป็น CuS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal ตารางที่ 4.6 แสดงผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150 °C พบว่าสารดูดซับ ZC0 ตรวจพบวัฏภาค ZnS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic ซึ่งตรงกับ PDF 05-0566 ที่มุม $2\theta = 28.6^{\circ}$ ดังแสดงด้วยสามเหลี่ยม แต่ตรวจพบในปริมาณที่ต่ำกว่า 5% จึงทำให้สังเกตเห็นจากผล XRD ในรูปที่ 4.23 ได้ยาก ทั้งนี้เนื่องจากสารดูดซับ ZC0 ดูดซับซัลเฟอร์ได้ต่ำมาก และยังคงตรวจพบวัฏภาค ZnO และ CuO ในสารดูดซับ ZC5 และ ZC20 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 150°C สารดูดซับสามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 4.23 วัฏภาคของสารดูดซับ ZC0 ZC5 และ ZC20 หลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150°C



รูปที่ 4.24 XRD แสดงผลการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม TOPAS ของสารคูดซ์หลังทดสอบการคูดซ์ซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150°C ผลต่างระหว่างทั้งสองค่าแสดงด้านล่างของกราฟ

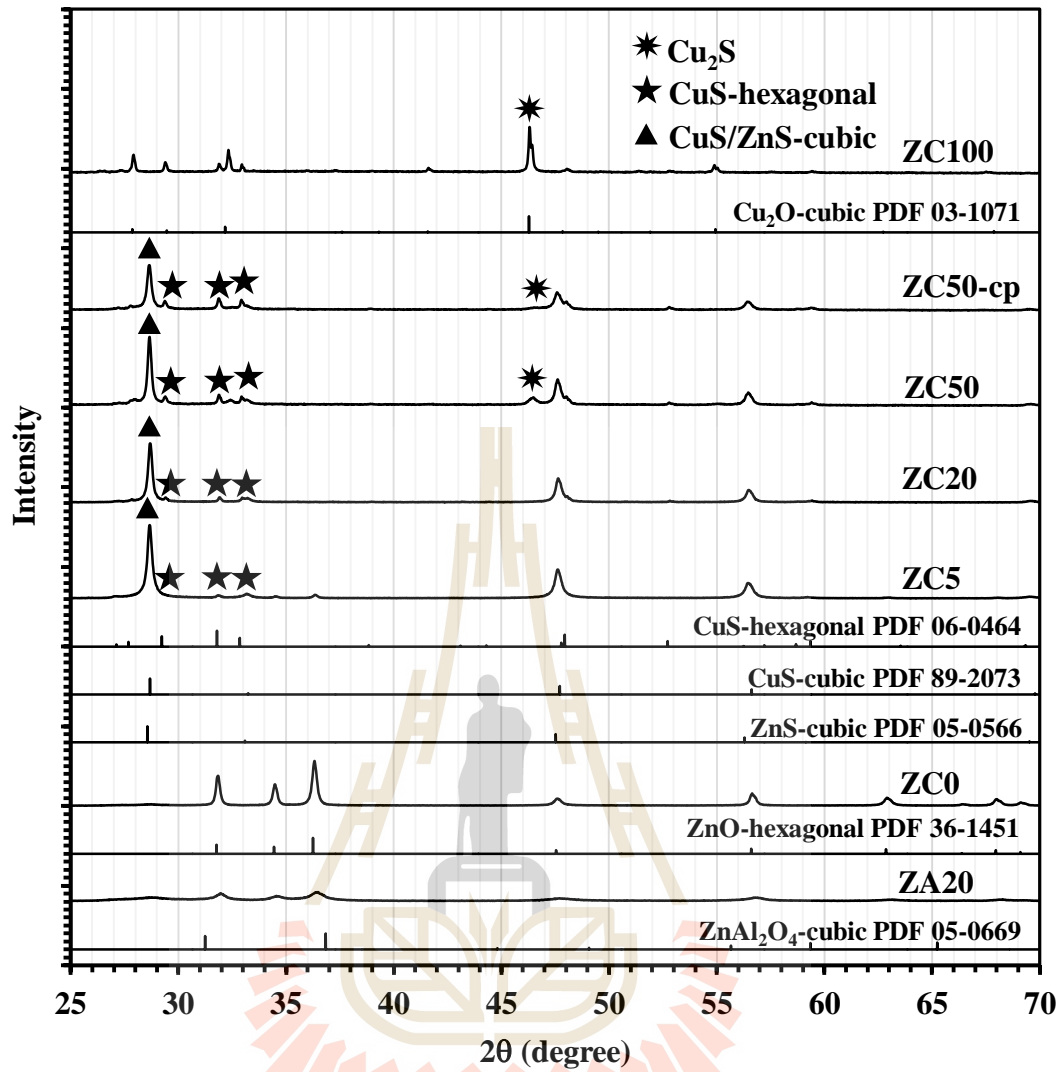
ตารางที่ 4.6 ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารคูดซ์หลังทดสอบการคูดซ์ซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 150°C

สารคูดซ์	วัฏภาค	SG	wt%	R value		GoF
				R_{wp}	R_{exp}	
ZC0				6.35	5.48	1.09
	ZnO	P63mc	96.52			
	ZnS	F-43m	3.48			
ZC5				6.75	5.09	1.14
	ZnO	P63mc	95.03			
	CuO	C2/c	3.88			
	CuS	P63/mmc	1.09			
ZC20				6.62	4.83	1.14
	ZnO	P63mc	79.08			
	ZnS	F-43m	1.08			
	CuO	C2/c	12.61			
	CuS	P63/mmc	7.23			

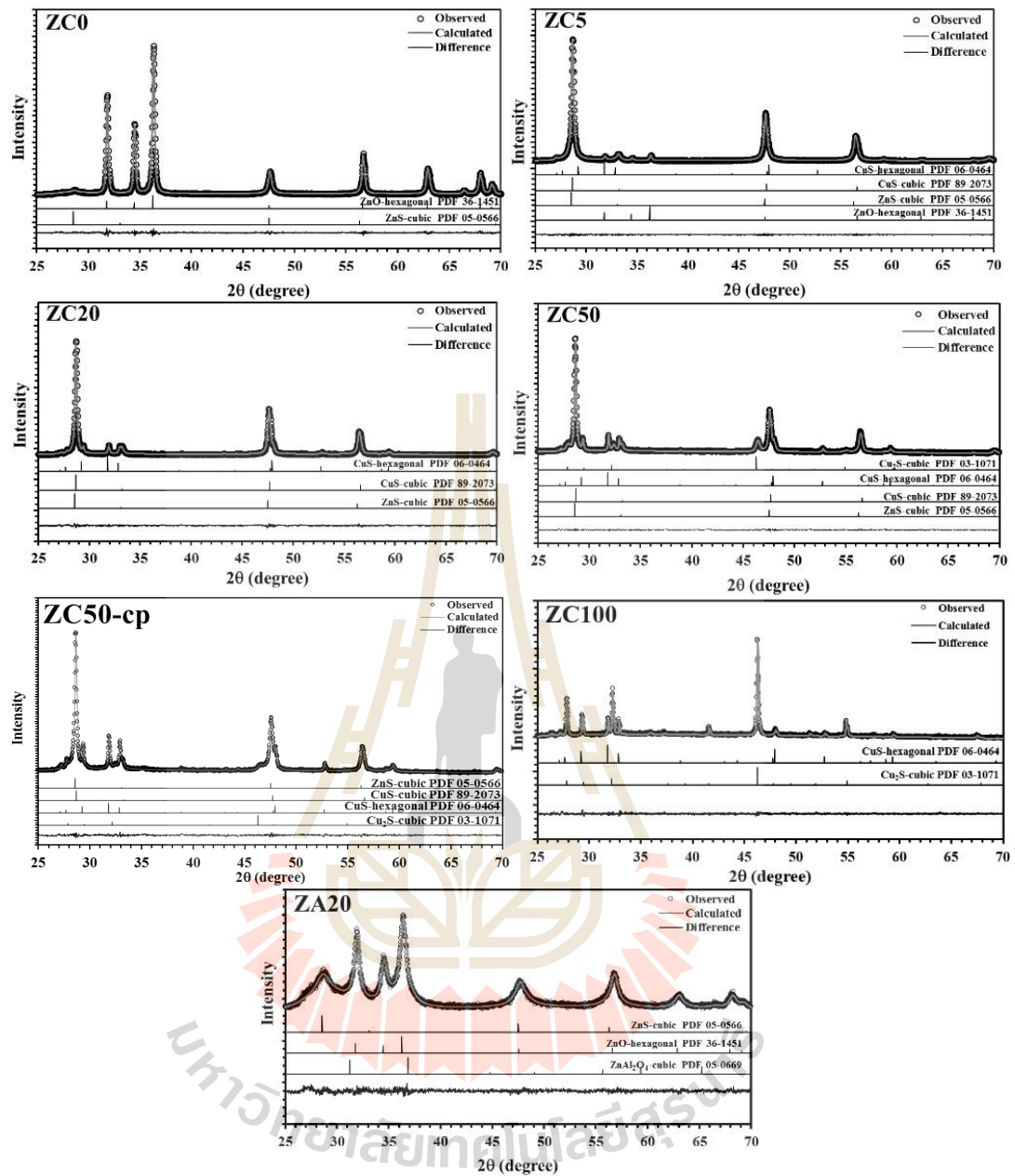
SG = Space Group, wt% = ร้อยละ โดยน้ำหนัก, R value = agreement indices, R_{wp} = weighted-profile R value, R_{exp} = expected R value, GoF = goodness of fit

4.6.2.2 การตรวจสอบและการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับ ที่อุณหภูมิ 300°C

ผลการตรวจสอบวัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิ 300°C แสดงดังรูปที่ 4.25 ผล XRD ของสารดูดซับ ZC0 พบว่าไม่แตกต่างจากที่อุณหภูมิ 150°C มากนักสำหรับสารดูดซับ ZC5 ZC20 ZC50 และ ZC50-cp ตรวจพบวัฏภาค ZnS (PDF 05-0566) และ/หรือ CuS (PDF 89-2073) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic (PDF 05-0566) เนื่องจากทั้งสองวัฏภาคนี้มีโครงสร้างผลึกที่เหมือนกันและเกิดพีคที่มุม 2 θ ใกล้เคียงกันมาก จึงไม่สามารถตัดวัฏภาคใดวัฏภาคหนึ่งออกจากการวิเคราะห์ไปได้ และผลวิเคราะห์เชิงปริมาณดังตารางที่ 4.7 ซึ่งมีค่า R_{wp} มีค่าน้อยกว่า 10 และค่า GoF อยู่ในช่วงช่วง 1.01-1.21 ยังแสดงให้เห็นถึงปริมาณของวัฏภาค ZnS และ CuS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic ที่เกิดขึ้น รวมไปถึงปริมาณของวัฏภาค CuS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal ด้วย และสังเกตได้ว่าวัฏภาค CuS ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเกิดเป็นวัฏภาค CuS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal มากกว่าเมื่อสัดส่วนของวัฏภาค CuO เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของวัฏภาค CuO เป็น 50% สำหรับ ZC50 และ 100% สำหรับ ZC100 พบว่าเกิด Cu₂S เป็นวัฏภาคหลักซึ่งพบใน ZC100 มากกว่า 98% โดยสันนิษฐานว่าเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันทำให้ประจุของ Cu เปลี่ยนเป็น +1 และเมื่อไปจับกับ S ที่มีประจุ -2 จึงเกิดเป็นสารประกอบ Cu₂S [Matt et al., 2005] แต่สำหรับ ZC50-cp เกิดวัฏภาค CuS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic มากกว่า Cu₂S อาจเป็นเพราะเกิดปฏิกิริยารีดักชันน้อยกว่า ZC50 สำหรับสารดูดซับ ZA20 ตรวจพบวัฏภาค ZnS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic และจากผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณแสดงให้เห็นว่า ZnAl₂O₄ ไม่ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือบอกได้ว่ามีเพียง ZnO เท่านั้นที่ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์แล้วเกิดเป็น ZnS ซึ่งพบมากกว่าในสารดูดซับ ZC0 แสดงว่าการเติม Al ช่วยให้ดูดซับดีขึ้น อย่างไรก็ตามวัฏภาค ZnO ยังคงถูกตรวจพบในสารดูดซับ ZC5 และ ZA20 แต่ไม่พบวัฏภาค CuO ใน ZC5 ZC20 ZC50 ZC50-cp และ ZC100 แสดงว่าสารดูดซับ ZC20 ZC50 ZC50-cp และ ZC100 สามารถดูดซับซัลเฟอร์และเปลี่ยนจากออกไซด์เป็นซัลไฟด์ได้ทั้งหมด รูปที่ 4.26 แสดงการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณ



รูปที่ 4.25 วัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C



รูปที่ 4.26 XRD แสดงผลการฟิตข้อมูลระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม TOPAS ของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C ผลต่างระหว่างทั้งสองค่าแสดงด้านล่างของกราฟ

ตารางที่ 4.7 ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของวัฏภาคของสารดูดซับหลังทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ 300°C

สารดูดซับ	วัฏภาค	SG	wt%	R value		GoF
				R_{wp}	R_{exp}	
ZC0				7.47	6.76	1.11
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	97.28			
	<i>ZnS</i>	<i>F-43m</i>	2.72			
ZC5				5.90	5.82	1.01
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	4.94			
	<i>ZnS</i>	<i>F-43m</i>	89.75			
	<i>CuS</i>	<i>F-43m</i>	0.59			
	<i>CuS</i>	<i>P63/mmc</i>	4.72			
ZC20				7.14	6.01	1.19
	<i>ZnS</i>	<i>F-43m</i>	80.30			
	<i>CuS</i>	<i>F-43m</i>	3.63			
	<i>CuS</i>	<i>P63/mmc</i>	16.07			
ZC50				4.81	4.29	1.12
	<i>ZnS</i>	<i>F-43m</i>	50.89			
	<i>CuS</i>	<i>F-43m</i>	1.15			
	<i>CuS</i>	<i>P63/mmc</i>	2.03			
	<i>Cu₂S</i>	<i>Fm-3m</i>	45.94			
ZC50-cp				5.44	4.75	1.14
	<i>ZnS</i>	<i>F-43m</i>	50.25			
	<i>CuS</i>	<i>F-43m</i>	37.62			
	<i>CuS</i>	<i>P63/mmc</i>	9.54			
	<i>Cu₂S</i>	<i>Fm-3m</i>	2.58			
ZC100				4.68	3.85	1.21
	<i>CuS</i>	<i>P63/mmc</i>	1.20			
	<i>Cu₂S</i>	<i>Fm-3m</i>	98.80			
ZA20				7.24	6.70	1.08
	<i>ZnO</i>	<i>P63mc</i>	60.31			
	<i>ZnS</i>	<i>F-43m</i>	14.49			
	<i>ZnAl₂O₄</i>	<i>Fd-3m</i>	25.20			

SG = Space Group, wt% = ร้อยละ โดยน้ำหนัก, R value = agreement indices, R_{wp} = weighted-profile R value, R_{exp} = expected R value, GoF = goodness of fit

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 บทสรุป

การเตรียมสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและวิธีซีเทรทเจล สำหรับกระบวนการดูดซับซัลเฟอร์สามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 การเตรียมสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

1) การเตรียมสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารช่วยตกตะกอนร่วมเท่ากับ 1 โมลาร์ ช่วยให้ใช้เวลา aging ได้เร็วขึ้น

2) สารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเกิดวัฏภาค ZnO กับ CuO แยกกัน

3) โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับมีความพรุนตัวสูงและมีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเกาะตัวเป็นแผ่น

5.1.2 การเตรียมสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีซีเทรทเจล

1) การเติม Al^{+3} เกิดวัฏภาค ZnO กับ $ZnAl_2O_4$ แยกกัน และสารดูดซับมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น

2) การเติม Cu^{+2} เกิดวัฏภาค ZnO กับ CuO แยกกัน และสารดูดซับมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

3) โครงสร้างจุลภาคของสารดูดซับมีความพรุนตัวสูงและมีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อน

5.1.3 ผลการดูดซับซัลเฟอร์

1) สารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีซีเทรทเจลมีความจุซัลเฟอร์สูงกว่าสารดูดซับที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

2) สารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เติม Cu^{+2} สามารถดูดซับซัลเฟอร์ได้ดีกว่าสารดูดซับซิงค์ออกไซด์ที่เติม Al^{+3} และไม่ได้เติมสารเจือ

3) สารดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถดูดซับซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิ $300^{\circ}C$ ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ $150^{\circ}C$

4) ชนิดของสารเจือและอุณหภูมิการดูดซับมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับมากกว่าพื้นที่ผิวของสารดูดซับ

5) สารดูดซับ ZC20 สามารถดูดซับซัลเฟอร์ไดค์ไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C เมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นในงานวิจัยนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นต่อไปได้ดังนี้

- 1) เพิ่มชนิดสารเจือ
- 2) ปรับสภาวะทดสอบการดูดซับซัลเฟอร์ไดค์ไซด์ เช่น เพิ่มช่วงอุณหภูมิให้กว้างขึ้น เพิ่มหรือลดความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เพิ่มอัตราการไหลของมวลสาร เป็นต้น
- 3) ทดสอบการคืนสภาพและนำกลับมาใช้ใหม่ในจำนวนรอบที่มากขึ้น



รายการอ้างอิง

- กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, (2011), มาตรฐานคุณภาพอากาศและเสียง. 2015 February 10. [Online]. Available http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_airsnd03.html
- ชัยยศ ตั้งสติษฐ์กุลชัย. 2554. กระบวนการดูดซับสาร. พิมพ์ครั้งที่ 2. นครราชสีมา: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- ชุตินา ศรีวิบูลย์. 2546. การวิเคราะห์โดยเครื่องมือโครมาโตกราฟี. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2014). Medical Management Guidelines for Hydrogen Sulfide (H₂S). 2015 February 10, [Online] Available <http://www.atsdr.cdc.gov/mmg/mmg.asp?id=385&tid=67#bookmark02>
- Baasel, W. D., & Stevens, W. F. (1961). Kinetics of a Typical Gas-Solid Reaction. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53(6), 485–488.
- Brunauer, Stephen, Emmett, Paul Hugh, & Teller, Edward. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Fen, Li, Bo, Yan, Jie, Zhang, Anxi, Jiang, Chunhong, Shao, Xiangji, Kong, & Xin, Wang. (2007). Study on desulfurization efficiency and products of Ce-doped nanosized ZnO desulfurizer at ambient temperature. *Journal of Rare Earths*, 25, 306-310.
- Gangull, Dibyendu, & Chatterjee, Minati. (1997). *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*. United State of America: Kluwer Academic Publishers.
- Garces, Hector F., Galindo, Hugo M., Garces, Luis J., Hunt, Jennifer, Morey, Aimee, & Suib, Steven L. (2010). Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127, 190-197.
- Habibi, Rozita, Rashidi, Ali Morad, Daryan, Jafar Towfighi, & Zadeh, Ali Mohamad Ali. (2010). Study of the rod-like and spherical nano-ZnO morphology on H₂S removal from natural gas. *Applied Surface Science*, 257, 434-439.
- James, Anthony T., & Martin, Archer J. P. (1952). Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic

- acid. *Biochemical Journal*, 50(5), 679-690.
- Jiang, Dahao, Su, Lianghu, Ma, Lei, Yao, Nan, Xu, Xiaoliang, Tang, Haodong, & Li, Xiaonian. (2010). Cu–Zn–Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H₂S removal at low temperature. *Applied Surface Science*, 256, 3216-3223.
- Jung, Suk Yong, Lee, Soo Jae, Lee, Tae Jin, Ryu, Chong Kul, & Kima, Jae Chang. (2006). H₂S removal and regeneration properties of Zn–Al-based sorbents promoted with various promoters. *Catalysis Today*, 111, 217-222.
- Jutarut DPM. (2012). แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือแก๊สไข่เน่า แก๊สพิษที่ไม่ควรมองข้าม. 2015 Feb 10, [Online] Available <http://dpm.nida.ac.th/main/index.php/articles/chemical-hazards/item/62-แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือแก๊สไข่เน่าแก๊สพิษที่ไม่ควรมองข้าม>
- Kang, Suk-Hwan, Bae, Jong-Wook, Kim, Hyung-Tae, Jun, Ki-Won, Jeong, Soon-Yong, & Chary, Komandur V. R. (2007). Effective removal of odorants in gaseous fuel for the hydrogen station using hydrodesulfurization and adsorption. *Energy and Fuels*, 21, 3537–3540.
- Karvan, Oguz, & Atakül, Hüsnü. (2008). Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 89, 908-915.
- Kim, Kiseok, Jeon, S. K., Vo, Catherine, Park, Chan S., & Norbeck, Joseph M. (2007). Removal of Hydrogen Sulfide from a Steam-Hydrogasifier Product Gas by Zinc Oxide Sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(18), 5848-5854.
- Ko, Tzu-Hsing, Chu, Hsin, & Chaung, Lung-Kai. (2005). The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports. *Chemosphere*, 58, 467-474.
- Langmuir, Irving. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
- Lee, You Jin, Park, No-Kuk, Han, Gi Bo, Ryu, Si Ok, Lee, Tae Jin, & Chang, Chih Hung. (2008). The preparation and desulfurization of nano-size ZnO by a matrix-assisted method for the removal of low concentration of sulfur compounds. *Current Applied Physics*, 8, 746-751.
- Liu, Guoqiang, Huang, Zheng-Hong, & Kang, Feiyu. (2012). Preparation of ZnO/SiO₂ gel composites and their performance of H₂S removal at room temperature. *Journal of Hazardous materials*, 215-216, 166-172.

- Maat, H. ter, Hogendoorn, J.A., & Versteeg, G.F. (2005). The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent Part II. The regeneration of copper sulfide to copper oxide—an experimental study. *Separation and Purification Technology*, 43, 199-213.
- Marcilly, Christian, Courty, Philippe, & Delmon, Bernard. (1970). Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(1), 56.
- McNair, Harold M., & Miller, James M. (1998). *Basic Gas Chromatography*. United State of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Moezzi, Amir, McDonagh, Andrew M., & Cortie, Michael B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1-22.
- Morkoc, Hadis, & Ozgur, Umit. (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Neveux, Laure, Chiche, David, Bazer-Bachi, Delphine, Favergeon, Loïc, & Pijolat, Michèle. (2012). New insight on the ZnO sulfidation reaction: Evidences for an outward growth process of the ZnS phase. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 508-515.
- Neveux, Laure, Chiche, David, Perez-Pellitero, Javier, Favergeon, Loïc, Gay, Anne-Sophie, & Pijolat, Michele. (2013). New insight on the ZnO sulfidation reaction: mechanism and kinetics modeling of ZnS outward growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 1532-1545.
- Novochinskii, Ivan I., Song, Chunshan, Ma, Xiaoliang, Liu, Xinsheng, Shore, Lawrence, Lampert, Jordan, & Farrauto, Robert J. (2004). Low-Temperature H₂S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 1. ZnO Particles and Extrudates. *Energy & Fuels*, 18, 576-583.
- Parhoodeh, Saeed, Shoushtari, Morteza Zargar, & Farbod, Mansoor. (2012). Efficient absorption of H₂S by aluminum doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Letters*, 78, 188-191.
- Park, No-Kuk, Han, Gi Bo, Yoon, Suk Hoon, Ryu, Si Ok, & Lee, Tae Jin. (2010). Preparation and Absorption Properties of ZnO Nanostructures for Cleanup of H₂S Contained Gas. *International Journal of Precision Engineering And Manufacturing*, 11(2), 321-325.

- Rahaman, M.N. (2003). *Ceramic Processing and Sintering* (2 ed.). United State of America: Maecel Dekker, Inc.
- Sekhvatjou, M.S, Moradi, R, Alhashemi, A Hosseini, & Hejabi, A Taghinia. (2014). A New Method for Sulfur Components Removal from Sour gas Through Application of Zinc and Iron Oxides Nanoparticles. *International Journal of Environmental Research*, 8(2), 273-278.
- Skrzypski, Jonathan, Bezverkhyy, Igor, Heintz, Olivier, & Bellat, Jean-Pierre. (2011). Low Temperature H₂S Removal with Metal-Doped Nanostructure ZnO Sorbents: Study of the Origin of Enhanced Reactivity in Cu-Containing Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 5714–5722.
- Snellings, Ruben, Machiels, Lieven, Mertens, Gilles, & Elsen, Jan. (2010). Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks. *Geologica Belgica*, 13(3), 183-196.
- Wang, De Ming. (2008). Breakthrough behavior of H₂S removal with an iron oxide based CG-4 adsorbent in a fixed-bed reactor. (Master's Thesis), University of Saskatchewan, College of Graduate Studies and Research.
- Wang, Xiaohui, Sun, Tonghua, Yang, Ji, Zhao, Ling, & Jia, Jinping. (2008). Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 142, 48-55.
- Xie, Wei, Chang, Liping, Wang, Dehai, Xie, Kechang, Wall, Terry, & Yu, Jianglong. (2010). Removal of sulfur at high temperatures using iron-based sorbents supported on fine coal ash. *Fuel*, 89, 868-873.
- Yang, Hongyun, & Tatarchuk, Bruce. (2010). Novel-doped zinc oxide sorbents for low temperature regenerable desulfurization applications. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 56, 2898-2904.
- Zhang, Riguan, Liu, Hongyan, Li, Jingrui, Ling, Lixia, & Wang, Baojun. (2012). A mechanistic study of H₂S adsorption and dissociation on Cu₂O (1 1 1) surfaces: Thermochemistry, reaction barrier. *Applied Surface Science*, 258, 9932– 9943.

ภาคผนวก ก

JCPSD

Phase diagram of ZnO-Al₂O₃-SiO₂

และประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม พ.ศ.2549

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Pattern: PDF 36-1451 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula Zn O		d	2θ	l	h	k	i
Name Zinc Oxide		2.81430	31.770	57	1	0	0
Name (mineral) Zincite, syn		2.60332	34.422	44	0	0	2
Name (common) chinese white, zinc white		2.47592	36.253	100	1	0	1
		1.91114	47.539	23	1	0	2
		1.62472	56.603	32	1	1	0
		1.47712	62.864	29	1	0	3
		1.40715	66.380	4	2	0	0
		1.37818	67.963	23	1	1	2
		1.35825	69.100	11	2	0	1
		1.30174	72.562	2	0	0	4
		1.23801	76.955	4	2	0	2
		1.18162	81.370	1	1	0	4
		1.09312	89.607	7	2	0	3
		1.06384	92.784	3	2	1	0
		1.04226	95.304	6	2	1	1
		1.01595	98.613	4	1	1	4
		0.98464	102.946	2	2	1	2
		0.97663	104.134	5	1	0	5
		0.95561	107.430	1	2	0	4
		0.93812	110.392	3	3	0	0
		0.90694	116.279	8	2	1	3
		0.88256	121.572	4	3	0	2
		0.86768	125.188	1	0	0	6
		0.83703	133.932	3	2	0	5
		0.82928	136.520	1	1	0	6
		0.82370	138.513	2	2	1	4
		0.81247	142.918	3	2	2	0
Lattice: Hexagonal		Mol. weight = 81.38					
S.G.: P63mc (186)		Volume [CD] = 47.62					
		Dx =					
		Dm =					
		l/ cor = -1.000					
a = 3.24982	alpha =						
b =	beta =						
c = 5.20661	gamma =						
a/b = 1.00000	Z = 2						
c/b = 1.60212							
Sample Source Or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA							
Powder Data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5)							
Optical Data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+							
Color: Colorless							
General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2)							
Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radzewski, Schicht (4)							
Temperature Of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 26 C							
Additional Pattern: To replace 00-005-0664 (5)							
Additional Pattern: See ICSD 31052 (PDF 01-075-1526)							
Primary Reference							
Publication: Powder Diffraction							
Detail: volume 1, page 76 (1985)							
Authors: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettinger, L., Hubbard, C.							
Radiation: CuK α 1		Filter: M					
Wavelength: 1.54060		d-spacing:					
SS/FOM: 129.6 (0.0072,29)							

Pattern: PDF 05-0669 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula <chem>Zn Al2 O4 / Zn O · Al2 O3</chem> Name Zinc Aluminum Oxide Name (mineral) Gahnite, syn Name (common)		<table border="1"> <thead> <tr> <th>d</th> <th>2θ</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>4.67000</td><td>18.988</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.86100</td><td>31.238</td><td>84</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>2.43800</td><td>38.837</td><td>100</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.33500</td><td>38.525</td><td>1</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>2.02100</td><td>44.810</td><td>8</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.85500</td><td>49.071</td><td>10</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>1.65000</td><td>55.660</td><td>24</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.55800</td><td>59.346</td><td>40</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.42900</td><td>65.238</td><td>43</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>1.36700</td><td>68.598</td><td>1</td><td>5</td><td>3</td></tr> <tr><td>1.27800</td><td>74.133</td><td>6</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.23300</td><td>77.326</td><td>9</td><td>5</td><td>3</td></tr> <tr><td>1.21900</td><td>78.383</td><td>1</td><td>6</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.16700</td><td>82.610</td><td>1</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>1.13220</td><td>85.743</td><td>1</td><td>7</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.08030</td><td>90.966</td><td>9</td><td>6</td><td>4</td></tr> <tr><td>1.05250</td><td>94.088</td><td>12</td><td>7</td><td>3</td></tr> <tr><td>1.01040</td><td>99.347</td><td>4</td><td>8</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.98750</td><td>102.530</td><td>1</td><td>7</td><td>3</td></tr> <tr><td>0.95270</td><td>107.908</td><td>5</td><td>8</td><td>2</td></tr> <tr><td>0.93340</td><td>111.230</td><td>9</td><td>7</td><td>5</td></tr> <tr><td>0.92730</td><td>112.340</td><td>1</td><td>6</td><td>6</td></tr> <tr><td>0.90390</td><td>116.903</td><td>1</td><td>8</td><td>4</td></tr> <tr><td>0.88740</td><td>120.464</td><td>1</td><td>9</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.86190</td><td>126.690</td><td>2</td><td>6</td><td>6</td></tr> <tr><td>0.84750</td><td>130.710</td><td>7</td><td>9</td><td>3</td></tr> <tr><td>0.82510</td><td>138.001</td><td>13</td><td>8</td><td>4</td></tr> <tr><td>0.81260</td><td>142.853</td><td>1</td><td>9</td><td>3</td></tr> </tbody> </table>	d	2 θ	h	k	l	4.67000	18.988	3	1	1	2.86100	31.238	84	2	0	2.43800	38.837	100	3	1	2.33500	38.525	1	2	2	2.02100	44.810	8	4	0	1.85500	49.071	10	3	3	1.65000	55.660	24	4	2	1.55800	59.346	40	5	1	1.42900	65.238	43	4	4	1.36700	68.598	1	5	3	1.27800	74.133	6	6	2	1.23300	77.326	9	5	3	1.21900	78.383	1	6	2	1.16700	82.610	1	4	4	1.13220	85.743	1	7	1	1.08030	90.966	9	6	4	1.05250	94.088	12	7	3	1.01040	99.347	4	8	0	0.98750	102.530	1	7	3	0.95270	107.908	5	8	2	0.93340	111.230	9	7	5	0.92730	112.340	1	6	6	0.90390	116.903	1	8	4	0.88740	120.464	1	9	1	0.86190	126.690	2	6	6	0.84750	130.710	7	9	3	0.82510	138.001	13	8	4	0.81260	142.853	1	9	3
d	2 θ	h	k	l																																																																																																																																															
4.67000	18.988	3	1	1																																																																																																																																															
2.86100	31.238	84	2	0																																																																																																																																															
2.43800	38.837	100	3	1																																																																																																																																															
2.33500	38.525	1	2	2																																																																																																																																															
2.02100	44.810	8	4	0																																																																																																																																															
1.85500	49.071	10	3	3																																																																																																																																															
1.65000	55.660	24	4	2																																																																																																																																															
1.55800	59.346	40	5	1																																																																																																																																															
1.42900	65.238	43	4	4																																																																																																																																															
1.36700	68.598	1	5	3																																																																																																																																															
1.27800	74.133	6	6	2																																																																																																																																															
1.23300	77.326	9	5	3																																																																																																																																															
1.21900	78.383	1	6	2																																																																																																																																															
1.16700	82.610	1	4	4																																																																																																																																															
1.13220	85.743	1	7	1																																																																																																																																															
1.08030	90.966	9	6	4																																																																																																																																															
1.05250	94.088	12	7	3																																																																																																																																															
1.01040	99.347	4	8	0																																																																																																																																															
0.98750	102.530	1	7	3																																																																																																																																															
0.95270	107.908	5	8	2																																																																																																																																															
0.93340	111.230	9	7	5																																																																																																																																															
0.92730	112.340	1	6	6																																																																																																																																															
0.90390	116.903	1	8	4																																																																																																																																															
0.88740	120.464	1	9	1																																																																																																																																															
0.86190	126.690	2	6	6																																																																																																																																															
0.84750	130.710	7	9	3																																																																																																																																															
0.82510	138.001	13	8	4																																																																																																																																															
0.81260	142.853	1	9	3																																																																																																																																															
Lattice: Cubic S.G.: Fd-3m (227)	Mol. weight = 183.34 Volume [CD] = 528.45 Dx = Dm = 4.62 I/cor = -1.000																																																																																																																																																		
a = 8.08480 b = c = a/b = 1.00000 c/b = 1.00000	alpha = beta = gamma = Z = 8																																																																																																																																																		
Optical Data: B=1.790(2), Sign=- Color: Dark blue, green, yellow, brown Sample Preparation: Prepared at 1600 C by RCA Laboratory Analysis: Spectroscopic analysis: <1% Si; <0.1% As, B, Fe, Mg, Ni; <0.01% Ca, Cu, Ge, In, Pt, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn Temperature Of Data Collection: X-ray pattern taken at 26 C Additional Pattern: To replace 00-012-0287 Additional Pattern: See ICSD 24494 (PDF 01-073-1981); ICSD 26849 (PDF 01-074-1138); ICSD 26856 (PDF 01-074-1138); ICSD 9559 (PDF 01-071-0988); ICSD 75091 (PDF 01-082-1036); ICSD 75093 (PDF 01-082-1043); ICSD 75628 (PDF 01-082-1534); ICSD 75629 (PDF 01-082-1535); ICSD 75630 (PDF 01-082-1536); ICSD 75631 (PDF 01-082-1537); ICSD 75632 (PDF 01-082-1538); ICSD 75633 (PDF 01-082-1539)																																																																																																																																																			
Primary Reference Publication: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 Detail: volume 2, page 38 (1953) Authors: Swanson, Fuyat.																																																																																																																																																			
Radiation: CuK α Wavelength: 1.54060 SS/FOM: 66.4 (0.0136,31)	Filter: F d-spacing:																																																																																																																																																		

Pattern: PDF 05-0566 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula Zn S Name Zinc Sulfide Name (mineral) Sphalerite, syn Name (common) blende, zinc blende		<table border="1"> <thead> <tr> <th>d</th> <th>2θ</th> <th>I</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>3.12300</td><td>28.559</td><td>100</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.70500</td><td>33.090</td><td>10</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.91200</td><td>47.516</td><td>51</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.63300</td><td>56.291</td><td>30</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.56100</td><td>59.137</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.35100</td><td>69.524</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.24000</td><td>76.809</td><td>9</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.20900</td><td>79.157</td><td>2</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.10340</td><td>88.552</td><td>9</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.04030</td><td>95.541</td><td>5</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.95570</td><td>107.415</td><td>3</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.91380</td><td>114.909</td><td>5</td><td>5</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.85480</td><td>128.618</td><td>3</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.82440</td><td>138.255</td><td>2</td><td>5</td><td>3</td><td>3</td></tr> </tbody> </table>						d	2 θ	I	h	k	l	3.12300	28.559	100	1	1	1	2.70500	33.090	10	2	0	0	1.91200	47.516	51	2	2	0	1.63300	56.291	30	3	1	1	1.56100	59.137	2	2	2	2	1.35100	69.524	6	4	0	0	1.24000	76.809	9	3	3	1	1.20900	79.157	2	4	2	0	1.10340	88.552	9	4	2	2	1.04030	95.541	5	5	1	1	0.95570	107.415	3	4	4	0	0.91380	114.909	5	5	3	1	0.85480	128.618	3	6	2	0	0.82440	138.255	2	5	3	3
d	2 θ	I	h	k	l																																																																																												
3.12300	28.559	100	1	1	1																																																																																												
2.70500	33.090	10	2	0	0																																																																																												
1.91200	47.516	51	2	2	0																																																																																												
1.63300	56.291	30	3	1	1																																																																																												
1.56100	59.137	2	2	2	2																																																																																												
1.35100	69.524	6	4	0	0																																																																																												
1.24000	76.809	9	3	3	1																																																																																												
1.20900	79.157	2	4	2	0																																																																																												
1.10340	88.552	9	4	2	2																																																																																												
1.04030	95.541	5	5	1	1																																																																																												
0.95570	107.415	3	4	4	0																																																																																												
0.91380	114.909	5	5	3	1																																																																																												
0.85480	128.618	3	6	2	0																																																																																												
0.82440	138.255	2	5	3	3																																																																																												
Lattice: Cubic S.G.: F-43m (216)	Mol. weight = 97.44 Volume [CD] = 157.99 Dx = Dm = 3.9 l/ cor = 3.900																																																																																																
a = 5.40600 b = c = a/b = 1.00000 c/b = 1.00000	alpha = beta = gamma = Z = 4																																																																																																
Sample Preparation: Prepared at 940 C by RCA Laboratory Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Cu; <0.01% B, Fe, Mg, Si; <0.001% Al, Ca Color: White, yellow white Temperature Of Data Collection: Pattern taken at 26 C Additional Pattern: See 00-024-1137 for cadmium substitution General Comments: Opaque mineral optical data on specimen from Snallsbeach, Minsterly, Shropshire, England: RR#2R#e=16.7, Disp.=16, VHN#1#0#0=218-227, Color values: 303, 309, 16.6, Ref : IMA Commission on Ore Microscopy QDF Additional Pattern: See ICSD 60378 (PDF 01-077-2100)																																																																																																	
Primary Reference Publication: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 Detail: volume II, page 16 (1953) Authors: Swanson, Fuyat.																																																																																																	
Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060 SS/FOM: 43.7 (0.021,15)	Filter: F d-spacing:																																																																																																

Pattern: PDF 48-1548 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula Cu ₂ O		d	2 θ	I	fix	h	k	l
Name Copper Oxide		2.75201	32.509	13	1	1	1	0
Name (mineral) Tenorite, syn		2.53236	35.418	37	0	0	0	2
Name (common)		2.52367	35.544	101	1	1	1	-1
		2.32429	38.709	99	1	1	1	1
		2.31315	38.903	21	2	0	0	0
		1.96095	46.260	3	1	1	1	-2
		1.86764	48.717	30	2	0	0	-2
		1.77808	51.344	1	1	1	1	2
		1.71179	53.487	7	0	2	0	2
		1.62105	56.743	1	0	2	1	1
		1.58227	58.265	10	2	0	0	2
		1.50600	61.526	20	1	1	1	-3
		1.41789	65.813	10	0	2	2	2
		1.41013	66.222	15	3	1	1	-1
		1.40586	66.449	1	3	1	1	0
		1.37922	67.905	6	1	1	1	3
		1.37530	68.125	14	2	2	2	0
		1.36158	68.907	1	2	2	2	-1
		1.31552	71.683	1	3	1	1	-2
		1.30467	72.373	5	3	1	1	1
		1.29586	72.944	1	2	2	2	1
		1.26567	74.978	6	0	0	0	4
		1.26184	75.245	5	2	2	2	-2
		1.20171	79.733	1	0	2	2	3
		1.19642	80.157	2	2	0	0	-4
		1.19538	80.241	1	1	1	1	-4
		1.16989	82.362	4	3	1	1	-3
		1.16176	83.065	2	2	2	2	2
		1.15604	83.568	2	4	0	0	0
		1.15604	83.568	2	3	1	1	2
		1.12388	86.533	1	4	0	0	-2
		1.12137	86.775	1	2	2	2	-3
		1.10921	87.968	1	1	1	1	4
		1.10835	88.054	1	1	1	3	0
		1.09137	89.790	3	1	3	1	-1
		1.07330	91.729	1	1	3	1	1
		1.04010	95.565	1	2	0	0	4
		1.01764	98.392	1	0	2	2	4
		1.01764	98.392	1	2	2	2	3
		1.00789	99.684	2	3	1	1	3
		0.99164	101.935	1	4	0	0	2
		0.98184	103.357	2	1	1	1	-5
		0.98044	103.565	2	2	2	2	-4
		0.95795	107.049	2	4	2	2	0
		0.94314	109.519	1	1	3	3	-3
		0.93939	110.170	3	4	2	2	-2
		0.93362	111.191	1	4	0	0	-4
		0.92115	113.489	2	1	1	1	5
		0.91816	114.060	1	3	3	3	-1
		0.91816	114.060	1	4	2	1	1
Lattice: Monoclinic		Mol. weight = 79.55						
S.G.: C2/c (15)		Volume [CD] = 81.22						
		Dx =						
		Dm =						
		l/cor = -1.000						
a = 4.68830	alpha =							
b = 3.42290	beta = 99.506							
c = 5.13190	gamma =							
a/b = 1.36969	Z = 4							
c/b = 1.49928								
Sample Preparation: 2 (O H) 3 N O3as thermally decomposed to form O This was annealed at 1000 C in air for 5 hours								
Additional Pattern: To replace 00-005-0661								
Primary Reference								
Publication: J. Appl. Crystallogr.								
Detail: volume 24, page 149 (1991)								
Authors: Langford, J., Louer, D.								
Radiation: CuK α 1		Filter: M						
Wavelength: 1.54060		d-spacing:						
SS/FOM: 65.4 (0.0148,31)								

Pattern: PDF 06-0464 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

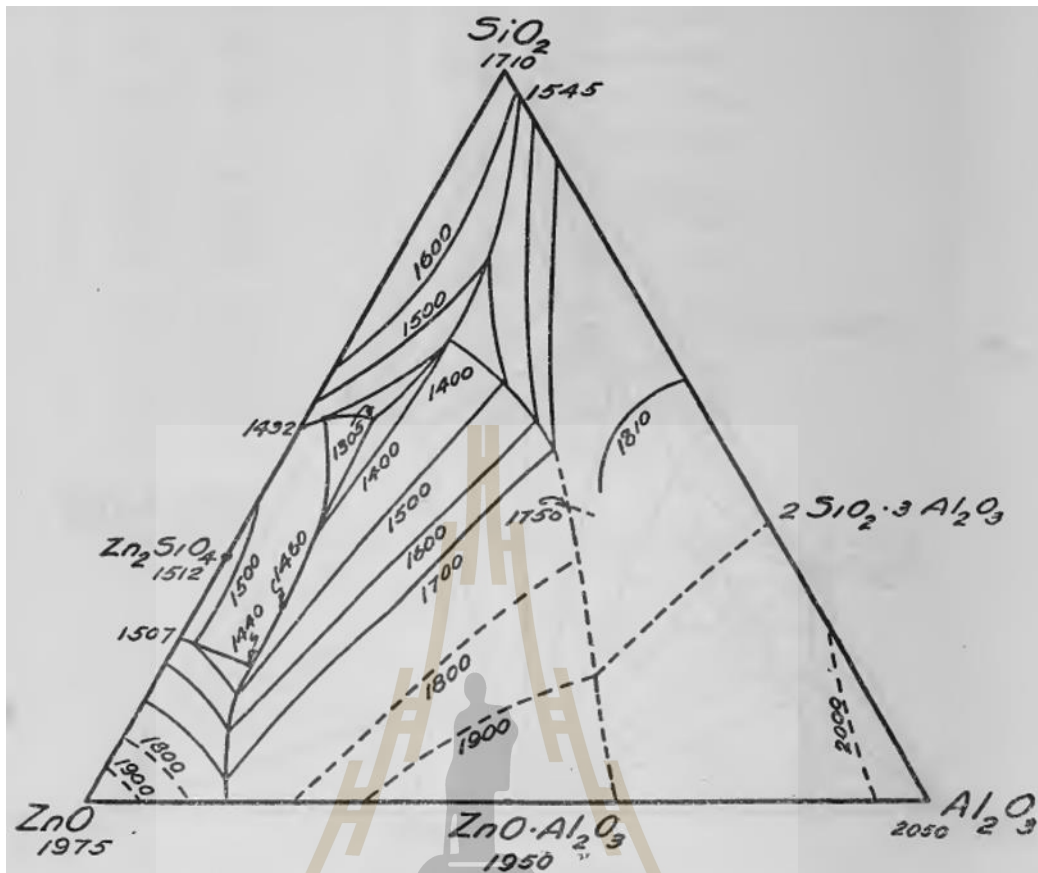
Formula Cu S		d	2θ	l	h	k	l
Name Copper Sulfide		8.18000	10.807	8	0	0	2
Name (mineral) Covellite, syn		3.28500	27.123	14	1	0	0
Name (common)		3.22000	27.681	30	1	0	1
		3.04800	29.277	65	1	0	2
		2.81300	31.785	100	1	0	3
		2.72400	32.853	55	0	0	6
		2.31700	38.836	10	1	0	5
		2.09700	43.103	6	1	0	6
		2.04300	44.301	8	0	0	8
		1.90200	47.782	25	1	0	7
		1.89600	47.942	75	1	1	0
		1.73500	52.716	35	1	0	8
		1.63400	56.253	4	2	0	1
		1.60900	57.207	8	2	0	2
		1.57200	58.683	16	2	0	3
		1.55600	59.346	35	1	1	6
		1.46300	63.541	6	1	0	10
		1.39000	67.307	6	1	1	8
		1.35400	69.348	8	1	0	11
		1.34300	69.999	6	2	0	7
		1.28000	73.997	10	2	0	8
		1.22700	77.775	6	2	1	2
		1.21000	79.079	10	2	1	3
		1.09980	88.918	8	1	0	14
		1.09460	89.454	10	3	0	0
		1.06070	93.141	10	2	1	8
		1.01550	98.672	8	3	0	6
Lattice: Hexagonal		Mol. weight = 95.61					
S.G.: P63/mmc (194)		Volume [CD] = 203.53					
		Dx =					
		Dm = 4.671					
		l/ cor = -1.000					
a = 3.79200	alpha =						
b =	beta =						
c = 16.34400	gamma =						
a/b = 1.00000	Z = 6						
c/b = 4.31013							
Optical Data: B=1.45, Sign=+							
Color: Dark blue							
Sample Source Or Locality: Sample from Fisher Scientific Company							
Sample Preparation: Annealed at 400 C for several hours in sulfur atmosphere							
Additional Pattern: To replace 00-001-1281, 00-003-0724 and 00-003-1090 and validated by calculated pattern 00-024-0060							
Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% Si, Zn; <0.01% Ag, Al, Ca, Fe, Mg, Ni; <0.001% B, Mn, Pb							
Additional Pattern: See ICSD 63327 (PDF 01-078-2121)							
Temperature Of Data Collection: Pattern taken at 26 C							
General Comments: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: R#1R#o=7.1, RR#2R#e=23.7, Disp=16, VHN#1#0#0=128-138, Color Values=o .224, .226, 6.8, e .283, .287, 23.5, Ref							
: IMA Commission Ore Microscopy QDF							
Primary Reference							
Publication: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539							
Detail: volume IV, page 13 (1955)							
Radiation: CuK α 1		Filter: F					
Wavelength: 1.54060		d-spacing:					
SS/FOM: 41.8 (0.0106,61)							

Pattern: PDF 89-2073 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

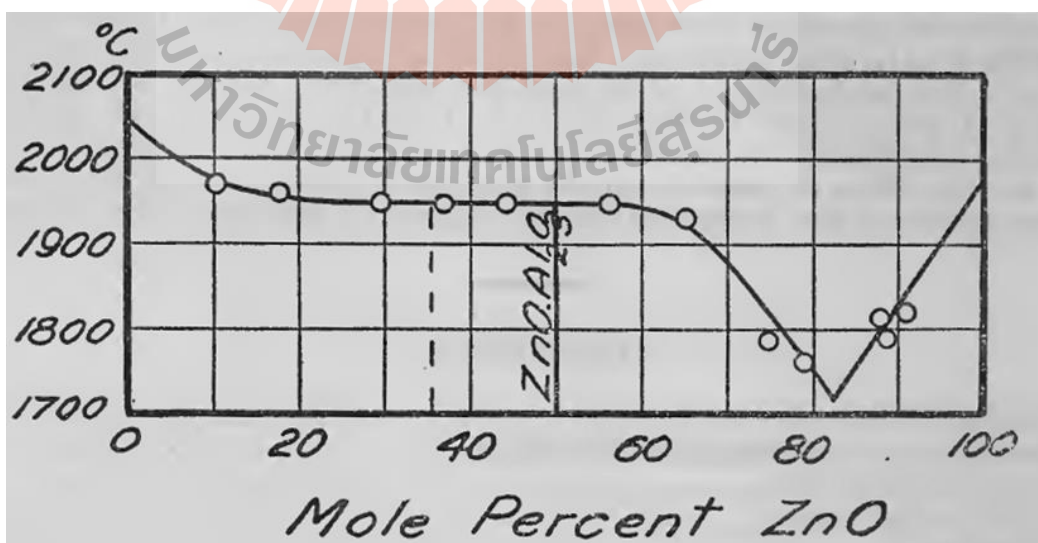
Formula Cu S Name Copper Sulfide Name (mineral) Name (common)		<table border="1"> <thead> <tr> <th>d</th> <th>2θ</th> <th>I</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>3.11019</td><td>28.679</td><td>999</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.69350</td><td>33.235</td><td>79</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.90459</td><td>47.713</td><td>531</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.62424</td><td>56.621</td><td>316</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.55509</td><td>59.384</td><td>15</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.34675</td><td>69.775</td><td>66</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.23586</td><td>77.114</td><td>100</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.20457</td><td>79.506</td><td>12</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.09962</td><td>88.937</td><td>117</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>						d	2 θ	I	h	k	l	3.11019	28.679	999	1	1	1	2.69350	33.235	79	2	0	0	1.90459	47.713	531	2	2	0	1.62424	56.621	316	3	1	1	1.55509	59.384	15	2	2	2	1.34675	69.775	66	4	0	0	1.23586	77.114	100	3	3	1	1.20457	79.506	12	4	2	0	1.09962	88.937	117	4	2	2
d	2 θ	I	h	k	l																																																														
3.11019	28.679	999	1	1	1																																																														
2.69350	33.235	79	2	0	0																																																														
1.90459	47.713	531	2	2	0																																																														
1.62424	56.621	316	3	1	1																																																														
1.55509	59.384	15	2	2	2																																																														
1.34675	69.775	66	4	0	0																																																														
1.23586	77.114	100	3	3	1																																																														
1.20457	79.506	12	4	2	0																																																														
1.09962	88.937	117	4	2	2																																																														
Lattice: Cubic S.G.: F-43m (216)		Mol. weight = 95.61 Volume [CD] = 156.33 Dx = Dm = I/ICor = 8.390																																																																	
a = 5.38700 b = c = a/b = 1.00000 c/b = 1.00000		alpha = beta = gamma = Z = 4																																																																	
<p>ICSD Collection Code: 042710 Remark From ICSD/ICSD: REM M Sphalerite-type Test From ICSD: At least one TF implausible Temperature Factor: ITF Article Title: On the structure of certain phases in the copper-sulfur system Wyckoff Sequence: c a (F4-3M) ANX: AX</p>																																																																			
<p>Structure Publication: Kristallografiya Detail: volume 14, page 704 (1970) Authors: Kazinets, M.M. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++</p>																																																																			
Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060 SS/FOM: 999.9 (0,9)		Filter: Not specified d-spacing:																																																																	

Pattern: PDF 03-1071 Radiation: 1.54060 Quality: Low precision

Formula		Cu ₂ S		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Copper Sulfide		3.20000	27.858	20			
Name (mineral)				3.03000	29.455	12			
Name (common)				2.78000	32.173	35			
				2.39000	37.604	4			
				2.29000	39.312	4			
				2.17000	41.584	6			
				1.96000	46.284	101			
Lattice:		Mol. weight = 159.15		1.90000	47.835	6			
S.G.:		Volume [CD] = 0		1.84000	49.498	4			
		Dx =		1.76000	51.911	4			
		Dm =		1.67000	54.937	20			
		I/cor = -1.000		1.48000	62.728	4			
a =	alpha =			1.38000	67.861	8			
b =	beta =			1.31000	72.033	4			
c =	gamma =			1.26000	75.374	4			
a/b =	Z =			1.21000	79.079	4			
=				1.16000	83.219	4			
c/b =				1.13000	85.950	8			
=									
Deleted By or Rejected By: Delete: Weissmann parcel of September 1959									
General Comments: High temperature form									
Primary Reference									
Publication: Private Communication									
Authors: Dow Chemical Co., Midland, MI, USA.									
Radiation: MoKα1		Filter: F							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM:									



รูปที่ ๓1. Ternary system of ZnO-Al₂O₃-SiO₂



รูปที่ ๓2. Binary system of ZnO-Al₂O₃

ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

เพื่อกำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม อาศัยอำนาจตามความในมาตรา ๕๕ แห่งพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ. ๒๕๓๕ แก้ไขโดยมาตรา ๑๑๔ แห่งพระราชบัญญัติแก้ไขบทบัญญัติให้สอดคล้องกับการโอนอำนาจหน้าที่ของส่วนราชการ ให้เป็นไปตามพระราชบัญญัติปรับปรุงกระทรวง ทบวง กรม พ.ศ. ๒๕๔๕ พ.ศ. ๒๕๔๕ อันเป็นพระราชบัญญัติที่มีบทบัญญัติบางประการเกี่ยวกับการจำกัดสิทธิและเสรีภาพของบุคคล ซึ่งมาตรา ๒๕ ประกอบกับมาตรา ๓๕ มาตรา ๔๘ มาตรา ๕๐ และมาตรา ๕๑ ของรัฐธรรมนูญแห่งราชอาณาจักรไทยบัญญัติให้กระทำได้ โดยอาศัยอำนาจตามบทบัญญัติแห่งกฎหมาย รัฐมนตรีว่าการกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม โดยคำแนะนำของคณะกรรมการควบคุมมลพิษ และโดยความเห็นชอบของคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติจึงออกประกาศไว้ ดังต่อไปนี้

ข้อ ๑ ในประกาศนี้

“โรงงานอุตสาหกรรม” หมายความว่า โรงงานจำพวกที่ ๒ และโรงงานจำพวกที่ ๓ ตามกฎหมายว่าด้วยโรงงาน

“การประกอบกิจการโรงงาน” หมายความว่า การทำ ผลิต ประกอบ บรรจุ ซ่อม ซ่อมบำรุง ทดสอบ ปรับปรุง แปรสภาพ ดำเนิน เก็บรักษา หรือทำลายสิ่งใด ๆ ตามลักษณะกิจการของโรงงาน แต่ไม่รวมถึง การทดลองเดินเครื่องจักร

“กระบวนการผลิต” หมายความว่า การประกอบกิจการโรงงานอย่างใดอย่างหนึ่งที่มีการปล่อยทิ้งอากาศเสียออกสู่บรรยากาศ

“กระบวนการผลิตที่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิง” หมายความว่า การประกอบกิจการโรงงานในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งที่มีกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิง หรือการสันดาป และมีการปล่อยทิ้งอากาศเสียออกสู่บรรยากาศ

“เชื้อเพลิงชีวมวล” หมายความว่า เชื้อเพลิงที่ได้มาจากอินทรีย์สารหรือสิ่งมีชีวิต รวมทั้งผลผลิตจากการเกษตร การปศุสัตว์ และการทำป่าไม้ เช่น ไม้พืน เศษไม้ แกลบ ฟาง ชานอ้อย ต้นอ้อย ใบอ้อย ไขปล้ำม กะลาปล้ำม ทะลายปล้ำม กะลามะพร้าว โยมะพร้าว เศษพืช มูลสัตว์ ก๊าซชีวภาพ กากตะกอน หรือของเสียจากโรงงานแปรรูปผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เป็นต้น

หน้า ๑๑
เล่ม ๑๒๓ ตอนที่ ๕๐ ง ราชกิจจานุเบกษา ๑๘ พฤษภาคม ๒๕๔๕

ชนิดของอากาศเสีย	แหล่งที่มาของอากาศเสีย	ค่าปริมาณของอากาศเสียที่ปล่อยทิ้งจาก	
		กระบวนการผลิตที่ไม่มี การเผาไหม้เชื้อเพลิง	กระบวนการผลิตที่มี การเผาไหม้เชื้อเพลิง
๕. ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide) (ส่วนในล้านส่วน)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๑๐๐	ไม่เกิน ๘๐
๖. ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (Hydrogen Chloride) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๒๐๐	ไม่เกิน ๑๖๐
๗. กรดกำมะถัน (Sulfuric acid) (ส่วนในล้านส่วน)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๒๕	-
๘. ไซลีน (Xylene) (ส่วนในล้านส่วน)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๒๐๐	-
๙. ครีซอล (Cresol) (ส่วนในล้านส่วน)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๕	-
๑๐. พลวง (Antimony) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๒๐	ไม่เกิน ๑๖
๑๑. สารหนู (Arsenic) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๒๐	ไม่เกิน ๑๖
๑๒. ทองแดง (Copper) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๓๐	ไม่เกิน ๒๔
๑๓. ตะกั่ว (Lead) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๓๐	ไม่เกิน ๒๔
๑๔. คลอรีน (Chlorine) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๓๐	ไม่เกิน ๒๔
๑๕. ปรอท (Mercury) (มีลิกวีรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	กระบวนการผลิต	ไม่เกิน ๓	ไม่เกิน ๒.๔

ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม
 เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงแยกก๊าซธรรมชาติ

โดยที่เป็นการสมควรกำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงแยกก๊าซธรรมชาติ อาศัยอำนาจตามความในมาตรา ๕๕ แห่งพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ. ๒๕๓๕ อันเป็นพระราชบัญญัติที่มีบทบัญญัติบางประการเกี่ยวกับการจำกัดสิทธิและเสรีภาพของบุคคล ซึ่งมาตรา ๒๕ ประกอบกับมาตรา ๓๓ มาตรา ๓๘ มาตรา ๔๑ และมาตรา ๔๓ ของรัฐธรรมนูญแห่งราชอาณาจักรไทย บัญญัติให้กระทำได้โดยอาศัยอำนาจตามบทบัญญัติแห่งกฎหมาย รัฐมนตรีว่าการกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม โดยคำแนะนำของคณะกรรมการควบคุมมลพิษ และโดยความเห็นชอบของคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ จึงออกประกาศไว้ ดังต่อไปนี้

ข้อ ๑ ในประกาศนี้

“โรงแยกก๊าซธรรมชาติ” หมายความว่า โรงงานที่ประกอบกิจการเกี่ยวกับการแยกก๊าซธรรมชาติ ตามกฎหมายว่าด้วยโรงงาน ดังนี้

(๑) ประเภทที่ ๑ ได้แก่

(ก) โรงแยกก๊าซธรรมชาติที่ได้รับใบอนุญาตประกอบกิจการโรงงานก่อนวันที่ประกาศนี้ ประกาศในราชกิจจานุเบกษา หรือ

(ข) โรงแยกก๊าซธรรมชาติที่ได้ยื่นขออนุญาตขยายโรงงานไว้ก่อนวันที่ประกาศนี้ ประกาศในราชกิจจานุเบกษา และได้รับใบอนุญาตภายในสองปีนับแต่วันที่ประกาศนี้ประกาศ ในราชกิจจานุเบกษา

(๒) ประเภทที่ ๒ ได้แก่

(ก) โรงแยกก๊าซธรรมชาติที่ได้รับใบอนุญาตประกอบกิจการโรงงานนับแต่วันที่ประกาศนี้ ประกาศในราชกิจจานุเบกษา หรือ

(ข) โรงแยกก๊าซธรรมชาติที่ได้ยื่นขออนุญาตขยายโรงงานนับแต่วันที่ประกาศนี้ประกาศ ในราชกิจจานุเบกษา หรือ

(ค) โรงแยกก๊าซธรรมชาติที่ได้รับใบอนุญาตขยายโรงงานเมื่อพ้นกำหนดสองปี นับแต่วันที่ประกาศนี้ประกาศในราชกิจจานุเบกษา

“ก๊าซธรรมชาติ (Natural Gas)” หมายความว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยมีเทน เป็นส่วนใหญ่ที่มีสภาพเป็นก๊าซหรือของเหลว

“แหล่งที่มาของอากาศเสีย” หมายความว่า หม้อไอน้ำ (Boiler) เตา (Heater/Furnace) เครื่องกังหันก๊าซ (Gas Turbine) หน่วยเพิ่มแรงดันบนบก (On Shore Compressor Station (OCS)) หน่วยนำความร้อนกลับมาใช้ใหม่ (Waste Heat Recovery) หรือระบบเผาอุณหภูมิสูง (Thermal Oxidizer)

ข้อ ๒ อากาศเสียที่ปล่อยทิ้งจากแหล่งที่มาของอากาศเสียของโรงแยกก๊าซธรรมชาติประเภทที่ ๑ ต้องมีค่าเป็นไปตามมาตรฐาน ดังต่อไปนี้

- (๑) ฝุ่นละออง (Total Suspended Particulate) ไม่เกิน ๖๐ มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร
- (๒) ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur Dioxide) ไม่เกิน ๖๐ ส่วนในล้านส่วน
- (๓) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon Monoxide) ไม่เกิน ๖๕๐ ส่วนในล้านส่วน
- (๔) ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide) ไม่เกิน ๖๐ ส่วนในล้านส่วน
- (๕) สารปรอท (Mercury) ไม่เกิน ๐.๐๘ มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร
- (๖) ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งคำนวณในรูปของก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (Oxides of Nitrogen as Nitrogen Dioxide) ไม่เกิน ๒๐๐ ส่วนในล้านส่วน

ข้อ ๓ อากาศเสียที่ปล่อยทิ้งจากแหล่งที่มาของอากาศเสียของโรงแยกก๊าซธรรมชาติประเภทที่ ๒ เฉพาะแหล่งที่มาของอากาศเสียของโรงแยกก๊าซธรรมชาติในส่วนที่ได้รับอนุญาตให้ขยาย ต้องมีค่าเป็นไปตามมาตรฐานที่กำหนดไว้ในข้อ ๒ เว้นแต่ ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งคำนวณในรูปของก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (Oxides of Nitrogen as Nitrogen Dioxide) ไม่เกิน ๑๕๐ ส่วนในล้านส่วน

ข้อ ๔ การรายงานผลการตรวจวัดอากาศเสียจากโรงแยกก๊าซธรรมชาติให้คำนวณผลที่ความดัน ๑ บรรยากาศ หรือที่ ๗๖๐ มิลลิเมตรปรอท อุณหภูมิ ๒๕ องศาเซลเซียส ที่สถานะแห้ง (Dry Basis) โดยมีปริมาตรอากาศเสียที่ออกซิเจน (%O₂) ร้อยละ ๗

ข้อ ๕ การตรวจวัดอากาศเสียจากโรงแยกก๊าซธรรมชาติให้ใช้วิธีดังต่อไปนี้

- (๑) การตรวจวัดค่าปริมาณฝุ่นละออง ให้ใช้วิธี Determination of Particulate Matter Emissions from Stationary Sources ที่องค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งประเทศสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Agency) กำหนดไว้ หรือวิธีอื่นที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นชอบ โดยประกาศในราชกิจจานุเบกษา



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณต่างๆ

1) ตัวอย่างการคำนวณขนาดอนุภาคจากพื้นที่ผิวจำเพาะ BET

ตัวอย่างที่ ข1 การคำนวณขนาดอนุภาคของสารดูดซับ ZC0

ข้อมูลจากการทดลอง พื้นที่ผิวจำเพาะ $8.15 \text{ m}^2/\text{g}$

ความหนาแน่นทางทฤษฎี 5.68 g/cm^3

วิธีการคำนวณ จากสมการที่ 4.1

$$D = 6/(S_{\text{BET}}\rho_s) \quad (4.1)$$

แทนค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการที่ (4.1)

$$D = 6/(8.15 \times 5.68 \times 10^6)$$

$$D = 129.61 \times 10^{-9} \text{ m} = 129.61 \text{ nm}$$

ดังนั้น ขนาดอนุภาคของสารดูดซับ ZC0 เท่ากับ 129.61 nm

ตัวอย่างที่ ข2 การคำนวณขนาดอนุภาคของสารดูดซับ ZC5

เนื่องจากสารดูดซับ ZC5 มีวัฏภาคผสมระหว่าง ZnO กับ CuO ดังนั้นสามารถหาความหนาแน่น

ทางทฤษฎีได้จากสมการที่ 4.2 โดยที่ความหนาแน่นและเศษส่วนน้ำหนักของ ZnO กับ CuO มีค่า

ดังนี้ $\rho_z = 5.68 \text{ g/cm}^3$, $\rho_c = 6.41 \text{ g/cm}^3$, $X_z = 0.9418$, $X_c = 0.0582$

แทนค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการที่ 4.2

$$\rho_s = 1/[(X_z/\rho_z)+(X_c/\rho_c)] \quad (4.2)$$

$$\rho_s = 1/[(0.9418/5.68)+(0.0582/6.41)]$$

$$\rho_s = 5.72 \text{ g/cm}^3$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับ ZC5 = $7.76 \text{ m}^2/\text{g}$

แทนค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการที่ 4.1

$$D = 6/(7.76 \times 5.72 \times 10^6)$$

$$D = 135.17 \times 10^{-9} \text{ m} = 135.17 \text{ nm}$$

ดังนั้น ขนาดอนุภาคของสารดูดซับ ZC5 เท่ากับ 135.17 nm

2) ตัวอย่างการคำนวณความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรู (Breakthrough capacity)

ตัวอย่างที่ ข3 การคำนวณความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูของสารดูดซับ ZC0 ที่อุณหภูมิ 150°C

ข้อมูลจากการทดลอง อัตราการไหลของแก๊สที่ป้อนเข้า 10 ml/min

เวลาเบรกทรู 8 min

ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขาเข้า $0.003629 \text{ mol/1000 ml}$

มวลโมเลกุลของซัลเฟอร์ 32.066 g/mol

น้ำหนักของสารดูดซับ 0.1065 g
วิธีการคำนวณ จากสมการที่ 4.5

$$\text{Breakthrough capacity} = \frac{V_{\text{H}_2\text{S}} \times t_b \times C_{\text{H}_2\text{S}} \times M_{\text{W}_\text{S}}}{W_{\text{sorb}}} \quad (4.5)$$

แทนค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการที่ 4.5 ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{Breakthrough capacity} &= \frac{10 \times 8 \times 0.003629 \times 10^{-3} \times 32.066}{0.1065} \\ &= 0.087 \text{ g S/g Sorb} \end{aligned}$$

ดังนั้น ความจุซัลเฟอร์ที่เวลาเบรกทรูของสารดูดซับ ZCO ที่อุณหภูมิ 150°C มีค่าเท่ากับ 0.087 กรัมซัลเฟอร์ต่อกรัมสารดูดซับ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ภาคผนวก ค

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1. บทความที่ได้รับการตีพิมพ์

- 1) Amphon Nitthaisong, Sumittra Charojrochkul, Sutin Kuharuangrong. **Effect of Cu-doped ZnO sorbents for desulfurization.** Key Engineering Materials (impress)
- 2) Amphon Nitthaisong, Sumittra Charojrochkul, Sutin Kuharuangrong. **Efficiency of Al and Cu addition in ZnO sorbents for desulfurization.** Suranaree Journal of Science and Technology (impress)

2. การนำเสนอผลงาน

- 1) Amphon Nitthaisong, Sumittra Charojrochkul, Sutin Kuharuangrong. **Effect of Cu-doped ZnO sorbents for desulfurization.** International Conference on Engineering Innovation 2016. June 6th-7th, 2016. Bangkok, Thailand [นำเสนอด้วยวาจาและได้รับรางวัล Best Oral Presentation]





**International Conference on Engineering and Innovation 2016
(ICEI – 2016)**

June 6 - 7, 2016

King Mongkut's University of Technology North Bangkok
1518 Pracharat 1 Road, Wongsawang, Bangsue, Bangkok 10800

Tel. +66 2 555-2000 Fax +66 2 587-4350

Conference E-mail: icci2016@eng.kmutnb.ac.th

Website: <http://www.eng.kmutnb.ac.th/icci2016/>

Phone Per: +66 2 555-2000, Fax: +66 2 587-4350

Date: 07/03/2016
Amphon Nitthaisong
School of Ceramic Engineering,
Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima, Thailand
m5642014@g.sut.ac.th

Dear. Dr., Amphon Nitthaisong

Congratulations, we are pleased to inform you that your paper with paper code "CPP_04_K" entitled: "Effect of Cu-Doped ZnO Sorbents for Desulfurization"

The authors are "Amphon Nitthaisong, Sumittra Charojrochkul and Sutin Kuharuangrong"

has been ACCEPTED for presentation at the **International Conference on Engineering and Innovation 2016 (ICEI – 2016)**.

On behalf of the ICEI – 2016 program committee, it is our great honor to invite you to present your paper in the **International Conference on Engineering and Innovation 2016 (ICEI – 2016)**, which will be held at the **Sukosol Hotel, Bangkok, Thailand**, on **June 6 - 7, 2016**. Your proposed talk is very important for the conference. Your experience in the various fields will greatly contribute to enrich the conference. Your participation would lead to future collaboration with your institute in areas of mutual interest and expertise. We look forward to seeing you at the conference.

With Warmest Regards,

Assoc. Prof. Somrerk Chandra-ambhorn
CHAIRMAN
ICEI-2016, THAILAND



บันทึกข้อความ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

หน่วยงาน Suranaree Journal of Science and Technology, Tel. 4756 Fax : 4750

ที่ No. 5621/ 1310

วันที่ 27 July 2016

เรื่อง Letter of acceptance

Dear Associate Professor Dr. Sutin Kuharuangrong,

I am pleased to inform you that your article entitled "Efficiency of Al and Cu Addition in ZnO Sorbents for Desulfurization" authored Amphon Nitthaisong, Sumittra Charojrochkul and Sutin Kuharuangrong has been accepted to be published in Suranaree Journal of Science and Technology. The galley proof will be later sent to you for the final corrections.

Thank you for publishing with Suranaree Journal of Science and Technology.

Sincerely,

Peerapong Uthansakul, Ph.D.

Associate Professor

Editor in Chief

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติผู้เขียน

นายอำพล นิตยไธสง เกิดเมื่อวันที่ 10 กรกฎาคม พ.ศ. 2534 ที่อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนบ้านหนองหญ้าปล้องหนองหว้า ในปี พ.ศ. 2547 และเข้ารับการศึกษต่อในระดับชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนหนองนาคำวิทยาคม อำเภอหนองนาคำ จังหวัดขอนแก่น และสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2553 และเข้ารับการศึกษต่อในระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก เกียรตินิยมอันดับหนึ่ง) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ.2557 โดยในระหว่างศึกษาระดับปริญญาตรีเคยได้รับทุนเรียนดีสำหรับนักศึกษาระดับปริญญาตรีจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และทุนการศึกษาจากโครงการสร้างปัญญาวิทย์ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Program: YSTP) จากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้วได้เข้ารับการศึกษต่อในระดับปริญญาโท ที่สาขาวิชาวิศวกรรม-เซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2557 โดยได้รับทุนสำหรับผู้มีผลการเรียนดีเด่นระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และในระหว่างการศึกษาได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอนปฏิบัติการของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก และมีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และนำเสนอในงานประชุมวิชาการ โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ค.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี