

ทฤษฎีและสมมุติฐานที่สำคัญ

ถ่านกัมมันต์

1. วัตถุดิบที่ใช้ผลิตถ่านกัมมันต์

วัสดุที่นำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์มักมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

- เป็นของเหลือทิ้ง หรือมีราคาถูก
- มีปริมาณคาร์บอนสูง
- มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ
- มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บ ฯลฯ
- สามารถใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่คุณภาพสูงได้

วัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบโดยตรง มักเป็นพวกอินทรีย์วัตถุ (หมายถึงสารที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ) เป็นส่วนใหญ่ สามารถแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆ ได้ดังนี้ (เกศรา นุตาลัย และคณะ, 2531)

- พวกเซลลูโลสที่มาจากพืช เช่น แกลบ, กะลามะพร้าว, ชี เลื่อย, ชานอ้อย หรือซังข้าวโพด เป็นต้น
- พวกถ่านหินเช่น ลิกไนต์, พีท(peat) เป็นต้น
- ส่วนต่างๆ ของสัตว์เช่น เลือด, กระดูก เป็นต้น

สำหรับวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบในรูปถ่าน มักเป็นถ่านที่ได้จากการคาร์ไบไนซ์อินทรีย์วัตถุ หรือที่เรียกว่า ถ่านสังเคราะห์(Artificial char) หรืออาจเป็นถ่านที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ(Natural char) เช่น ถ่านหิน ก็ได้

ถ่านสังเคราะห์ยังแบ่งตามอินทรีย์วัตถุที่ใช้เป็น 2 ประเภท(Berl, 1938) คือ

- ถ่านสังเคราะห์เนื้อแข็ง(Hard artificial char) เช่น ถ่านน้ำตาล, ถ่านไม้ที่ได้จากการคาร์บอนที่ความดันสูง ฯลฯ

- ถ่านสังเคราะห์เนื้ออ่อน(Soft artificial char) เช่น ถ่านไม้, ถ่านชานอ้อย, ถ่านแกลบ, ถ่านหินน้ำมัน, ถ่านน้ำตาล ฯลฯ

ตัวอย่างคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์แสดงในตารางที่ 2.1 (Bansel, 1988) จะเห็นว่ามักเลือกใช้วัสดุที่มีค่าเถ่าต่ำ อนึ่งคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ขึ้นกับ

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์

วัสดุ	ค่าคาร์บอน	ค่าสารระเหย	ความหนาแน่น	ค่าเถ่า	การใช้ประโยชน์
ไม้เนื้ออ่อน	40-45	55-60	0.40-0.50	0.3-1.1	การดูดซับในสารละลาย
ไม้เนื้อแข็ง	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	การดูดซับในสารละลาย
ลิกนิน	35-40	58-60	0.30-0.40	-	การดูดซับในสารละลาย
เปลือกถั่ว	40-45	55-60	1.40	0.5-0.6	การดูดซับไอ
ลิกไนท์	55-70	25-40	1.00-1.35	5.0-6.0	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้ออ่อน	65-80	20-30	1.25-1.50	2.0-12	การดูดซับในสารละลายและไอ
ปิโตรเลียมโค้ก	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้อกึ่งแข็ง	70-75	10-15	1.45	5-15	การดูดซับไอ
ถ่านหินเนื้อแข็ง	85-95	5-10	1.50-1.80	2-15	การดูดซับไอ

ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นวัตถุดิบ เอกสารดังกล่าวให้ข้อสังเกตไว้ว่า วัสดุที่มีความหนาแน่นต่ำและสารระเหยสูง เช่น ไม้, ลิกนิน ฯลฯ มักได้ด่างกัมมันต์ที่มีปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) สูงและความหนาแน่นต่ำ ซึ่งใช้ดูดซับในสารละลายได้ดี แต่ดูดซับก๊าซได้ไม่ดี ส่วนวัสดุที่มีความหนาแน่นสูงและมีสารระเหยสูง เช่น กะลามะพร้าว ฯลฯ จะทำให้ด่างกัมมันต์ที่ได้มีปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore volume) สูง สามารถใช้ดูดซับได้ทั้งในสารละลายและก๊าซ อย่างไรก็ตาม คุณสมบัติของด่างกัมมันต์ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น วิธีการผลิต, สภาวะที่ใช้ เป็นต้น ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะระบุให้แน่นอนว่าวัสดุชนิดใด จะใช้ผลิตด่างกัมมันต์ที่เหมาะสมกับงานแบบใด

เนื่องจากประเทศไทยสามารถผลิตด่างกัมมันต์จากกะลามะพร้าวออกจำหน่ายได้แล้ว จึงทดลองหาคุณสมบัติเบื้องต้นของกะลาตาลโตนด เปรียบเทียบกับกะลามะพร้าว ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติเบื้องต้นของกะลาตาลโตนดเปรียบเทียบกับกะลามะพร้าว

คุณสมบัติ	กะลาตาลโตนด	กะลามะพร้าว
ค่าคาร์บอน, ร้อยละโดยน้ำหนัก	18.0	18.8
ค่าสารระเหย, ร้อยละโดยน้ำหนัก	80.1	80.8
ค่าเถ้า, ร้อยละโดยน้ำหนัก	1.9	0.4
ค่าเมทธิลีนบลู, มก./ก.	1	5
ค่าไอโอดีน, มก./ก.	136.9	97.6
ค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด, m^2/g .	1.1	0.9
ค่าพื้นที่ผิวรูพรุนขนาดเล็ก, m^2/g .	0.0	0.0
ค่าพื้นที่ผิวรูพรุนขนาดกลาง, m^2/g .	1.1	0.9

จะเห็นว่าคุณสมบัติที่วิเคราะห์ได้ของวัสดุทั้งสองใกล้เคียงกัน จึงคาดว่าจะสามารถผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลาตาลโตนดได้

2. วิธีผลิตถ่านกัมมันต์

การผลิตถ่านกัมมันต์ทำได้โดยใช้วิธีการกระตุ้น(Activation) คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิว และการทำให้ผิวมีความว่องไวมากขึ้น Mukherjee(1947) ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้เป็น 3 ลักษณะคือ

- เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว(Active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมีทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
- เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
- เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุหรืออนินทรีย์วัตถุต่างๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ(active centers)

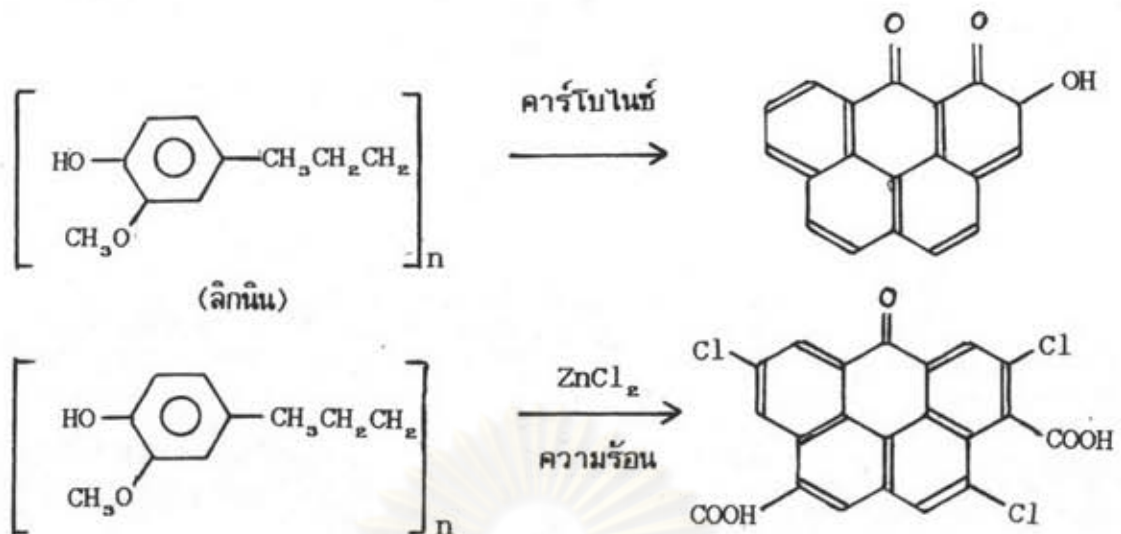
วัตถุดิบซึ่งมักเป็นวัสดุทางการเกษตร คือเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งที่เป็นโซ่ยาวและที่เป็นวง เช่น ลิกันิน เซลลูโลส ฯลฯ เมื่อนำมาคาร์บอนไนซ์ จะเกิดการสร้างวงอะโรมาติก(Aromatization) โดยอะตอมคาร์บอนซึ่งเดิมสร้างพันธะโดยใช้อิลีคตรอนจากชั้น $2s$ จำนวน 1 ตัว และชั้น $2p$ จำนวน 3 ตัว จะเปลี่ยนมาใช้อิลีคตรอนจากชั้น $2s$ จำนวน 1 ตัว และชั้น $2p$ จำนวน 2 ตัว และมีอิลีคตรอนอิสระจากชั้น $2p$ อีก 1 ตัว(sp^2 hybridization) จึงเกิดพันธะแบบซิกมา(Sigma bond)กับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง 3 ตัว เรียงตัวกันเป็นรูปสามเหลี่ยมในระนาบเดียวกัน และอิลีคตรอนอิสระที่เหลือจะโคจรอยู่บนและล่างระนาบ พร้อมทั้งเกิดพันธะแบบไพ(Pi bond) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ในที่สุดจะเกิดเป็นวงแหวนเหลี่ยมที่มีอิลีคตรอนเคลื่อนที่(Resonance) ได้ทั่วโครงสร้าง ซึ่งเรียกว่าวงเบนซิน หรือวงอะโรมาติก วงเบนซินแต่ละวงจะเชื่อมติดกันจนมีลักษณะเป็นแผ่น ในโครงสร้างถ่านจะมีแผ่นของวงเบนซินอยู่หลายแผ่น เรียงตัวกันเป็นชั้นๆอย่างไม่เป็นระเบียบ การเรียงตัวกันเป็นชั้นๆนี้ จะเกิดแรงผลักกระหว่างชั้นจากโพสิทีฟอิลีคตรอนที่เคลื่อนที่อยู่บนและล่างของแต่ละชั้น ถ่านจะ



รูปที่ 2.1 แสดงตำแหน่งของออร์บิทัลของคาร์บอนที่เกิดจาก
เอสพี-2 ไฮบริไดเซชัน

สร้างเสถียรภาพด้วยการใช้ไฮออร์บิทัลสร้างพันธะ โดยการดึงอะตอมแปลกปลอมอื่นเข้าสู่โครงสร้าง เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน หรือ ฟอสฟอรัส ฯลฯ แต่การดึงอะตอมออกซิเจนจากบรรยากาศจะง่ายที่สุด ดังนั้นจึงมักพบออกซิเจนในโครงสร้างถ่านเสมอ ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 2.2(ก) เช่น การเกิดวงเบนซินจากลิทิน ซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่ยาวมาก และมักพบในส่วนต่างๆของวัสดุทางการเกษตรที่มีความแข็งและเหนียว ในการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยซิงค์คลอไรด์จะป้องกันไม่ให้ถ่านที่เพิ่งเตรียมได้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน โดยการห่อหุ้มโครงสร้างของวัตถุดิบด้วยซิงค์คลอไรด์ตั้งแต่ก่อนนำไปคาร์ไบไนซ์ ผลก็คือ ไม่เกิดน้ำมันห่าร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการคาร์ไบไนเซชัน และเกิดหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดและมีความสามารถในการดูดซับสูงเช่น $Cl, COOH$ ฯลฯ (Calurla et al., 1991) ดังรูปที่ 2.2(ข) ทำให้ถ่านมีความไวในการดูดซับสูงขึ้น เรียกว่าถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ปัจจุบันยังไม่ทราบกลไกหรือขั้นตอนที่แน่นอนของการเกิดปฏิกิริยา

สำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยก๊าซออกซิโดซ์ เป็นการจัดเรียงโครงสร้างถ่านที่มีเสถียรภาพแล้ว แต่อำนาจในการดูดซับต่ำ ดังรูปที่ 2.3(ก) เป็นภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยก๊าซออกซิโดซ์ก่อนเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้น อะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซีจะมีความหนาแน่นของออร์บิทัลน้อย เนื่องจากคาร์บอนที่ตำแหน่งที่ 1 มีความเป็นบวกจากผลของแรงดึงทางไฟฟ้าของออกซิเจน เมื่อเกิดปฏิกิริยากับไอน้ำ โดยใช้ความร้อนเป็นตัวเร่ง จะ



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี

(ก) (บน) การเตรียมถ่านจากวัสดุทางการเกษตร

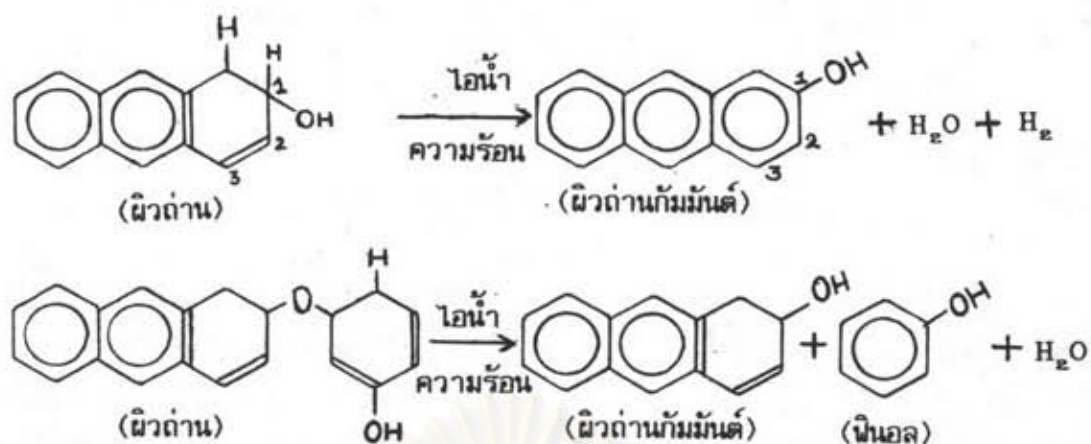
(ข) (ล่าง) การเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยซิงค์คลอไรด์

ที่มา: Calurla et al. (1991)

มีการกำจัดอะตอมไฮโดรเจนออกจากโครงสร้าง เพื่อสร้างพันธะไพอีกหนึ่งพันธะ ทำให้เกิดวงเบนซีน ซึ่งเป็นที่ทราบดีแล้วว่าวงเบนซีนมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง จึงช่วยเพิ่มความหนาแน่นอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจน เมื่อเกิดการดูดซับกับอ็อกซอนหรือโมเลกุลที่มีขั้วเป็นบวก จึงเกิดได้ดีขึ้น ปฏิบัติการกระตุ้นด้วยก๊าซออกซิไดซ์ ยังหมายถึงการล้างโมเลกุลแปลกปลอมต่างๆ เช่น ทาร์ (Tar) ฯลฯ ออกจากบริเวณที่ใช้ในการดูดซับซึ่งเกิดในช่วงคาร์บอนไนซ์ ดังรูปที่ 2.3(ข) เป็นภาพจำลองการกำจัดโมเลกุลฟีนอล ออกจากโครงสร้างของถ่าน ฟีนอลเป็นสารชนิดหนึ่งในน้ำมันห่าน หมู่ไฮดรอกซีของฟีนอลจะให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงเบนซีนของฟีนอลลดลงเนื่องจากผลของแรงดึงทางไฟฟ้าของออกซิเจน ทำให้ออกซิเจนตำแหน่งที่ 1 มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยลง ปฏิบัติการกระตุ้นด้วยไอน้ำและความร้อนจะช่วยทำให้ฟีนอลหลุดออก ออกซิเจนตำแหน่งที่ 1 จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น อันอาจการดูดซับจึงสูงขึ้น

การผลิตถ่านกัมมันต์แบ่งตามกลไกที่เกิดขึ้นได้ 2 ประเภทคือ

2.1 วิธีทางเคมี เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยให้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้คือ ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2)



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของปฏิกิริยาการกระตุ้น

ด้วยก๊าซออกซิไดซ์ (ก) (บน) การจัดเรียงโครงสร้าง

(ข) (ล่าง) การกำจัดโมเลกุลแปลกปลอม

ที่มา: Mukherjee (1947)

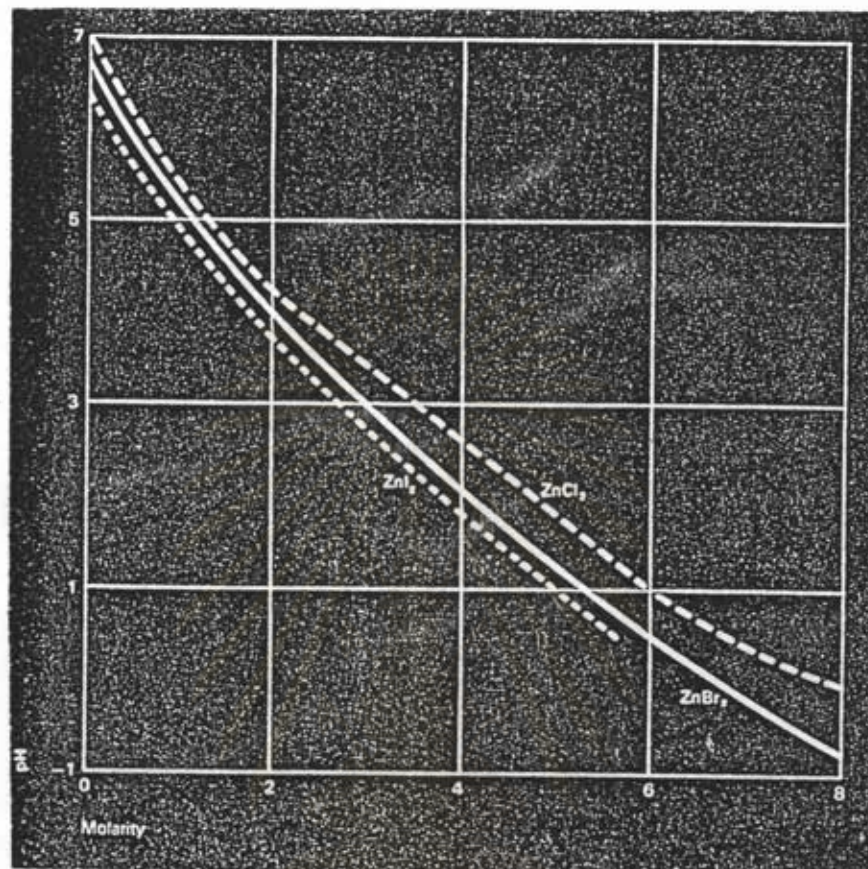
นอกจากนี้ยังมี แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2), กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นต้น ข้อดีของวิธีนี้คือ ใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก (400-600 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อเสียคือมีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ ทำให้ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าวออกเพิ่มขึ้น รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ ก็ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ เพราะสารเคมีเหล่านี้เป็นสารกัดกร่อน

2.1.1 การกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) ซิงค์คลอไรด์เป็นสารดูดน้ำ (Dehydrating agent) ที่นิยมนำมาใช้เป็นสารกระตุ้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว, ความหนาแน่น 2.91, มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 136.28 มักอยู่ในรูปไฮเดรต ส่วนคุณสมบัติอื่นได้แสดงในตารางที่ 2.3 ซิงค์คลอไรด์ละลายน้ำได้ดีเมื่อมีความเข้มข้น 0.5 นอร์มัล ถึง 1 นอร์มัล ถ้าเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{ZnCl}_5]^-$ หรือ $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ สารละลายเข้มข้นของซิงค์คลอไรด์ มีความเป็นกรดสูง (รูปที่ 2.4) ซึ่งสามารถละลายแป้ง, เซลลูโลสและสารอินทรีย์ต่างๆได้ เชื่อกันว่าวัตถุดิบที่นำมาผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีใช้ซิงค์คลอไรด์ ควรจะมีเซลลูโลสมากเช่น ชานอ้อย ซึ่งจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูง โดยทั่วไปขั้นตอนการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ แสดงดังรูปที่ 2.5 อย่างไรก็ตาม สำหรับกะลาตาลโตนดซึ่งมีความแข็งและเหนียว อาจต้องทำให้เป็นถ่านก่อนเพื่อทำให้บัดง่ายขึ้น แต่ต้องระวังไม่ให้สภาวะการคาร์ไบไนซ์รุนแรงเกินไป

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของซิงค์คลอไรด์

ที่มา:Farnsworth (1968)

คุณสมบัติ	ค่าประมาณ
น้ำหนักโมเลกุล	136.28
จำนวนโมเลกุลของน้ำที่เกิดไฮเดรต	4,3,2.5,1.5,1,0
mg	๗๗
ความหนาแน่น	2.91
จุดเดือด, องศาเซลเซียส	275
จุดหลอมเหลว, องศาเซลเซียส	756
ความร้อนในการหลอมเหลว, แคลอรีต่อกรัมโมล	5,540
ความร้อนในการระเหย, แคลอรีต่อกรัมโมล	28,700
ความจุความร้อน(Cp)ที่ 25 องศาเซลเซียส, แคลอรีต่อกรัมโมลต่อองศาเซลเซียส	18.30
ความสามารถในการละลาย 25 องศาเซลเซียส, กรัมต่อ 100 มิลลิลิตรน้ำ	432
ความสามารถในการละลาย 100 องศาเซลเซียส, กรัมต่อ 100 มิลลิลิตรน้ำ	614



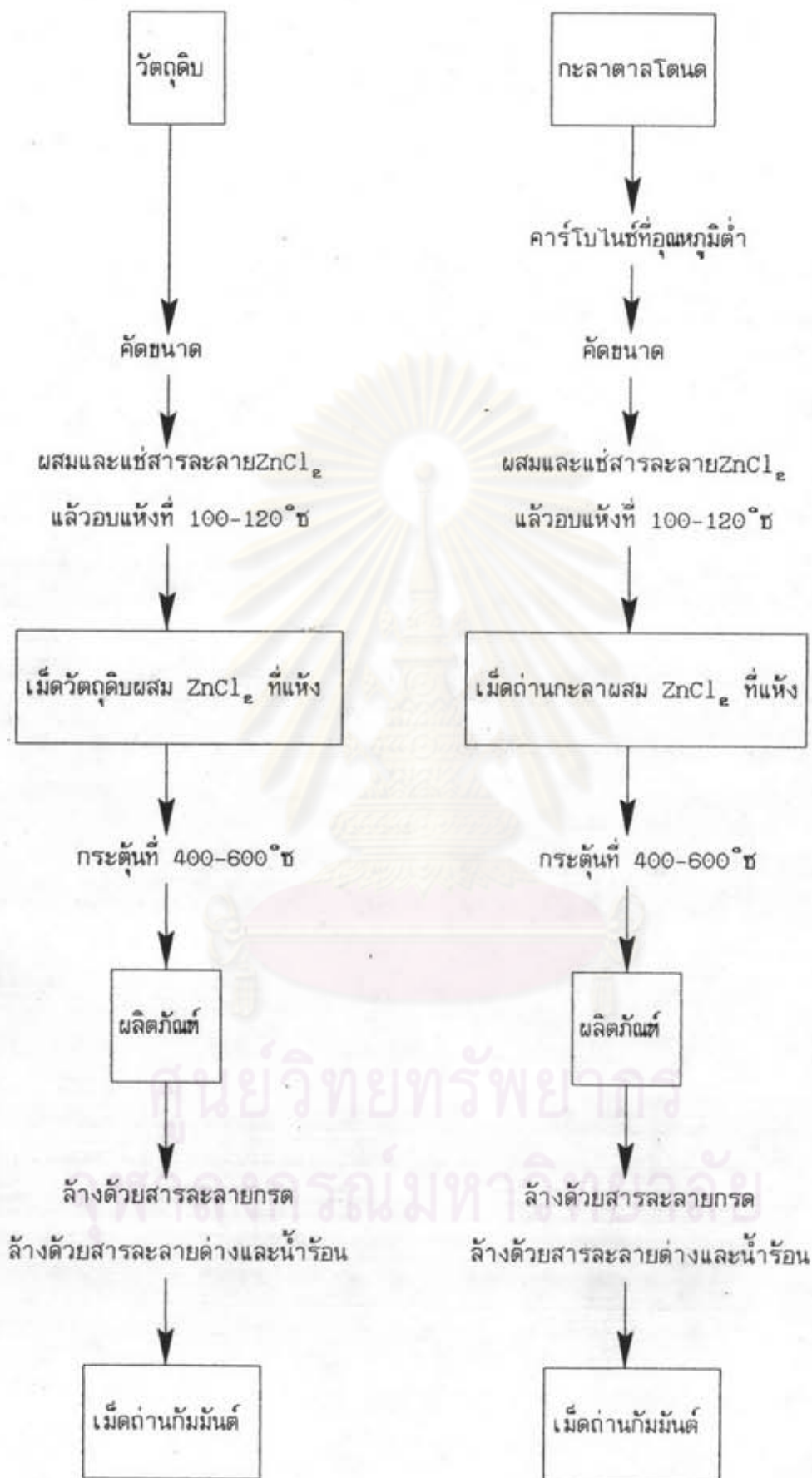
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย

ซิงค์คลอไรด์กับค่าความเป็นกรดต่าง (pH)

ศูนย์วิทยทรัพยากร

แม้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด แต่ก็ได้นำ

ซิงค์คลอไรด์มาใช้ผลิตดำนกัมมันต์ พบว่าเคยใช้ซิงค์คลอไรด์คาร์โบไนซ์ร่วมกับไม้, เซลลูโลส หรือ พืช โดยใช้อัตราส่วนของวัตถุดิบ:ซิงค์คลอไรด์ = 1:6 เติมน้ำเท่าที่จำเป็น นำไปอบแห้ง และคาร์โบไนซ์ที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส (Hassler, 1967) ประเทศแถบยุโรป ได้ใช้วัตถุดิบ:สารละลายซิงค์คลอไรด์เข้มข้น = 1:0.5 ถึง 4 (วัตถุดิบที่ใช้คือ ผงพืชหรือผง ชี้เลื่อย) ในบางครั้งมีการเติมกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดฟอสฟอริกด้วย จากนั้นจึงนำไปอบแห้ง และคาร์โบไนซ์ที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส ล้างซิงค์คลอไรด์ออกจากดำนที่ได้ด้วย สารละลายกรดและน้ำ



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วย $ZnCl_2$

Burrage(1933)ได้ให้ความเห็นว่า การผลิตถ่านกัมมันต์จาก วัสดุที่มาจากพืช(Vegetable matter)ด้วยสารดูดน้ำ(Dehydrating agent)เป็นผลมาจาก ความสามารถในการละลายลิกนินหรือเซลลูโลสของสารกระตุ้นที่ใช้ ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้เป็น วัตถุดิบจึงควรมีปริมาณลิกนินสูง ซึ่งต่อมา Mukherjee(1947)ได้ทดลองผลิตถ่านกัมมันต์จาก กะลามะพร้าว ซึ่งมีปริมาณลิกนินร้อยละ 32.4 และ เปลือกถั่วลิสง(Groundnut hull) ซึ่ง มีปริมาณลิกนินร้อยละ 20.7 พบว่าที่สภาวะเดียวกัน ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากกะลามะพร้าว มีความ สามารถในการดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกถั่วลิสง และได้วางแนวความคิด Burrage ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่า $ZnCl_2$ สามารถละลายกำมะถันออกมาจากวัตถุดิบในรูปของ ZnS ด้วย(Calurla et al.,1991)

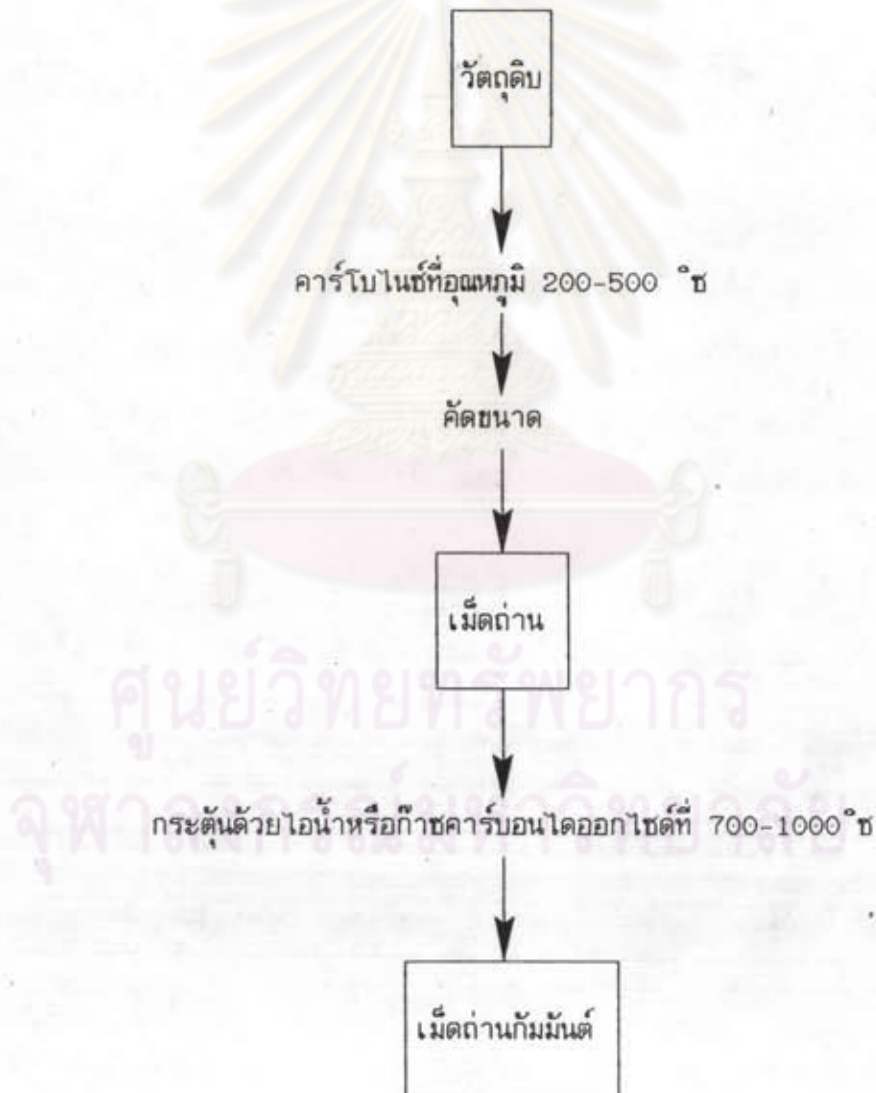
โดยทั่วไปตัวแปรที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของถ่าน- กัมมันต์ที่ได้คือ ปริมาณเชิงคัลลอไรด์ที่ใช้, อุณหภูมิและเวลาในการกระตุ้น

2.2 วิธีทางฟิสิกส์ เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ เช่น การจัดเรียงตัวใหม่ ฯลฯ ซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่าน ให้สูงขึ้น นิยมทำเป็น 2 ขั้นตอน คือขั้นแรกเป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนให้สูงขึ้น โดยการเผา ในที่อ็อกซิเจนหรือที่เรียกว่า"การคาร์บอนเซชัน" ที่อุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส และ ขั้นที่สองคือ การปรับปรุงผิวคาร์บอนเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับให้สูงขึ้น หรือที่เรียกว่า "การกระตุ้น"

การคาร์บอนเซชันจะมีการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ 2 ช่วง คือช่วงอ่อนตัว (Softening period) และช่วงหลังการอ่อนตัว(After softening period) ในช่วง การอ่อนตัว ควรให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำ เพื่อให้ก๊าซหลุดออกมาจากโพรงภายในได้ โดยไม่ สลายตัวหรือเปลี่ยนรูปเป็นของแข็งอุดแน่นภายในโพรง นอกจากนี้ยังพบว่าถ่านที่ได้จะแน่นและ แข็งด้วย(Bansal et al.,1988)

การกระตุ้นทางฟิสิกส์นิยมใช้ก๊าซออกซิไดซ์ต่างๆเช่น ไอน้ำอ้อมตัวยิ่งยวด หรือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) ฯลฯ ร่วมกับความร้อน ปฏิบัติการกระตุ้นอาจเกิดจาก ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก ดังการทดลองที่แสดงในภาคผนวกที่ ๘ ซึ่ง ทดลองผลิตถ่านกัมมันต์โดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส เพียงอย่างเดียว

พบว่าได้ดำนกัมมันต์ที่มีคุณภาพต่ำ ซึ่งคาดว่าให้ความร้อนไม่เพียงพอ จึงอาจกล่าวได้ว่าการที่มี
 ก๊าซออกซิไดซ์ในปฏิกิริยาการกระตุ้น จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 800-900
 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปปัจจัยที่มีผลต่อการกระตุ้นด้วยก๊าซออกซิไดซ์ (Hassler, 1967) ได้แก่
 ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่มีอยู่ในวัตถุดิบ, คุณสมบัติทางเคมีและอัตราส่วนของก๊าซที่ใช้,
 อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น ข้อดีของการกระตุ้นวิธีนี้คือไม่มีสารเคมีตกค้าง ข้อ
 เสียคือ ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าวิธีแรก (700-1200 องศาเซลเซียส) ขั้นตอนการกระตุ้นด้วย
 ก๊าซออกซิไดซ์แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการผลิตดำกัมมันต์ด้วยก๊าซออกซิไดซ์

การกระตุ้นด้วยไอน้ำจะเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ซับซ้อน แต่โดยทั่วไปจะสมมุติว่าเป็นปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ของถ่าน ดังสมการที่ 1 และ 2 (Rodriguez-Reinoso and Lanires-Solano, 1965)

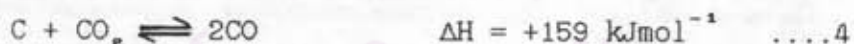


อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (r) สามารถเขียนแบบ Langmuir-Hinshelwood ได้ดังนี้

$$r = \frac{kP_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_1P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2P_{\text{H}_2}} \quad \dots 3$$

โดย $P_{\text{H}_2\text{O}}$ และ P_{H_2} เป็นความดันย่อยของก๊าซ H_2O และ H_2 , k = ค่าคงที่อัตรา, K_1 และ K_2 คือค่าคงที่ของการดูดซับ

การกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนดังสมการ 4 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 5



$$r = \frac{kP_{\text{CO}_2}}{1 + K_1P_{\text{CO}} + K_2P_{\text{CO}_2}} \quad \dots 5$$

การกระตุ้นด้วยออกซิเจน (หรืออากาศ) ยังไม่ทราบขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาที่แน่นอน ทราบแต่เพียงว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ที่เกิดง่ายและเร็วกว่าไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ คาดว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นดังสมการที่ 6 และ 7



Ergun และ Mentser (1965) ได้สร้างสมการและทำการทดลองเกี่ยวกับการกระตุ้นด้วยไอน้ำ โดยสมมติว่าบริเวณที่กลายเป็นจุดว่องไวในการดูดซับเกิดจากโมเลกุลของไอน้ำทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่อิสระ (C_p) ผลที่ได้คือก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนที่เกาะกับออกซิเจน (C_o) ดังสมการที่ 8



การที่มี C_o มาก แสดงว่าปฏิกิริยาการกระตุ้นเกิดได้ดี อย่างไรก็ตาม C_o สามารถเกิดการสลายตัวได้ดังนี้



โดย $n=0,1,2$ ถ้า $n=2$ หมายความว่าปฏิกิริยาดังกล่าวจะเพิ่มจุดที่เกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 8 มีผลให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น ถ้า $n=1$ แสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวดังกล่าวไม่มีผลต่อถ่านกัมมันต์ที่ได้ แต่ถ้า $n=0$ แสดงว่าถ่านกัมมันต์จะมีความว่องไวน้อยลง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) ที่เกิดในสมการที่ 9 สามารถดึงอะตอมออกซิเจนออกจาก C_o ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และ C_p ในทางย้อนกลับ C_p ก็สามารถดึงอะตอมออกซิเจนออกจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วเกิด C_o ได้ดังสมการที่ 10 ซึ่งก็เป็นปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั่นเอง



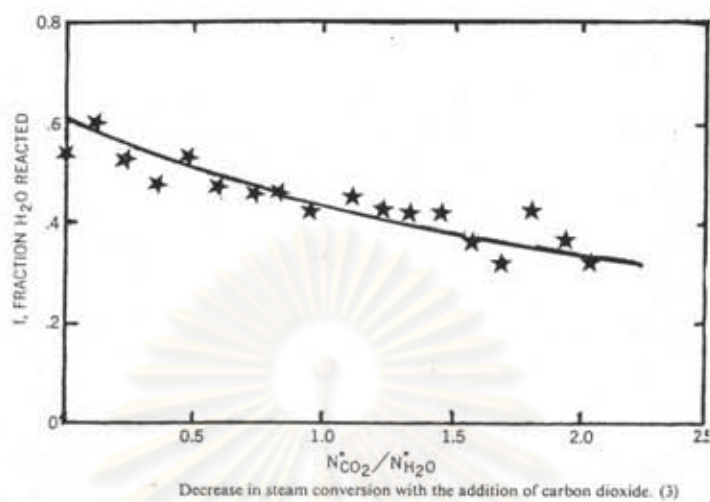
จากการทดลองของ Ergun และ Mentser พบว่า

- ค่าคงที่สมดุลขึ้นกับอุณหภูมิ ไม่ขึ้นกับชนิดของคาร์บอน
- ที่อุณหภูมิ 1,000, 1,100 และ 1,200 องศาเซลเซียส พบว่า

ขนาดอนุภาคไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา สรุปว่าการแพร่ผ่านแผ่นฟิล์ม(Film boundary diffusion) ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา

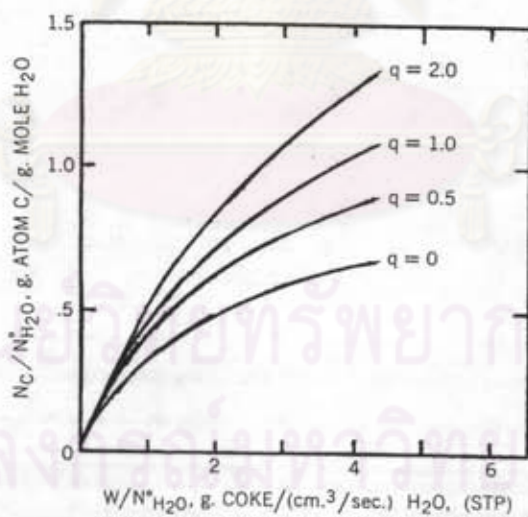
ถ้าไอน้ำมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์(ซึ่งใช้ในวิทยานิพนธ์) ไอน้ำจะเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง(รูปที่ 2.7) เพราะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาแข่งขันกับไอน้ำ แต่ปฏิกิริยารวมจะเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.8

Tourkow(Bansal and others,1988) ได้ศึกษาการกระตุ้นด้านหินสีน้ำตาลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ด้วยก๊าซออกซิเจน, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ พบว่าการกระตุ้นด้วยไอน้ำจะเกิดรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งจะกลายเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นตามการเพิ่มของร้อยละของการเผาไหม้(%Burn off) แต่ไม่มีผลต่อการกระตุ้นด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นการกระตุ้นด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จึงได้ด้านกัมมันต์ที่มีขนาดรูพรุนเล็ก และมีขนาดสม่ำเสมอ(Uniform porosity) ซึ่งทำให้ด้านกัมมันต์ที่ได้มีปริมาตรรูพรุนมากกว่าด้านกัมมันต์ที่ผลิตจากการใช้ไอน้ำเป็นสารกระตุ้น แต่ค่าพื้นที่ผิวมีค่าใกล้เคียงกัน สำหรับการกระตุ้นด้วยก๊าซออกซิเจน พบว่าเกิดรูพรุนขนาดเล็กในช่วงที่ร้อยละของการเผาไหม้มีค่าน้อยกว่า 25 จากนั้นรูพรุนจะถูกปิดด้วยผิวออกไซด์ และไม่สามารถเปลี่ยนเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบการใช้ก๊าซออกไซด์ทั้งสามเป็นสารกระตุ้น พบว่าการใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะได้ด้านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกับการใช้ไอน้ำ(ประมาณ 900-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม)แต่มีปริมาตรของรูพรุนสูงกว่า(0.83 และ 0.4 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ) ส่วนการกระตุ้นด้วยออกซิเจนจะได้ด้านกัมมันต์ที่มีคุณภาพต่ำที่สุดคือพื้นที่ผิวสูงสุดประมาณ 650 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรของรูพรุนสูงสุดประมาณ 0.27 ลูกบาศก์-เซนติเมตรต่อกรัม



Decrease in steam conversion with the addition of carbon dioxide. (3)

รูปที่ 2.7 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยไอน้ำ
ที่มา: Ergun et al. (1965)



W/N_{H_2O} , g. COKE / (cm.³ / sec.) H_2O , (STP)

Effect of carbon dioxide addition on total gasification of coke.
 q is the ratio of carbon dioxide to steam at the inlet. (3)

รูปที่ 2.8 ผลของปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยาการกระตุ้นรวม
ที่มา: Ergun et al. (1965)

3. เครื่องมือที่ใช้ในการผลิตถ่านหรือถ่านกัมมันต์

3.1 เครื่องคาร์บอนิเซอร์(Carbonizer)(สมชาย,2525) คือเครื่องมือที่ใช้แปรสภาพอินทรีย์วัตถุให้เป็นถ่าน มักมีหลายแบบ แต่โดยส่วนมากจะเน้นถึงความสามารถในการกระจายความร้อนให้สม่ำเสมอ มีประสิทธิภาพสูง, ประหยัด และปลอดภัย อย่างไรก็ตามอาจแบ่งเครื่องคาร์บอนิเซอร์ออกเป็น 2 แบบ คือ

- แบบไม่ต่อเนื่อง เช่น แบบหลุมกลบ,แบบกองสุม หรือแบบก่อดิน ฯลฯ
- แบบต่อเนื่อง เช่นแบบเตาหมุน,แบบฟลูอิดซ์เบด ฯลฯ

3.2 เครื่องแอกติเวเตอร์(Activator)

ตัวอย่างของเครื่องแอกติเวเตอร์มีดังนี้

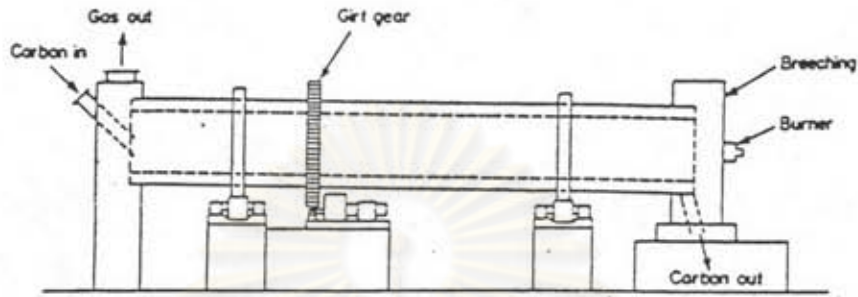
- เตาหมุน(Rotary kiln)รูปร่างของเตาเป็นทรงกระบอก โดยมีเครื่องจักรกลทำให้หมุนได้ตลอดเวลา(รูปที่ 2.9 (ก)) ออกแบบโดยวิศวกรชาวญี่ปุ่นชื่อ Tsutomu Kato ข้อดีของเตาแบบนี้คือ สามารถปรับขนาดของรูปรูที่เกิดจากการกระตุ้นได้แบบนี้เป็นแบบที่โรงงานผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวในประเทศไทย ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ในการผลิต

- ฟลูอิดซ์เบด สร้างโดย Jun-Iohi Kawabata และคณะ ในปี ค.ศ 1972 เพื่อผลิตถ่านกัมมันต์ชนิดหยาบ โดยกระตุ้นด้วยไอน้ำอิ่มตัวยิ่งยวดที่อุณหภูมิ 600 ถึง 2000 องศาเซลเซียส ข้อดีของเครื่องกระตุ้นแบบนี้คือ ควบคุมอุณหภูมิได้ง่าย (รูปที่ 2.9(ข))

- ฟลูอิดซ์เบดแบบให้ความร้อนในเบด(internal-heat type fluidized-bed) เป็นเครื่องผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยไอน้ำอิ่มตัวยิ่งยวด ใช้ความร้อนจากการเผาไหม้ก๊าซหุงต้ม(LPG) เพื่อให้อุณหภูมิในเบดเท่ากับ 720-790 องศาเซลเซียส(รูปที่ 2.9 (ค)) สร้างโดย Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Agency of Industrial Science & Technology, Ministry of International Trade & Industry ประเทศญี่ปุ่น

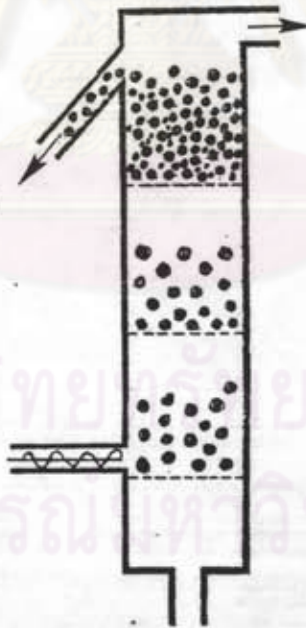
- ฟลูอิดซ์เบดแบบสองชั้น(Two stage fluidized bed) เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยไอน้ำอิ่มตัวยิ่งยวดใช้ความร้อนจากการเผาไหม้น้ำมัน เพื่อให้อุณหภูมิใน

เบดเท่ากับ 800-900 องศาเซลเซียส ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเครื่องแอกติเวเตอร์แบบนี้ขนาด
 อนุภาคใกล้เคียงกัน(รูปที่ 2.9(ง))



(ก) เต้าหมุ่น

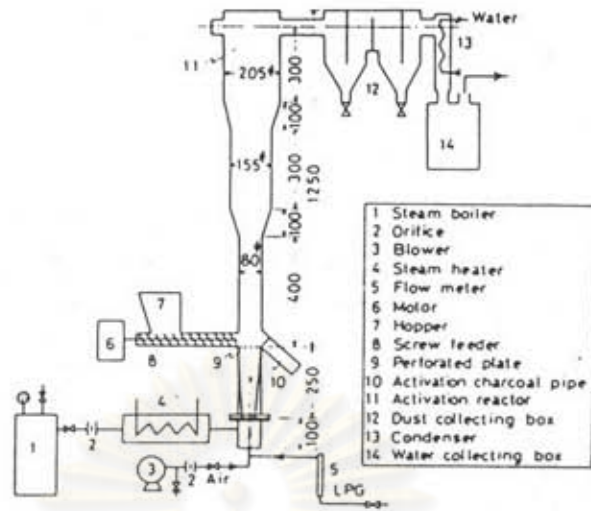
ที่มา: วีระพงศ์ กริชนิพนธ์ และคณะ (2528)



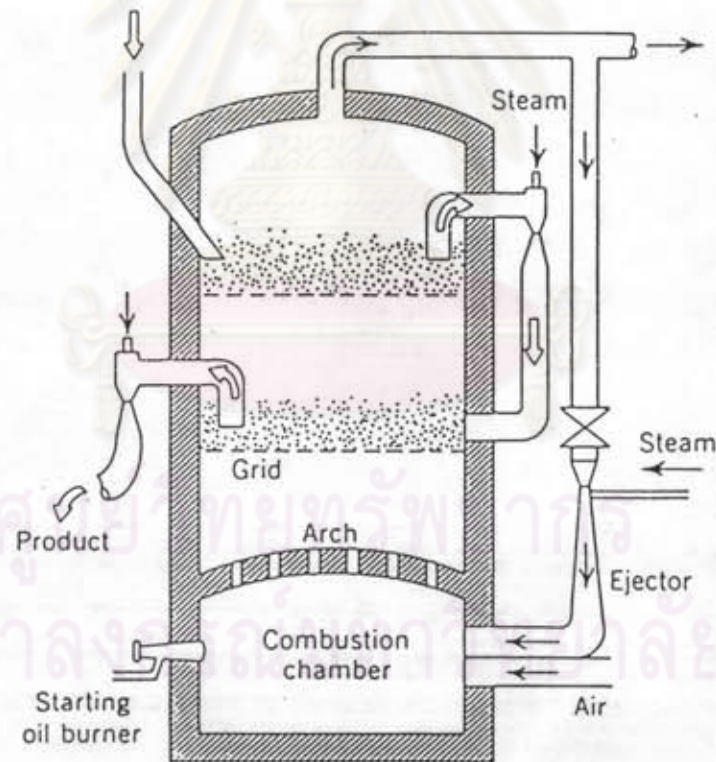
(ข) ฟลูอิด์เบด

ที่มา: Kawabata (1975)

รูปที่ 2.9 เครื่องแอกติเวเตอร์แบบต่างๆ



(ค) ฟลูอิดซ์เบดแบบให้ความร้อนภายใน
ที่มา: Hosoda et al. (1983)



(ง) ฟลูอิดซ์เบดแบบสองชั้น
ที่มา: Kunii et al. (1969)

รูปที่ 2.9(ต่อ) เครื่องแอกติเวเตอร์แบบต่างๆ

4. ลักษณะและโครงสร้างของถ่านกัมมันต์

4.1 ลักษณะและชนิดของถ่านกัมมันต์ ถ่านกัมมันต์หมายถึงสารดูดซับชนิดหนึ่ง มีลักษณะเป็นของแข็งและสีดำ อาจอยู่ในรูปผงหรือเม็ดก็ได้ ใช้ประโยชน์ในการกำจัดกลิ่น, สี หรือก๊าซ โดยทั่วไปมีลักษณะดังต่อไปนี้

- มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก
- มีพื้นที่ผิวมาก
- มีความจุในการดูดซับสูง
- มีความว่องไวในการดูดซับ
- มีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (Microporous structure)

ชนิดของถ่านกัมมันต์ซึ่งแบ่งตามเกณฑ์ต่างๆ คือ (เกศรา นุตาลัย, 2531)

แบ่งตามชนิดของตัวกระตุ้น

- เคมี (Chemical activated carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้สารเคมีทำปฏิกิริยากับผิวคาร์บอน มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่
- ฟิสิกส์ (Physical activated carbon) เป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้ก๊าซออกซิไดซ์ มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก

แบ่งตามขนาดของรูพรุนบนผิว

- ขนาดเล็ก (Micropores) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนไม่เกิน 1.5 นาโนเมตร มักใช้ในการดูดซับก๊าซหรือไอระเหย
- ขนาดกลาง (Transitional pores or Mesopores) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนประมาณ 1.5 ถึง 100 นาโนเมตร มักใช้ในปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic reaction)
- ขนาดใหญ่ (Macropores) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร มักใช้ในการฟอกสีและการผลิตยา

แบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์

- ความหนาแน่นต่ำ ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้เพื่อดูดซับในสารละลาย เช่น การฟอกสีของน้ำตาลดิบให้เป็นสีขาวบริสุทธิ์ หรือการทำน้ำให้บริสุทธิ์ ฯลฯ

- ความหนาแน่นสูง ด่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้ดูดก๊าซพิษหรือ

ไอระเหย

แบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ

- ก๊าซ(Gas adsorbents) คือด่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับ ก๊าซพิษและไอสารอินทรีย์ มักใช้ด่านจากการคาร์บอนแข็ง(Hard artificial char) เป็นวัตถุดิบในการผลิต

- สี(Colour adsorbents) คือด่านกัมมันต์ที่ใช้ในการฟอกสี มักใช้ด่านจากการคาร์บอนอ่อน(Soft artificial char) เป็นวัตถุดิบในการผลิต

- โลหะ(Metal adsorbents) คือด่านกัมมันต์ที่ใช้ในการแยก โลหะต่างๆ เช่นแยกทอง, เงิน ออกจากแร่ที่ขุดได้

4.2 ประโยชน์ของด่านกัมมันต์

ในอุตสาหกรรมมีการใช้ด่านกัมมันต์อย่างแพร่หลาย(รูปที่ 2.10) หน้าที่ ของด่านกัมมันต์ในแต่ละโรงงานจะแตกต่างกันไป ตัวอย่างเช่น

โรงงานทำน้ำตาลทรายขาว

- ใช้ในการฟอกสี
- ใช้ดูดสารพวกไนโตรจีนัสและโลหะฟิลลิค คอลลอยด์

โรงงานไขมันและน้ำมัน

- ใช้ดูดซับสิ่งปลอมปนที่มีอยู่ในน้ำมันพืช
- ใช้ดูดซับตัวยับยั้ง โดยไม่ดูดสี
- ใช้ฟอกสี

โรงงานเครื่องดื่มที่มีอัลกอฮอล์

- โรงงานผลิตวิสกี้ใช้ด่านกัมมันต์กำจัดกลิ่นและรส
- โรงงานผลิตไวน์ใช้ด่านกัมมันต์เพื่อปรับปรุงเกรดให้ดีขึ้น
- โรงงานผลิตเบียร์ ใช้ด่านกัมมันต์กำจัดตะกอนที่เกิดจาก

การแช่เย็น

- การทำน้ำให้บริสุทธิ์

- ใช้ชุดขับคลอรีนและสารพิษอื่นๆ

- ผลิตภัณฑ์ด้านอาหาร

- การผลิตเจลาติน ใช้ด่างกัมมันต์เพื่อดักสีและกลิ่นออกไป
- การผลิตเพคติน ซึ่งมีลักษณะขุ่นมัวและมีกลิ่นเฉพาะที่

ไม่พึงประสงค์ จึงต้องกำจัดออกด้วยด่างกัมมันต์

- สารอินทรีย์และโลหะ

- ใช้ด่างกัมมันต์ทำให้สารเหล่านี้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

- การทำให้ตัวทำละลายบริสุทธิ์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

- การพิมพ์ ใช้ด่างกัมมันต์เพื่อนำโซลิน, เบนซีน กลับมา

ใช้ใหม่

- การซักแห้ง ใช้ด่างกัมมันต์เพื่อนำไตรคลอโรมีเทน กลับ

มาใช้ใหม่

- การผลิตเรยองใช้ด่างกัมมันต์เพื่อนำอีเทอร์, อัลกอฮอล์,

อะซิโตน กลับมาใช้ใหม่

- การผลิตเซลลูลอยด์ใช้ด่างกัมมันต์เพื่อนำอัลกอฮอล์ กลับ

มาใช้ใหม่

- อุตสาหกรรมเส้นใยสังเคราะห์ ใช้ด่างกัมมันต์เพื่อนำ

คีโตน, เบนซีน กลับมาใช้ใหม่

- อุตสาหกรรมด้านอื่นๆ

- ใช้ด่างกัมมันต์เป็นตัวดูดซับในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

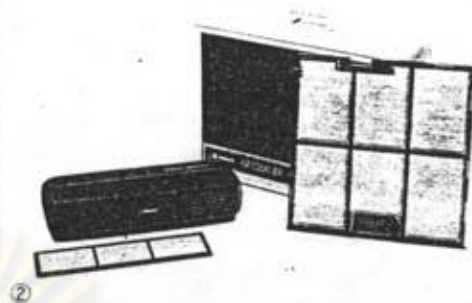
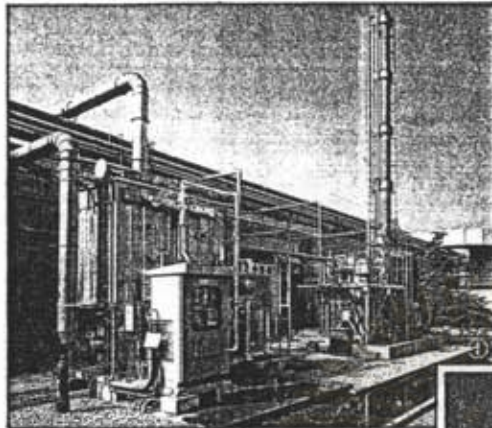
(Gas chromatography)

- ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของก๊าซ

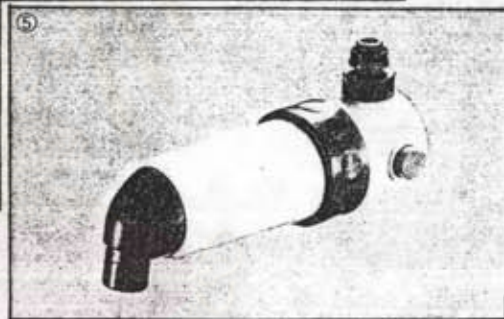
- ใช้ผสมลงในสีเพื่อป้องกันการกัดกร่อน

- ใช้เป็นกันกรองบุหรี

- ใช้ฟอกสีในอุตสาหกรรมการผลิตผงชูรส



- ① Solvent Recovery Apparatus
- ② Air Cleaner
- ③ Sanitary Napkin
- ④ Portable-Type Water Purifier
- ⑤ Water Purifier

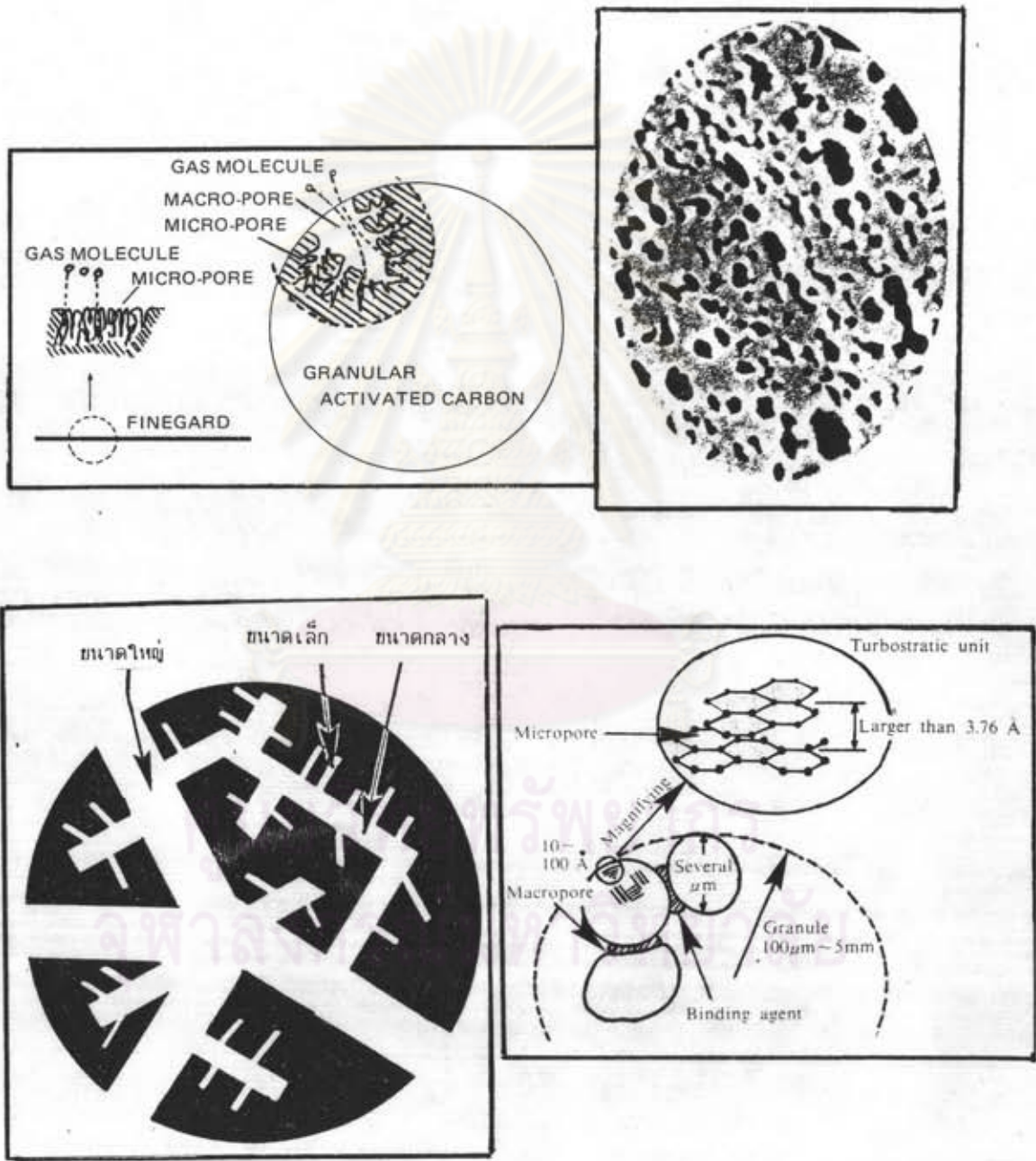


รูปที่ 2.10 ตัวอย่างการใช้ประโยชน์ด้านกัมมันต์

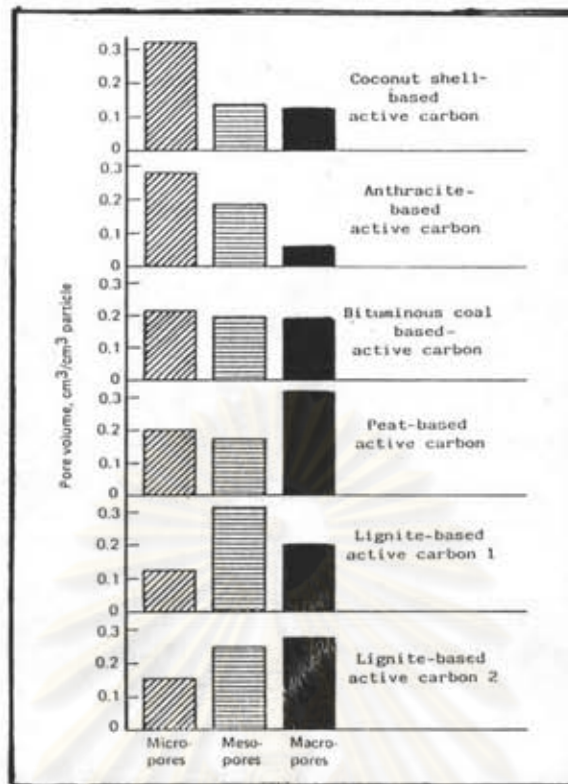
4.3 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

เมื่อพิจารณาลักษณะผิวของถ่านกัมมันต์จะพบว่ามีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน รูพรุนเหล่านี้จะลึกลงไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์อย่างไม่เป็นระเบียบและความลึกไม่สม่ำเสมอ ลักษณะรูพรุนเหล่านี้เปรียบได้กับหลอดแก้วขนาดเล็ก (Capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปจะเรียกรูพรุนเหล่านี้ตามขนาด (รูปที่ 2.11) คือขนาดเล็ก (Micropore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่า 2 นาโนเมตร, ขนาดกลาง (Mesopore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ถึง 50 นาโนเมตร

และรูพรุนขนาดใหญ่(Macropore)มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เชื่อว่า ปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาด หรือที่เรียกกันว่า การกระจายขนาดของรูพรุน(Pore size distribution) จะขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ และวิธีการกระตุ้น(รูปที่ 2.12)



รูปที่ 2.11 เปรียบเทียบขนาดและการวางตัวของรูพรุนขนาดต่างๆ
ที่มา: ใบประกอบสินค้าของ Tohorayon Co.,Ltd



รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์
จากวัตถุดิบและวิธีผลิตต่างๆ

ที่มา: Bansal et al. (1988)

รูพรุนส่วนใหญ่จะเกิดในช่วงการกระตุ้นด้วยก๊าซออกซิไดซ์ ซึ่งเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆออกจากช่องว่างของถ่านที่ใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น รวมทั้งเกิดการจัดเรียงและเคลื่อนย้ายอะตอมหรือกลุ่มอะตอม เพื่อทำให้เกิดช่องว่างที่มีอำนาจในการดูดซับรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ จะทำหน้าที่เป็นเพียงทางผ่านของสารถูกดูดซับเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็ก (Redriguez-Reinoso et al., 1965) จึงไม่มีผลต่อความจุในการดูดซับ แต่จะมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ สำหรับรูพรุนขนาดกลางนั้นสามารถดูดซับโมเลกุลของเหลวได้บ้าง และมีความสำคัญมากขึ้นเมื่อดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้า จะมีรูพรุนขนาดกลางประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับรูพรุนขนาดเล็กมีหน้าที่ในการดูดซับ จึงมีผลต่อความจุในการดูดซับ โดยเฉพาะการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนขนาดเล็กประมาณร้อยละ 90 ถึง 95 ของพื้นที่ผิวทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่า ความจุในการดูดซับยังขึ้นกับลักษณะและธรรมชาติของผิวด้วยกล่าวคือ ถ้าผิวของถ่านบริเวณเป็นเพียง

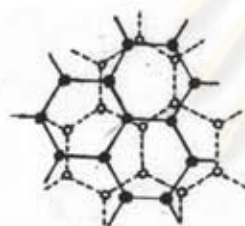
ระนาบพื้นฐาน(Basal planes)ซึ่งไม่มีหมุ่ฟังก์ชันนำอื่น ๆ การดูดซับจะเกิดจากแรงแวนเดอ-วาล หรืออาจเกิดจากโฟอิเล็กตรอน แรงแยัดเหนี่ยวทั้งสองเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อน แม้ว่าจะดูดซับได้ แต่ก็มีโอกาสที่จะหลุดออกได้ง่าย แต่ถ้าเป็นผิวบริเวณที่มีหมุ่ฟังก์ชันนำ การดูดซับจะเกิดจากแรงที่แข็งแรง โอกาสที่โมเลกุลของสารดูดซับจะหลุดออกจึงมีน้อยกว่า หมุ่ฟังก์ชันนำบนผิวของถ่านกัมมันต์มี 2 ชนิด คือ พวกออกไซด์ของกรดซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และพวกออกไซด์ของด่าง ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส

4.4 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

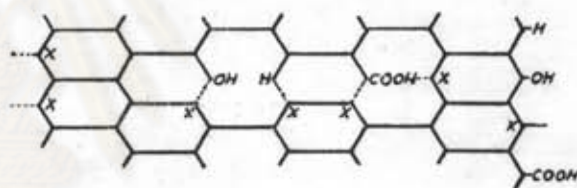
ถ่านกัมมันต์ มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน(Pyrolysis)ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่าการคาร์โบไนเซชัน ในระหว่างการเผาผลาญ อะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน, ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกไปในรูปก๊าซ อะตอมคาร์บอนที่เหลือจะจัดเรียงเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติก(Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่างๆที่ได้จากการเผาผลาญ ออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมุ่ฟังก์ชันนำขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ จึงเป็นผลสืบเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกกราฟิต กล่าวคืออะตอมคาร์บอน จะวางตัวเป็นชั้นๆ(รูปที่ 2.13) แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงแยัดเหนี่ยวระหว่างชั้นคือ แรงแวนเดอวาล ซึ่งเป็นแรงที่ไม่แข็งแรงนัก แต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ซิกมาอิเล็กตรอนสร้างพันธะเดียวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิเล็กตรอนที่เหลืออีกหนึ่งตัวเป็นไพออิเล็กตรอน ที่ใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัว คือพันธะคู่(Double bond) แต่โดยทั่วไปถ่านหรือถ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับอิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอม

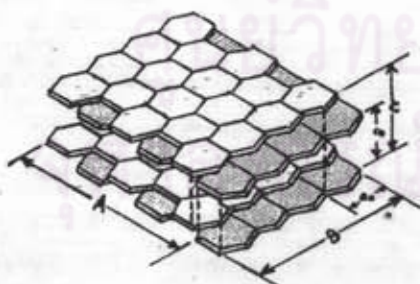
ดังกล่าวจะปล่อยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียง (Resonance) เพื่อลดความหนาแน่นของประจุ (รูปที่ 2.14) เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น Riley(1947) ได้ศึกษาโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ และได้เสนอโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ไว้ 2 แบบคือ แบบที่มีลักษณะคล้ายผลึกกราฟิต แต่การวางตัวระหว่างชั้นไม่ตั้งฉากกัน ช่องว่างระหว่างชั้นจึงมาก ทำให้แรงกระทำน้อยกว่าของผลึกกราฟิต สำหรับอีกแบบหนึ่งเป็นแบบที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ คือการเชื่อมโยงระหว่างอะตอมที่ไม่อยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกัน โครงสร้างแบบนี้จะเสถียรมากขึ้นเมื่อมีอะตอมออกซิเจน เช่นเดียวกับการสร้างเสถียรภาพของถ่านซึ่งไออิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.15 ประกอบกับอะตอมออกซิเจนมีแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสูง จึงช่วยลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น



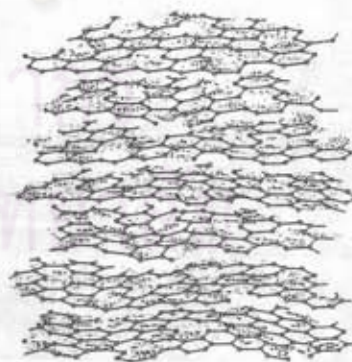
ที่มา: Suzuki (1990)



ที่มา: Berl (1938); X=จุดไม่บริสุทธิ์

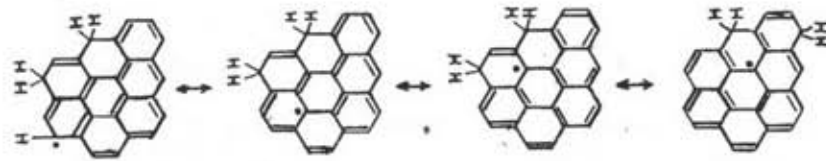


ที่มา: Tereshko (1969)

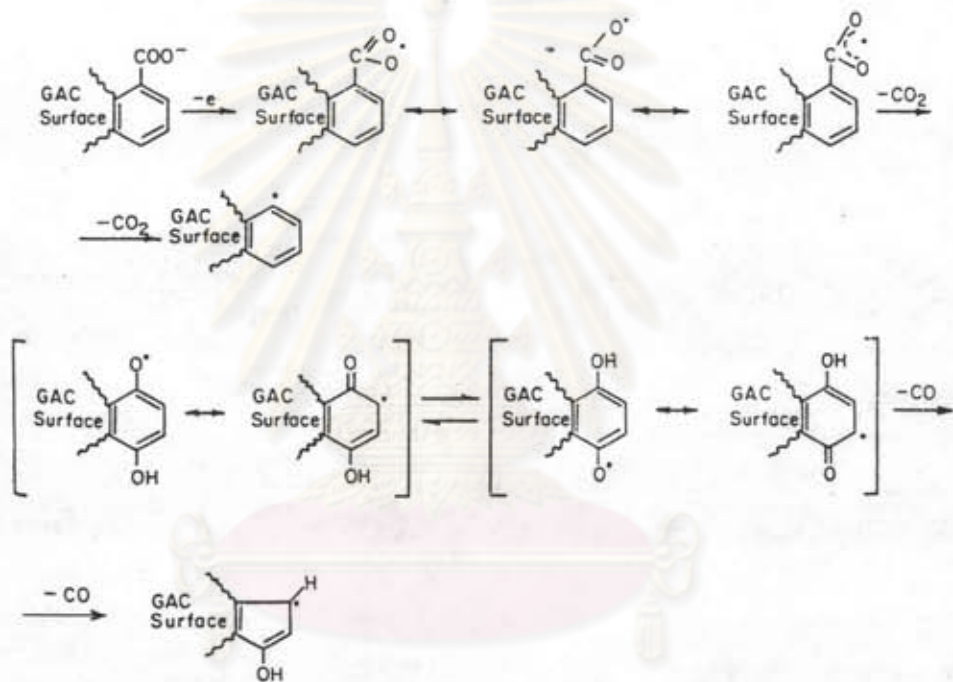


ที่มา: Mattson et al. (1971)

รูปที่ 2.13 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์



รูปที่ 2.14 การเคลื่อนที่ของไอเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์



รูปที่ 2.15 การเคลื่อนที่ของไอเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์

ที่มีอะตอมออกซิเจน

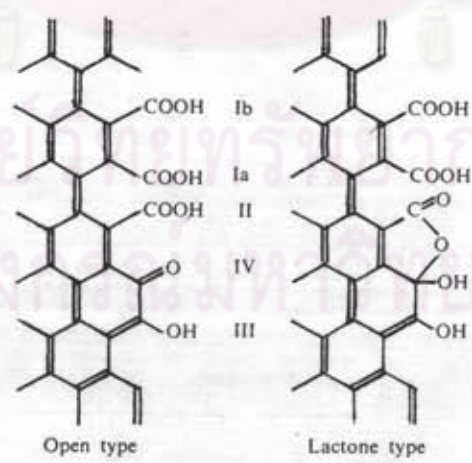
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอน

อิสระในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบ 2 หรือ 8 ตัว (Unsaturated valencies) ตามกฎออกเตต (Octate law) จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่นเช่น ออกซิเจนในอากาศ หรือ อะตอมต่างๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับ อะตอมอื่นกลายเป็นพันธะทางเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ที่ยอบของวงแหวนเหลี่ยม ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี (Chemisorb) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศา-

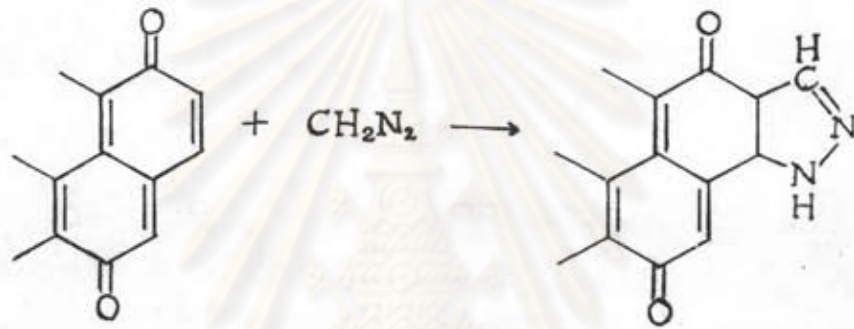
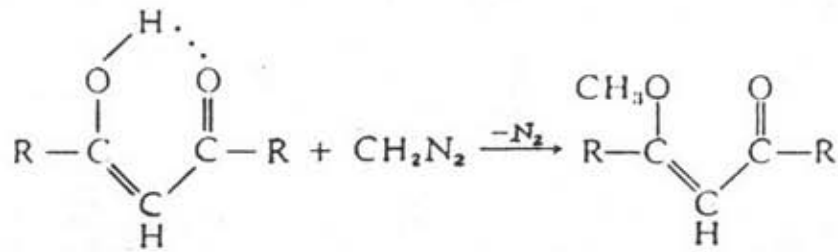
เซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งจะไม่หลุดออกแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส รวมทั้งสามารถดึงอะตอมไนโตรเจนออกจากโมเลกุลแอมโมเนีย, ดึงอะตอมซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจน (Halogen) ออกจากโมเลกุลฮาโลเจน ทั้งที่อยู่ในสภาพก๊าซหรือของเหลวก็ได้ (Bansal et al., 1988) เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันัลต่างๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือ ผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์ นั้นมี 2 ชนิดคือ ชนิดที่เป็นกรด และชนิดที่เป็นด่าง

ชนิดที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันัลที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีคุณสมบัติคล้ายกรดได้แก่ carbonyls, phenols, lactones, aldehydes, ketones, quinones, hydroquinone, anhydride เป็นต้น (รูปที่ 2.16) คือสามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นด่างได้ (รูปที่ 2.17) โครงสร้างของถ่านกัมมันต์แบบนี้ค่อนข้างเสถียรแม้จะอยู่ในสุญญากาศ โดยทั่วไปโครงสร้างเหล่านี้จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อย จะสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มาก จะเกิดการสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน



Surface oxides on carbon surface. I : Carboxyl group, a : Removed by 200°C, b : Removed above 325°C, II : Carboxyl group which exists as lactol group, III : Phenolic hydroxyl group, IV : Carbonyl group.

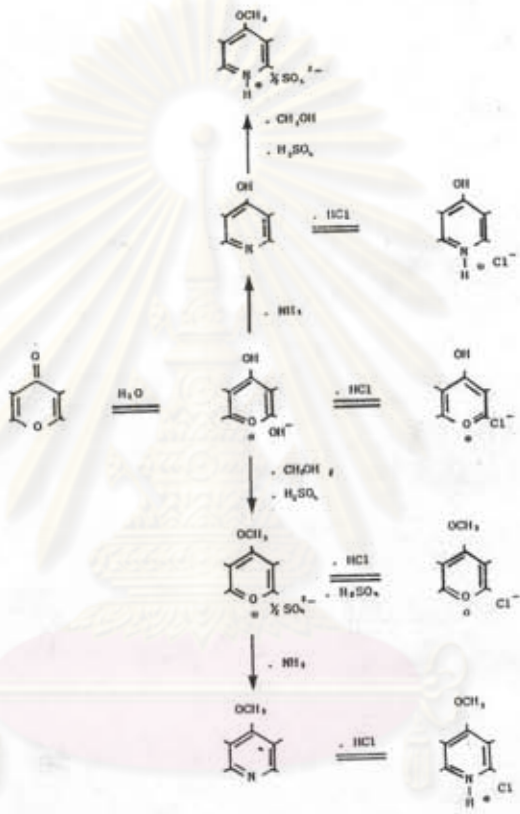
รูปที่ 2.16 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันัลที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์ ที่มา: Suzuki (1990)



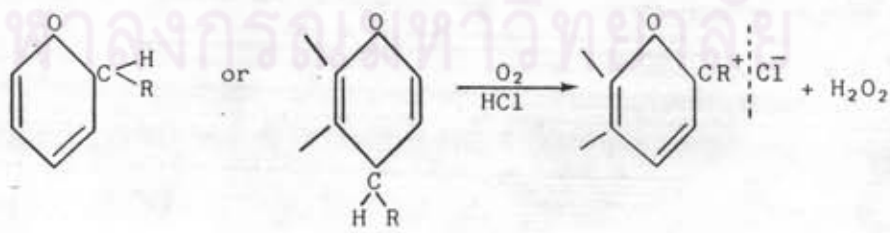
รูปที่ 2.17 ตัวอย่างปฏิกิริยาของด่างกัมมันต์ที่ผิวเป็นกรด
ที่มา: Mattson (1971)

ชนิดที่เป็นค่า มักเป็นด่างกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวของด่างกัมมันต์สามารถดูดซับโมเลกุลของกรดได้ได้แก่ hydroxide, carbonate เป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับของด่างกัมมันต์ประเภทนี้แสดงในรูปที่ 2.18 จะสังเกตเห็นว่าเมื่อด่างกัมมันต์ประเภทนี้เกิดปฏิกิริยาดูดซับกับออกซิเจนและกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นมาด้วย มีผู้อธิบาย โดยใช้ทฤษฎีต่างๆ เช่น ทฤษฎีโครมีน (Chromene groups), ทฤษฎีออกไซด์ ฯลฯ แต่ปัจจุบันก็ยังไม่เป็นที่ยอมรับ เชื่อกันว่าโมเลกุลของกรดจะถูกดูดซับด้วยแรงทางฟิสิกส์ โปรตอนและอออนลบจะถูกยึดด้วยแรงดูดซับจากผิวของด่างกัมมันต์ แต่โปรตอนจะถูกแรงกระทำมากกว่า จึงอยู่ใกล้ผิวของด่างกัมมันต์ แล้วจึงเกิดการดูดซับอออนลบเป็นขั้นที่สอง เมื่อนำด่างที่เตรียมจากน้ำตาลมากระตุ้นพบว่า เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงร้อยละ 10 ของปริมาณออกซิเจนที่มีอยู่ในด่าง

จึงคาดว่าอะตอมที่อยู่บนถ่านจะมี 2 แบบ คือ แบบที่สลายตัวกลายเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์มีอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และ แบบที่สลายตัวกลายเป็นสารอื่นที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

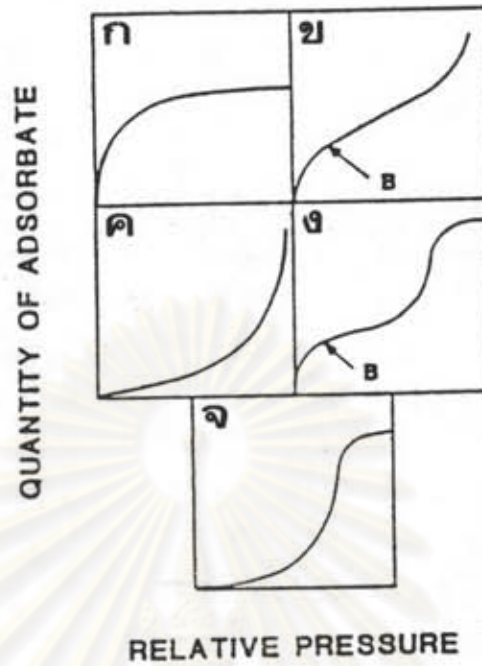


รูปที่ 2.18 ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยด่างกับมันด์ที่มีผิวเป็นต่าง
ที่มา: Bansal (1988)

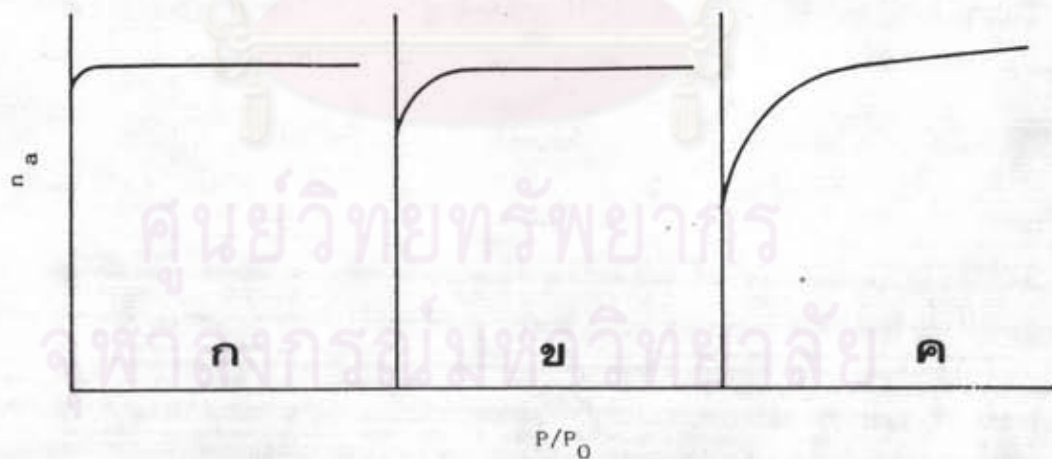
4.5 การดูดซับและไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของสารที่เรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) เกาะอยู่บนผิวสารดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับมี 2 แบบ คือ การดูดซับทางฟิสิกส์ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorb) การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ ความดันหรือความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ, อุณหภูมิ, ชนิดของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ดังนั้นการศึกษาการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับคงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารถูกดูดซับกับความดันที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ เส้นความสัมพันธ์ที่ได้เรียกว่า "ไอโซเทอม" (Isotherm) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่ขึ้นกับชนิดของรูพรุนบนสารดูดซับดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ก) เป็นลักษณะของไอโซเทอมที่เกิดจากการดูดซับของสารที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก ได้แก่ ถ่านกัมมันต์, โมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieve), ซีโอไลต์ (Zeolites); (ข) เป็นพวกที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่อยู่เป็นจำนวนมาก; (ค) เป็นไอโซเทอมเฉพาะของการดูดไออน้ำบนถ่านที่ไม่มีรูพรุนเช่น ถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์; (ง) เป็นพวกที่มีรูพรุนขนาดกลางเป็นจำนวนมาก ซึ่งจะเกิดการควบแน่นภายในรูพรุน (Capillary condensation); (จ) เช่นเดียวกับ (ค) แต่เป็นรูพรุนขนาดกลางเป็นส่วนใหญ่

สำหรับถ่านกัมมันต์ยังพบว่า มีลักษณะของเส้นไอโซเทอมแตกต่างกันตามชนิดของรูพรุนดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ก) ถ่านกัมมันต์มีแต่รูพรุนขนาดเล็กที่มีขนาดไม่แตกต่างกันมาก เส้นความสัมพันธ์จะขนานกับแกนแนวราบ; (ข) ถ่านกัมมันต์มีรูพรุนขนาดเล็กที่มีขนาดแตกต่างกันมากกว่าแบบแรก เส้นความสัมพันธ์จะขนานกับแกนแนวราบ แต่ก่อนที่จะเข้าสู่ช่วงแนวราบ เส้นความสัมพันธ์จะมีความโค้งมนมากกว่าและความเข้มข้นที่สมดุลของสารถูกดูดซับสูงกว่า; (ค) ถ่านกัมมันต์จะประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กที่มีขนาดแตกต่างกันมาก และมีรูพรุนขนาดกลางด้วย มักพบในถ่านกัมมันต์เกรดการค้า



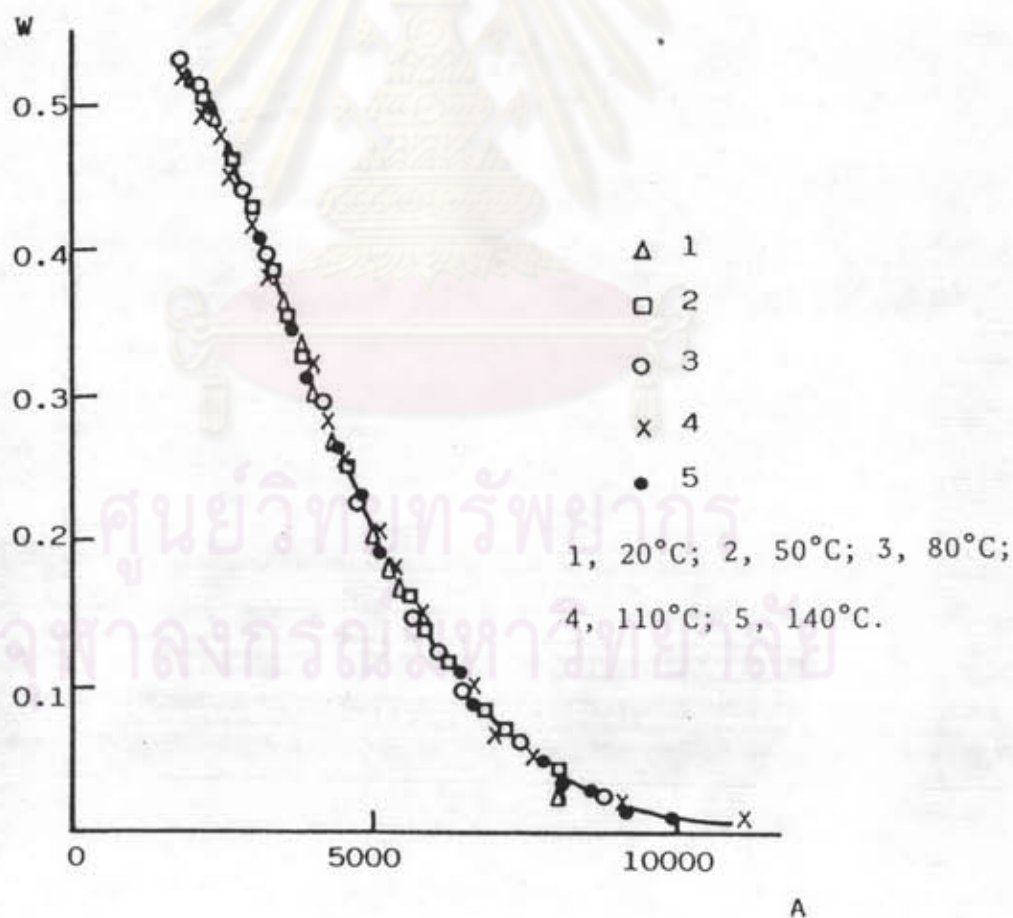
รูปที่ 2.19 เส้นไอโซเทอมของสารดูดซับชนิดต่างๆ
ที่มา:คู่มือการใช้เครื่องหาพื้นที่ผิวของ Quantachrome Co.Ltd



Different types of adsorption isotherms (N_2 at 77 K) on microporous carbons. (Reprinted with permission from Ref. 20.)

รูปที่ 2.20 เส้นไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์แบบต่างๆ
ที่มา:Rodriguez-Reinoso(1965)

Pierce(1949) ได้อธิบายว่าเส้นไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ช่วงที่เป็นแนวราบ เกิดจากการที่สารดูดซับถูกดูดซับไว้ในสภาพที่เป็นของเหลว ทฤษฎีที่ใช้อธิบายการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กคือ ทฤษฎีโพลานยี-ดubinิน(Polanyi-Dubinin theory) ซึ่งอธิบายไว้ว่า สนามของแรงที่ใช้ในการดูดซับ จะมีทิศทางออกจากผิวของถ่านกัมมันต์ สนามของแรงนี้ขึ้นกับค่าศักย์ภาพของการดูดซับ(Adsorption potential, ϵ) ทุกๆจุดบนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีค่าศักย์ภาพเท่ากัน แทนด้วยค่า ϵ และจะลดลงตามระยะห่างจากผิวเข้าไปตามความลึกของรูพรุน จนถึงจุดๆหนึ่งจะมีค่าศักย์ภาพเป็นศูนย์ จุดนี้เรียกว่าบริเวณสิ้นสุดการดูดซับ(Limiting adsorption space, V_0) นั้นหมายความว่า ϵ จะมีค่าสูงสุดที่ผิว ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับศูนย์ และมีค่าต่ำสุดเมื่อมีปริมาตรสูงที่สุด(อยู่ลึกที่สุด)ความสัมพันธ์ของ ϵ กับ V เป็นลักษณะเฉพาะของสารดูดซับแต่ละตัว ซึ่งได้พิสูจน์แล้วว่าไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ(รูปที่ 2.21)



รูปที่ 2.21 กราฟการดูดซับของไอเบนซีนที่อุณหภูมิต่างๆ
ที่มา: Rodriguez-Reinoso(1965)

การวัดการดูดซับนิยมนำที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตของการดูดซับ ซึ่ง ศักยภาพของการดูดซับ มีผลให้การดูดซับที่ความดันสมดุลของก๊าซเปลี่ยนไปอยู่ในสภาวะเหมือน ของเหลว ในกรณีนี้สามารถนิยามค่า Σ ได้ดังนี้

$$\Sigma = RT \ln(P_0/P) \quad \dots 11$$

หมายความว่า ศักยภาพของการดูดซับมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานอิสระของการดูดซับนั่นเอง ภายหลังได้เพิ่มสมมุติฐานข้อที่สอง โดยอธิบายการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กด้วยอัตราส่วนของ ผลต่างของงานโดยโมล (Molar work) ของการดูดซับ โดยใช้สัญลักษณ์ Σ เช่นเดียวกับค่า ศักยภาพของการดูดซับ และได้สร้างสมการของการดูดซับ เพื่อหาปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กที่ ความดันต่ำจนถึงปานกลาง (ค่า P/P_0 น้อยกว่า 0.1 หรือ 0.2) คือ

$$\theta = V/V_0 = \exp\left[-(K/\beta^2) [RT \ln(P_0/P)]^2\right] \quad \dots 12$$

หรือ

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 [P_0/P] \quad \dots 13$$

โดย β = สัมประสิทธิ์แอฟินิต

$$= \Sigma/\Sigma_0$$

Σ_0 = ผลต่างของงานโดยโมลของการดูดซับ ณ สภาวะ

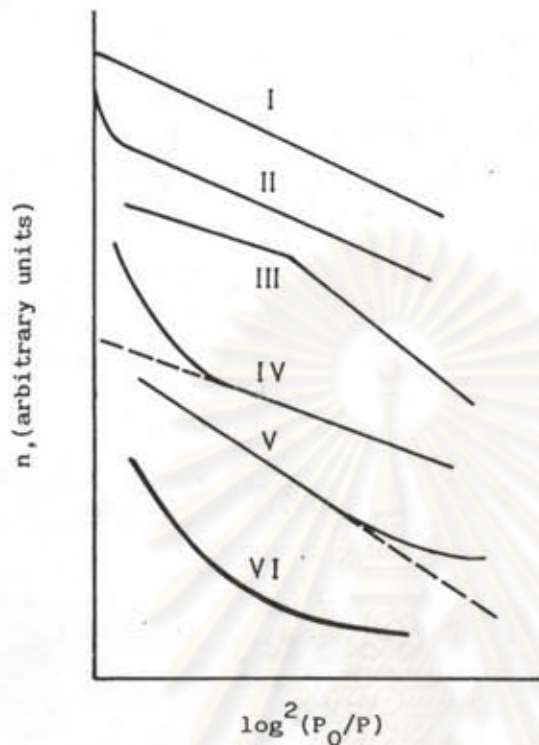
มาตรฐาน

θ = องศาแห่งการดูดซับ

$$D = \text{ค่าคงที่} = 2.303K(RT/\beta)^2$$

V_0 = ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กทั้งหมด

จากสมการที่ 13 จะเห็นว่าเป็นสมการเส้นตรงที่แกนราบคือ $\log^2 [P_0/P]$ แกนตั้งฉากคือ $\log V$ ความชันคือ $-D$ และจุดตัดบนแกนตั้งฉากคือ $\log V_0$ (รูปที่ 2.2) เส้นกราฟนี้ เรียกว่า กราฟดีอาร์ (มาจากคำเต็มว่า Dubinin-Radushkevich, DR-plot) ซึ่งจัดเป็น เส้นไอโซเทอมประเภทหนึ่ง กราฟดังกล่าวสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้



Schematic representation of a DR plot and some common types of deviation. (Reprinted with permission from Ref. 33.)

รูปที่ 2.2 กราฟดีอาร์

ที่มา:Rodriguez-Reinoso(1965)

- เส้นกราฟที่ III
- กลุ่มที่ 1 พบในด้านหรือในด้านกัมมันต์ที่กระตุ้นมาไม่มาก คือ
- กลุ่มที่ 2 พบในด้านกัมมันต์ที่กระตุ้นมาดี และรูพรุนมีขนาดแตกต่างกัน คือเส้นกราฟที่ IV, V, VI
- กลุ่มที่ 3 พบในด้านกัมมันต์ที่กระตุ้นมาปานกลางจนถึงดี รูพรุนจึงมีทั้งขนาดเล็กและปานกลาง การดูดซับจึงเกิดแบบหลายชั้น คือเส้นกราฟที่ II

สำหรับเส้นกราฟที่ I นั้น ได้มาจากสมการที่ 13 จะสังเกตเห็นว่า เส้นความสัมพันธ์ของกราฟดีอาร์มีลักษณะแตกต่างกัน นอกจากนั้นยังเบี่ยงเบนจากเส้นตรงมาก โดยเฉพาะในกลุ่มที่ 1 และ 2 ดังนั้นการใช้วิธีนี้จึงมีความไม่แน่นอนสูง ขึ้นกับการเลือกจุด P/P_0 มาใช้ในการคำนวณ อย่างไรก็ตามถ้ามีความจำเป็นที่จะใช้สมการนี้เพื่อการวิเคราะห์ ควร เลือก P/P_0 น้อยกว่า 0.1

4.6 หลักการวิเคราะห์คุณสมบัติของด่างัมมันต์

4.6.1 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นค่าที่นิยมใช้เพื่อแสดงคุณภาพของด่างัมมันต์มากกว่าการหาปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งขึ้นกับกลไกของการดูดซับ แต่การหาพื้นที่ผิวก็มีข้อจำกัด คือโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับต้องเรียงตัวแบบชั้นเดียวในลักษณะที่ปกคลุมผิวของสารดูดซับ หรือด่างัมมันต์พอดี (รูปที่ 2.23) สมการพื้นที่ที่ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิว (S) คือ

$$S = (n_m A_m N_A) 10^{-18} \quad \text{m}^2/\text{g} \quad \dots 14$$

n_m = จำนวนโมเลกุลของสารถูกดูดซับชั้นเดียว (โมลต่อกรัม)

A_m = พื้นที่ผิวของโมเลกุลของสารถูกดูดซับ (ตารางนาโนเมตรต่อ

โมเลกุล

N_A = เลขอาโวกาโด (Avogadro's number)

การหาค่า n_m สามารถใช้สมการต่างๆ เช่น สมการแลงเมียร์ (Langmuir equation) ซึ่งสมมุติว่าความร้อนของการดูดซับคงที่, สมการดีอาร์เค (Dubinin-Radushkevich-Kaganer, DRK) ซึ่งใช้ได้กับด่างัมมันต์ที่มีค่าพื้นที่ผิวไม่สูง และสมการบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ซึ่งเป็นสมการที่นิยมใช้มากที่สุด

สมการบีอีทีเป็นสมการเส้นตรงดังแสดงในสมการที่ 15 จะเห็นว่าเมื่อสร้างกราฟระหว่างแกนนราบคือ P/P_0 แกนตั้งฉากคือ $P/[W(P_0/P)]$ (รูปที่ 2.24) จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $(C-1)/W_m C$ และจุดตัดบนแกนตั้งฉากคือ $1/W_m C$ ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวได้

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots 15$$

โดย W = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับทั้งหมด

W_m = ปริมาณสารที่ถูกดูดซับชั้นเดียวและปกคลุมผิวทั้ง

หมดของสารดูดซับ

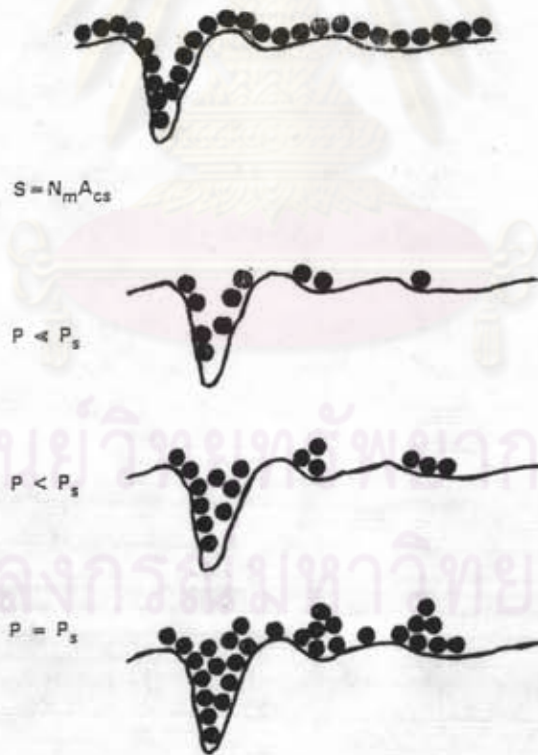
P/P_0 = ความดันสัมพัทธ์ที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ

C = ค่าคงที่ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับ

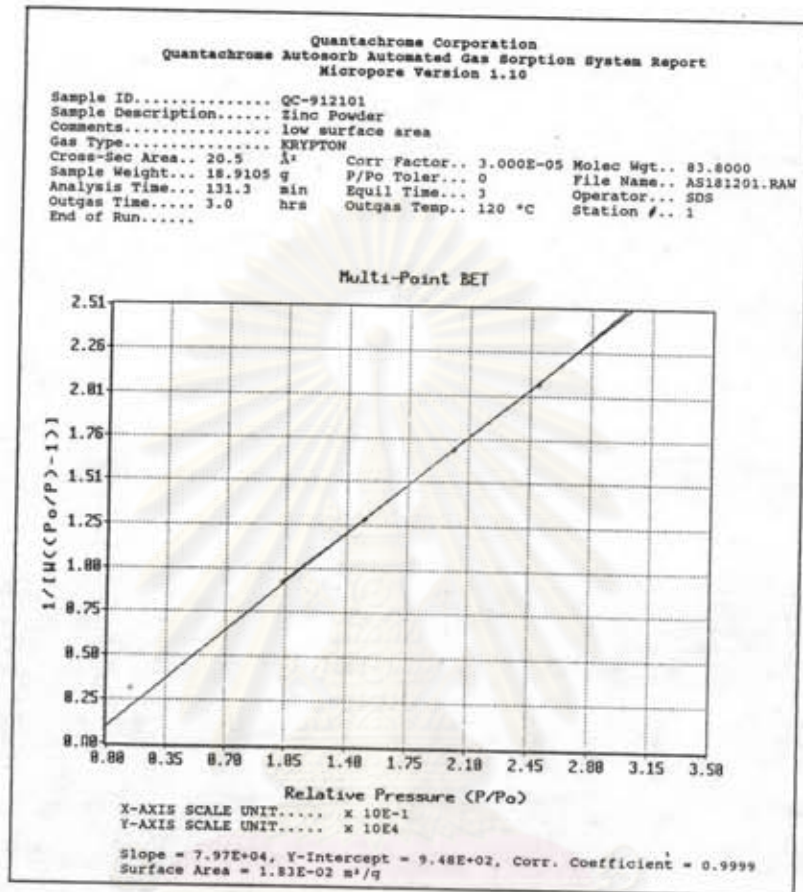
$$= \exp[(q_1 - q_L)/RT]$$

q_1 = ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับแบบชั้นเดียว

q_L = ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้น



รูปที่ 2.23 หลักการหาพื้นที่ผิว



รูปที่ 2.24 ลักษณะกราฟตามสมการบีอีที

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปัญหาในการหาพื้นที่ผิวคือ การพิจารณาจำแนกการดูดซับใด เกิดในรูพรุนขนาดเล็ก การดูดซับใดเกิดในรูพรุนขนาดกลาง ทั้งนี้เพราะโดยทั่วไปจะพบว่าถ่านกัมมันต์เกรดการค้ามีทั้งรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง วิธีที่ใช้คือ ทึพลอต(t-plot) ของ Halsey และ deBoer ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างแกนราบคือ ความหนาเฉลี่ยของโมเลกุลที่ดูดซับแบบหลายชั้น ซึ่งเกิดในรูพรุนขนาดกลาง(Statistical thickness,t) กับแกนตั้งฉากคือปริมาณของสารดูดซับดังรูปที่ 2.25 เส้นที่ 1 พบในพวกที่ไม่มีรูพรุน, เส้นที่ 2 พบในพวกรูพรุนขนาดกลาง, เส้นที่ 3 เป็นพวกรูพรุนขนาดเล็ก และเส้นที่ 4 เป็นพวกที่มีทั้งรูพรุน

ขนาดเล็กและขนาดกลาง สมการที่ใช้คำนวณค่า t มี 2 สมการ คือสมการของ Halsey และ deBoer ดังสมการที่ 15 และ 16 ซึ่งค่าที่ได้จะใกล้เคียงกัน

$$\text{Halsey; } t(^{\circ}\text{A}) = 3.54[5/[2.303\log(P_o/P)]]^{1/3} \dots 16$$

$$\text{deBoer; } t(^{\circ}\text{A}) = [13.99/\log(P_o/P)+0.034]^{1/2} \dots 17$$

เมื่อสร้างกราฟและหาความชันของเส้นตรงได้แล้ว สามารถคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวของรูรูขนาดกลาง (S_c) และพื้นที่ผิวของรูรูขนาดเล็ก (S_{HP}) ได้ดังนี้

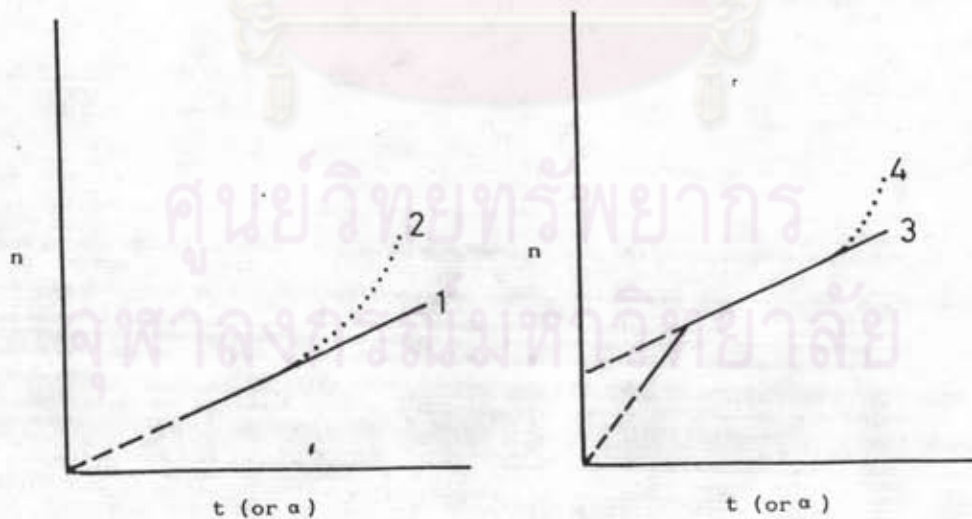
$$S_c = (\text{ความชัน}) 15.47 \dots 18$$

$$S_{HP} = S_{DET} - S_c \dots 19$$

โดย 15.47 = ค่าคงที่ของการเปลี่ยนปริมาตรของก๊าซเป็น

ปริมาตรของของเหลว

$$S_{DET} = \text{ค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด}$$



รูปที่ 2.25 กราฟที่

ที่มา: Rodriguez-Reinoso (1965)

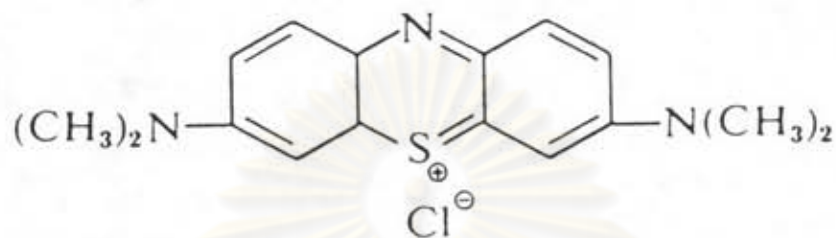
การเลือกจุด P/P₀ มีความสำคัญมาก พบว่าด่านกัมมันต์ที่มี รุปรุนขนาดเล็กควรเลือกค่า P/P₀ ต่ำๆ โดยทั่วไปมักใช้ P/P₀ น้อยกว่า 0.1 สำหรับด่านกัมมันต์ ที่มีรุปรุนขนาดกลางควรเลือกค่า P/P₀ ระหว่าง 0.1 ถึง 0.3 ทั้งนี้ค่าที่เลือกมาเพื่อใช้ในการคำนวณ ต้องมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่มีจุดตัดบนแกนตั้งฉากมากกว่าศูนย์ (รายละเอียด การวิเคราะห์หตุในภาคผนวก ง)

4.6.2 การหาปริมาณเก่าของด่านกัมมันต์ หมายถึงการหาปริมาณ สารอินทรีย์ที่ทนความร้อนได้สูง และปนเปื้อนอยู่ในด่านกัมมันต์ เก้าจะทำให้ความสามารถในการดูดซับของด่านลดลง เนื่องจากมีเก่าอุดตันอยู่ในรุปรุน ด่านกัมมันต์ที่มีค่าเก่าสูงจะมีราคาต่ำลง เพราะน้ำหนักของด่านกัมมันต์ที่ซื้อขายกันนั้นไม่ใช่น้ำหนักจริง แต่มีน้ำหนักของเก่าผสมอยู่ด้วย โดยทั่วไปด่านกัมมันต์มีค่าเก่าได้ไม่เกินร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ถ้ามีปริมาณเก่าสูงควรนำไปล้างเอาเก่าออกด้วยน้ำหรือสารละลายกรด ซึ่งจะช่วยให้สามารถดูดซับได้ดีขึ้น (บุญชัย ตระกูลมหัย และคณะ, 2534) (รายละเอียดการวิเคราะห์หตุในภาคผนวก ข)

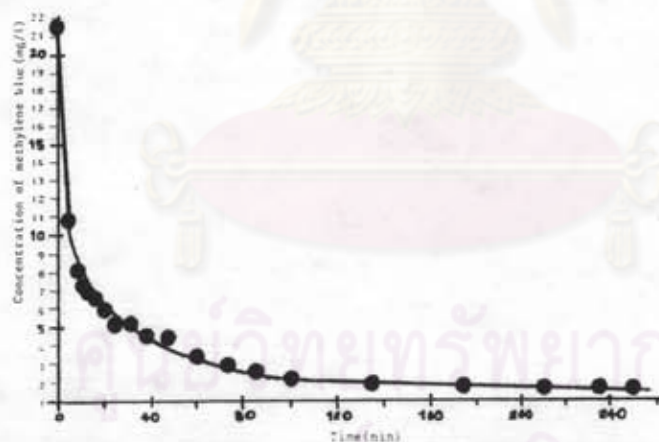
4.6.3 การหาความหนาแน่นเชิงปริมาตร หมายถึง การหาน้ำหนักของด่านกัมมันต์ต่อหน่วยปริมาตร ปริมาตรในที่นี้หมายถึง ปริมาตรของช่องว่างระหว่างอนุภาค และปริมาตรของรุปรุนของด่านกัมมันต์ ดังนั้นค่านี้จึงขึ้นกับขนาดและความพรุนของด่านกัมมันต์ โดยทั่วไปด่านกัมมันต์เกรดการค้ามีความหนาแน่นเชิงปริมาตรระหว่าง 0.3 ถึง 0.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในการวิเคราะห์ที่กำหนดให้ขนาดของอนุภาคคงที่ พบว่าด่านกัมมันต์ที่มีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรต่ำ จะมีปริมาณรุปรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (คือเป็นด่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดี) นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรยังขึ้นกับความชื้นของอนุภาคด้วย กล่าวคืออนุภาคที่มีความชื้นเพิ่มขึ้น จะมีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรลดลง (รายละเอียดการวิเคราะห์หตุในภาคผนวก ค)

4.6.4 การหาความสามารถในการดูดซับเมทธิลีนบลู เป็นการทดสอบสมบัติการดูดซับออกจากน้ำของด่านกัมมันต์ โดยใช้สารละลายสีน้ำเงินที่เกิดจากสารเมทธิลีนบลู (Methylene blue) ซึ่งเป็นสื่อนินทรีย์ประเภทต่างและมีประจุเป็นบวก (รูปที่ 2.26) เชื่อว่า

รูปที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 อังสตรอม (Hassler, 1974) จะเป็นบริเวณที่ใช้ในการดูดซับโมเลกุลของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด จากจลนพลศาสตร์ของการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 2.27) จะเห็นว่าเมื่อใช้ถ่านกัมมันต์ 0.025 กรัม ดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น



รูปที่ 2.26 โครงสร้างของเมทิลีนบลู
ที่มา: Graham (1955)



Kinetic data of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at 25°C.

รูปที่ 2.27 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับเมทิลีนบลู
ที่มา: Potgieter (1990)

25 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร จำนวนโมเลกุลของเมทิลลิเบนซิลในสารละลายจะลดลงเรื่อยๆจนเวลาประมาณ 175 นาที การดูดซับจึงจะอยู่ในสภาวะสมดุล ดังนั้นการวิเคราะห์ค่าเมทิลลิเบนซิล จึงต้องควบคุมเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ให้แน่นอนเพื่อให้การวิเคราะห์ได้ค่าที่น่าเชื่อถือ ทั้งนี้เพราะความสามารถในการดูดซับขึ้นกับปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล เมื่อมีการเปรียบเทียบค่าเมทิลลิเบนซิลจากวิธีตามมาตรฐานการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน ค่าที่ได้ อาจเปรียบเทียบกันไม่ได้ก็ได้ เนื่องจากกำหนดสภาวะการวิเคราะห์แตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้การทดสอบตามมาตรฐานการวิเคราะห์ของประเทศญี่ปุ่น (Japanese Industrial Standard, JIS) เพราะนอกจากจะเป็นประเทศที่มีการผลิตถ่านกัมมันต์เพื่อนำน้ำให้บริสุทธิ์เป็นจำนวนมากแล้ว ยังส่งถ่านกัมมันต์เข้ามาขายในประเทศไทยสูงที่สุดด้วย (รายละเอียดการวิเคราะห์ดูในภาคผนวก จ) โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้ามีค่าเมทิลลิเบนซิล 200 ถึง 350 มิลลิกรัมต่อกรัม

4.6.5 การหาความสามารถในการดูดซับไอโอดีน เป็นการทดสอบสมบัติการดูดซับสารพิษออกจากน้ำของถ่านกัมมันต์ โดยใช้ไอโอดีนเป็นสารที่ถูกดูดซับ เนื่องจากเป็นสารพิษที่มีความสามารถในการกักร่อนสูง โดยเฉพาะเมื่ออยู่ในสภาพที่เป็นก๊าซ เชื่อว่า รุนรุนที่ใช้ในการดูดซับไอโอดีนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 อังสตรอม (Hassler, 1974) สำหรับการวิเคราะห์ในการวิจัยนี้ได้เลือกใช้ ASTM (American Associate Testing Method) แทนที่จะใช้วิธีของ JIS เพราะ ASTM ได้กำหนดให้ความเข้มข้นของไอโอดีนที่สภาวะสมดุลเท่ากับ 0.02 นอร์มัล ซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยการแปรน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดีควรใช้น้ำหนักในการวิเคราะห์ต่ำ ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำให้ความเข้มข้นของไอโอดีนที่สภาวะสมดุลเท่ากับ 0.02 นอร์มัลได้พอดี จึงต้องทำการวิเคราะห์โดยใช้น้ำหนัก 3 ค่า เพื่อให้มีความเข้มข้นของไอโอดีนที่สภาวะสมดุลมากกว่า, ใกล้เคียง และน้อยกว่า 0.02 นอร์มัล แล้วใช้วิธีเฉลี่ยแบบลอการิทึม ทำให้ค่าที่ได้มีความถูกต้องยิ่งขึ้น ส่วนวิธีวิเคราะห์ตาม JIS นั้นเชื่อถือได้น้อย เพราะไม่มีการล้างแก้วที่มีอยู่ในถ่านกัมมันต์ออกไปก่อน รวมทั้งกำหนดน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้วิเคราะห์คงที่ ดังนั้นหากความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์แตกต่างกันมาก ความเข้มข้นของไอโอดีนที่สมดุลจะแตกต่างกัน มีผลให้ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลแตกต่างกันด้วย ในมาตรฐานการ

วิเคราะห์ของ AWWA (American Water Works Association) เคยใช้ตารางเพื่อแก้ความผิดพลาดที่เกิดจากความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลายไอโอดีนแตกต่างกัน แต่ในปัจจุบันก็ใช้วิธีเดียวกับมาตรฐานการวิเคราะห์ของ ASTM (รายละเอียดการวิเคราะห์ดูในภาคผนวก ฉ) โดยทั่วไปด้านกัมมันต์เกรตการค้ำมีค่าไอโอดีนมากกว่า 800 มิลลิกรัมต่อกรัม

สำหรับคุณสมบัติของด้านกัมมันต์เกรตการค้ำ แสดงในภาคผนวกที่ ช

4.7 การแพร่ในรูพรุน

สำหรับการแพร่ในรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ ใช้สมการต่อไปนี้

$$J = -D_p(dP/dx)$$

โดย J คือฟลักซ์ของการแพร่, D_p คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ในรูพรุนที่ใช้ในการดูดซับ (Effective pore diffusion coefficient) ซึ่งเป็นสัดส่วนกับสัมประสิทธิ์การแพร่ทั้งหมด (D_v) คือ

$$D_p = nD_v$$

n เรียกว่าค่าความสามารถในการแพร่ (Diffusibility) ค่า n ขึ้นกับค่าการนำไฟฟ้า (k) และสัดส่วนของช่องว่าง (e) คือ

$$n = e/k^2$$

ตารางที่ 2.4 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าเทอทาวซิตี ของสารดูดซับต่างๆ

ที่มา: Suzuki (1990)

Comparison of the Effective Diffusivities of K_2 in N_2 and Obtained Tortuosity Factor (20°C).

Sample	Macropore	Micropore	$D_{e,exp}$	k^*
Activated carbon	(-)	(-)	(cm^2/s)	(-)
HGR-513	0.29	0.33	10.5×10^{-3}	3.9
HGR-588	0.31	0.32	11.9	3.9
2GS	0.17	0.43	5.2	4.4
3GS	0.20	0.44	6.6	4.0
4GS	0.17	0.49	5.3	4.2
Silica gel D-4	-	0.69	1.01	5.9
Zeolite				
13X (1/8")	0.32	0.28	9.2	3.6
5A (1/8")	0.32	0.24	12.2	3.3

*For bidispersed particles, porosity of macropore was used for deriving tortuosity. Source: Kawazoe *et al.* (1966) (Reproduced with permission by Kawazoe, K. and Sugiyama, I., *Kagaku Kogyou*, 30, 1010 (1966)).

k^2 คือค่าเทอหาวิตตี (Tortuosity) ถ้ามีค่าสูงแสดงว่าการแพร่ในรูพรุนน้อย หรือกล่าวได้ว่าความพรุนมีค่าลดลง โดยทั่วไปมีค่าเท่ากับ 3 เมื่อรูพรุนมีทิศทางที่ไม่เป็นระเบียบ แต่โดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ระหว่าง 2 ถึง 6 ดังแสดงในตารางที่ 2.4

การหาลัมประสิทธิ์การแพร่ของสารถูกดูดซับที่เป็นก๊าซ อาจใช้สมการของ Chapman-Enskog ซึ่งใช้ทั่วไปสำหรับสารผสมที่มี 2 องค์ประกอบ ดังนี้

$$D_m = \frac{0.00158 T^{3/2} (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega(\varepsilon/kT)} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

M_1 และ M_2 คือ น้ำหนักโมเลกุล, P คือ ความดันรวม (บรรยากาศ), $\sigma_{12} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{2}$ คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของการชน (อังสตรอม), Ω คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นกับ $\frac{\varepsilon_1}{kT}$, ε คือ ค่าคงที่ของแรงแบบเลียว-นาร์ด-โจนส์ และ k คือ ค่าคงที่โบลต์มาน

สำหรับการดูดซับที่ความดันต่ำ หรือรูพรุนไม่ใหญ่มาก ระยะเฉลี่ยของโมเลกุลก๊าซ จะเล็กกว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ($2Rp$) จะหาลัมประสิทธิ์การแพร่ได้จาก

$$Dk = 9700Rp (T/M)^{0.5} \quad \text{ซม.}^2/\text{วินาที}$$

สำหรับการแพร่ในรูพรุนขนาดเล็ก จะมีผลของสนามศักย์ภาพของอะตอมเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นการแพร่จะมีลักษณะค่อนข้างเฉพาะที่ขึ้นกับชนิดของสารดูดซับ รวมทั้งเกี่ยวข้องกับพลังงานกระตุ้นซึ่งมีค่าสูงมาก ตัวอย่างของลัมประสิทธิ์การแพร่ในรูพรุนขนาดเล็ก แสดงในรูปที่ 2.28 ซึ่งความชันใช้หาพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.5 จากข้อมูลที่ได้ จะหาลัมประสิทธิ์การแพร่ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$D_c = (D_{c0}) \exp(-E_a/RT)$$

ฟลักซ์ของการแพร่หาได้จาก

$$J = -Bq(d\mu/dx)$$

โดย B คือ ค่าโมบิลิตี (Mobility), μ คือ ศักย์ภาพเคมี (Chemical potential)

ถ้า $\mu = \mu' + RT \ln a = \mu'' + RT \ln P$ จะหาฟลักซ์จาก

$$J = -BRTq(d(\ln P)/d(\ln q))$$

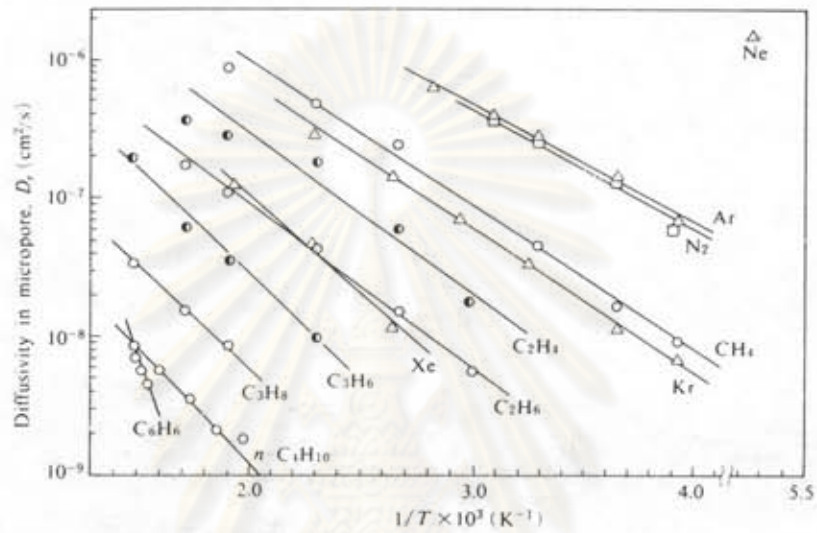
เปรียบเทียบกับกฎของฟิคซ์ (Fick's law) คือ

$$D_c(q) = D_o(d(\ln p)/d(\ln q))$$

จะเห็นว่า D_o ก็คือ BRT และถ้า $d(\ln p)/d(\ln q) = 1$ จะได้

$$D_c = D_o$$

โดยทั่วไป $d(\ln p)/d(\ln q)$ เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น



Arrhenius' plot of diffusivities in micropore.

รูปที่ 2.28 สัมประสิทธิ์การดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก

ที่มา: Suzuki (1990)

ตารางที่ 2.5 พลังงานกระตุ้นที่ได้จากการคำนวณ

ที่มา: Suzuki (1990)

Gas	Q_M [kcal/mol]	$(K^2/T)_{1/T=0}$ [cm ² /g·K]	E_a [kcal/mol]	D_{c0} [cm ² /s]
CH ₄	5.7	1.1×10^{-5}	4.8	1.3×10^{-4}
C ₂ H ₄	8.5	3.9×10^{-6}	5.3	6.4×10^{-5}
C ₂ H ₆	9.0	3.0×10^{-6}	5.5	2.3×10^{-5}
C ₃ H ₈	11.4	1.6×10^{-6}	7.0	3.4×10^{-5}
C ₃ H ₆	11.7	1.2×10^{-6}	7.0	6.8×10^{-6}
n-C ₄ H ₁₀	13.9	7.1×10^{-7}	7.8	3.0×10^{-6}
C ₆ H ₆	21.8	1.3×10^{-8}	21.4	8.4×10^{-7}
Ne	1.1	1.1×10^{-4}	—	—
Ar	4.0	3.0×10^{-5}	3.9	1.7×10^{-4}
Kr	5.6	1.5×10^{-5}	4.8	8.4×10^{-5}
Xe	7.8	8.3×10^{-6}	6.5	7.2×10^{-5}
N ₂	4.5	1.3×10^{-5}	3.9	1.5×10^{-4}
He				

เทคนิคฟลูอิดเซชัน(Fluidization)

1. การเกิดและชนิดของฟลูอิดเซชัน

ฟลูอิดเซชัน หมายถึงกระบวนการที่ของแข็งสัมผัสกับของไหลแล้วคุณสมบัติบางอย่างคล้ายของไหล โดยทำให้ลอยอยู่ในตัวกลางที่เป็นของไหล ฟลูอิดเซชันมี 2 ประเภทคือ

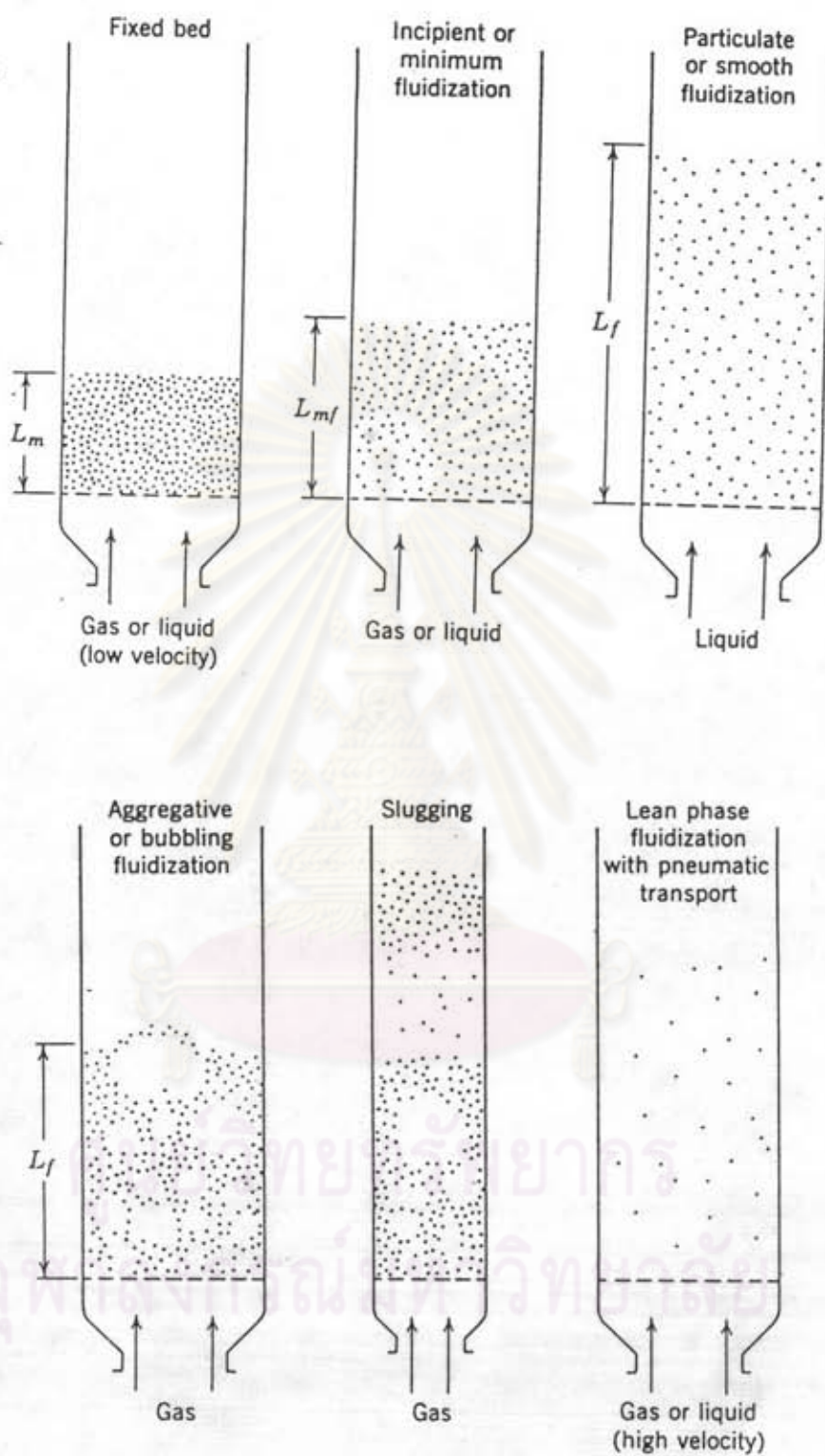
- การฟลูอิดไรซ์ด้วยก๊าซ(Gas Fluidization)
- การฟลูอิดไรซ์ด้วยของเหลว(Liquid Fluidization)

พิจารณาเบดซึ่งมีกลุ่มอนุภาคหนึ่งบรรจุอยู่(รูปที่2.29)และผ่านตัวกลางเข้าเบตทางด้านล่างด้วยความเร็วต่ำๆ กลุ่มอนุภาคจะไม่เคลื่อนไหว เรียกว่าสภาวะเบตนิ่ง(Fixed Bed) เมื่อความเร็วของตัวกลางเพิ่มขึ้นจนกระทั่งอนุภาคเริ่มเคลื่อนไหว แสดงว่าอนุภาคกำลังเข้าสู่สภาวะฟลูอิดเซชัน เรียกว่าสภาวะการฟลูอิดไรซ์ต่ำสุด(Minimum Fluidization) และความเร็วของตัวกลางที่สภาวะนี้เรียกว่า ความเร็วต่ำสุดการฟลูอิดไรซ์(Minimum Fluidization velocity, U_{mf}) ถ้ายังคงเพิ่มความเร็วของตัวกลางขึ้นเรื่อยๆ จะพบว่าสำหรับตัวกลางที่เป็นของเหลวจะทำให้อนุภาคลอยตัวเบตอย่างสม่ำเสมอ เรียกว่าสภาวะการฟลูอิดไรซ์แบบราบเรียบ (Smooth fluidization) แต่สำหรับอนุภาคในตัวกลางที่เป็นก๊าซจะกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ โดยมีช่องว่างคล้ายฟองอากาศในเบต จึงเรียกว่า สภาวะการฟลูอิดไรซ์แบบฟอง(Bubbling fluidization) และถ้าฟองอากาศมีขนาดใหญ่เท่าเส้นผ่านศูนย์กลางของเบตจะทำให้กลุ่มอนุภาคแยกออกเป็นชั้นเรียกว่า สภาวะการฟลูอิดไรซ์แบบสลัดจ์(Slugging fluidization)

2. ปัจจัยที่มีผลต่อการฟลูอิดไรซ์ในก๊าซ

2.1 อัตราส่วนของช่องว่างภายในกลุ่มอนุภาคต่อปริมาตรทั้งหมดของเบต(e)

ช่องว่างมากก๊าซจะไหลผ่านได้สะดวก จึงต้องใช้ความเร็วของตัวกลางสูงเพื่อให้เกิดการฟลูอิดไรซ์ ซึ่งจะทำให้สูญเสียความร้อน



รูปที่ 2.29 สภาวะต่างๆของฟลูอิดเซชัน

ที่มา:Kunii(1969)

2.2 แฟคเตอร์รูปร่าง (Shape factor, ϕ) เป็นตัวแปรที่พบมากในการศึกษาการถ่ายเทมวลและความร้อนจากระบบไปยังของแข็ง ซึ่งมักมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน หาได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\phi = \frac{\text{พื้นที่ผิวของอนุภาคที่สมมติว่าเป็นทรงกลม}}{\text{พื้นที่ผิวจริงของอนุภาค}}$$

2.3 ความเร็วต่ำสุดของการฟลูอิด์ (U_{mc})

หมายถึงความเร็วต่ำสุดที่ทำให้กลุ่มของแข็งเริ่มขยับตัว ของแข็งที่มีค่า U_{mc} ต่ำ จะทำให้เกิดการฟลูอิด์ได้ง่าย ค่า U_{mc} สามารถหาจากการทดลองหรือได้จากการคำนวณ ดังจะได้อีกกล่าวต่อไป

2.4 ความสูงทั้งหมดของเบด

ถ้าใช้ความเร็วของตัวกลางสูงกว่าความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิด์ กลุ่มอนุภาคของแข็งจะขยายตัว ทำให้ช่องว่างระหว่างของแข็งเพิ่มขึ้น ถ้าพื้นที่หน้าตัดของเบดคงที่ ช่องว่างภายในเบดจะขึ้นกับความสูงของเบด ดังนี้

$$L_s = \frac{Wm}{A(1-e_o)\rho_m} = \text{ความสูงก่อนการฟลูอิด์}$$

$$L_f = \frac{L_a + (Uf^2 - Ut^2)}{2g} = \text{ความสูงขณะเกิดการฟลูอิด์}$$

2.5 ความดันลดในฟลูอิด์เบด

เมื่อกลุ่มของแข็งเข้าสู่สภาวะฟลูอิด์ขึ้น ความดันลดของเบดจะสมดุลกับแรงโน้มถ่วงของเม็ดของแข็งลบด้วยแรงลอยตัวของตัวกลาง สุดท้ายจะได้สมการที่ใช้คำนวณค่าความดันลดดังนี้

$$-(\Delta P/L) = (g/g_o)(1-e)(\rho_o - \rho)$$

โดย ΔP คือความดันลดของเบด, L คือความสูงของเบด, g คือค่าคงที่แรงโน้มถ่วง, e คือสัดส่วนช่องว่างในเบด, ρ_o คือความหนาแน่นของของแข็ง, ρ คือความหนาแน่นของตัวกลาง

3. การหาความเร็วต่ำสุดของการฟลูอิด

สามารถหาความเร็วต่ำสุดของการฟลูอิดจากการทดลองหรือจากการคำนวณด้วยสมการ วิธีที่สะดวกและเป็นที่ยอมรับ คือจากการทดลอง เนื่องจากการคำนวณจากสมการจะต้องทราบสมบัติต่างๆของระบบก่อน ซึ่งสมบัติบางอย่างอาจไม่สามารถหาค่าที่ถูกต้องได้ ต้องใช้การประมาณค่าเช่น แฟกเตอร์รูปร่าง ฯลฯ หรือหาได้ลำบากเช่น ความหนาแน่นจริงของเม็ดอนุภาค รวมทั้งสมการก็ได้จากการทดลองของระบบแต่ละระบบ ยังไม่มีสมการที่สามารถใช้ได้กับระบบทั่วไป รายละเอียดของการหาความเร็วต่ำสุดของการฟลูอิดมีดังนี้

3.1 จากการทดลอง เป็นการหาความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิดที่ได้ค่าที่ถูกต้องที่สุดสำหรับระบบที่ทำการศึกษา การหาค่า U_{mc} สามารถทำได้ด้วยเครื่องมือ ดังแสดงในรูปที่ 2.30 โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- ผ่านก๊าซเข้าเบดที่บรรจุอนุภาคด้วยอัตราการไหลที่ทราบค่า

$$V(\text{m/sec}) = Q/A$$

โดย Q = อัตราการไหล, ลูกบาศก์เมตรต่อวินาที

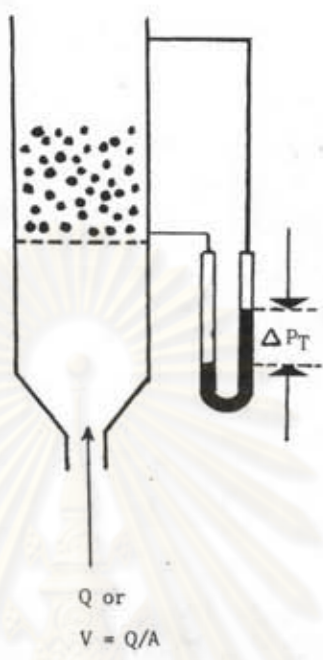
A = พื้นที่หน้าตัดของเบด, ตารางเมตร

- วัดความดันลดทั้งหมดที่มานิเตอร์ (ΔP_T)
- คำนวณความดันลดของการไหลผ่านกลุ่มอนุภาค (ΔP_B) จาก

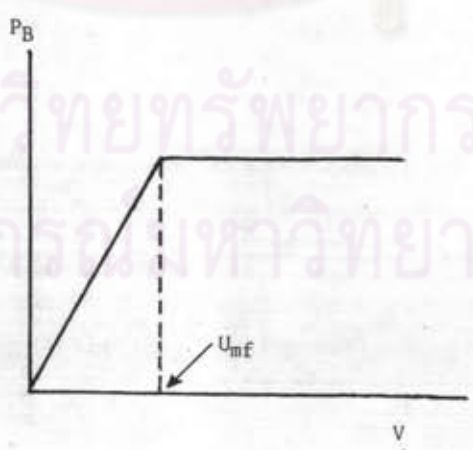
$$\Delta P_B = \Delta P_T - \Delta P_C$$

โดย ΔP_C = ความดันลดเมื่อไม่มีอนุภาค

- สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแกนราบคือ ความเร็ว (V) แกนตั้งฉาก คือ ความดันลดของเบด (ΔP_B) ดังแสดงในรูปที่ 2.31
- ความเร็วต่ำสุดของการฟลูอิด หาจากความเร็วที่ความดันลดของเบดเริ่มคงที่



รูป 2.30 เครื่องมือหาความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิด์



รูปที่ 2.31 กราฟหาความเร็วต่ำสุดของการเกิดฟลูอิด์

3.2 จากการคำนวณ สมการที่ใช้ในการคำนวณมีหลายสมการ การเลือกใช้สมการใดขึ้นอยู่กับค่าที่ได้ถูกต้องหรือไม่ ซึ่งเป็นการยากที่จะบอกได้ว่าควรใช้สมการใดในการคำนวณ ดังนั้นเมื่อได้คำนวณค่า U_{mf} แล้ว ควรทำการทดลองเพื่อหาค่าที่ถูกต้องด้วยตัวอย่างของสมการการหาค่า U_{mf} ทั่วไปคือ

$$\frac{(\Delta P)(g)}{L} = 150(1-e)^2 * \frac{\mu U_{mf}^2}{e^3 (\phi D_p)^2} + 1.75(1-e) * \frac{\rho_s U_{mf}^2}{e^3 \phi D_p}$$

สมการเฉพาะสำหรับการหาความเร็วต่ำสุดของการฟลูอิด

$$\text{Re} < 5$$

$$U_{mf} = \frac{668 D_p^{1.82} [\rho_s (\rho_p - \rho_s)]^{0.04}}{\mu^{0.88}} \quad (\text{Leva, 1956})$$

$$D_p < 0.1 \text{ มิลลิเมตร}$$

$$U_{mf} = \frac{(\rho_p - \rho_s)^{0.034} (g^{0.034}) (D_p^{1.8})}{1111 (\mu^{0.87}) (\rho_s^{0.066})} \quad (\text{Geldart, 1981})$$

$$D_p > 0.1 \text{ มิลลิเมตร}$$

$$U_{mf} = \frac{\mu [(1135.7 + 0.0408 \text{Ar})^{0.5} - 33.7]}{\rho_s d_v} \quad (\text{Wen and Yu, 1966})$$

$$\text{Re} < 20 \text{ or } D_p < 0.5 \text{ มิลลิเมตร}$$

$$U_{mf}^2 = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_s) g}{1650 \mu} \quad (\text{Wen and Yu, 1960})$$

$$\text{Re} > 1000 \text{ or } D_p \geq 2 \text{ มิลลิเมตร}$$

$$U_{mf}^2 = \frac{D_p (\rho_p - \rho_s) g}{24.7 \rho_s} \quad (\text{Wen and Yu, 1960})$$

$$U_{mf} = \frac{0.00125 D_p^2 (\rho_p - \rho_s)^{0.0} (\rho_s^{1.1}) (g)}{\mu} \quad (\text{Miller \& Logwinuk, 1951})$$

ΔP = ความดันลดที่เกิดจากกลุ่มอนุภาค

L = ความสูงของกลุ่มอนุภาค

g = ความเร่งโน้มถ่วงของโลก

e = อัตราส่วนของช่องว่างภายในกลุ่มอนุภาคต่อที่ว่างในเบด (Void fraction)

μ = ความหนืดของของไหล

D_p = เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค

ρ_s = ความหนาแน่นของของไหล

ρ_p = ความหนาแน่นของของแข็ง

d_v = เส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมที่มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรจริงของอนุภาค

Ar = Archimedes Number

$$= \frac{(\rho_s)(d_v^3)(\rho_p - \rho_s)(g)}{\mu^2}$$

4. การใช้ฟลูอิดเซชันในอุตสาหกรรม

จุดเด่นของเทคนิคฟลูอิดเซชันที่สำคัญคือ สามารถที่จะทำงานต่อเนื่องได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวมทั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็มีคุณภาพสม่ำเสมอ เพราะผิวของอนุภาคทุกส่วนมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้เท่ากัน สามารถเปรียบเทียบเทคนิคต่างๆที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้ดังตารางที่ 2.6 จึงนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง ตัวอย่างอุตสาหกรรมประเภทต่างๆที่ประยุกต์เทคนิคฟลูอิดเซชันในกระบวนการผลิตแสดงในตารางที่ 2.7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบเทคนิคต่างๆที่ใช้ในปฏิริยาระหว่างก๊าซกับของแข็ง
ที่มา: แปลจาก Kunni (1969)

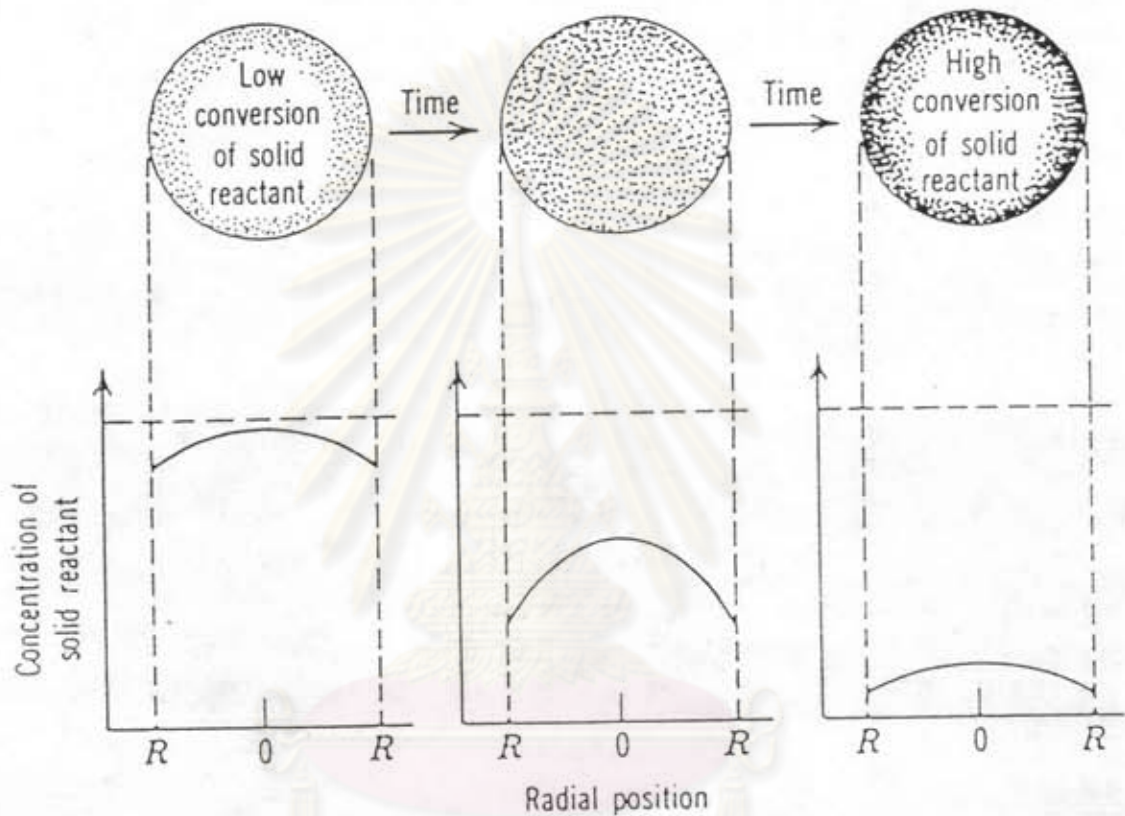
	ลักษณะทั่วไป	การกระจายอนุกรมในเบด
Fixed Bed	<ul style="list-style-type: none"> - ทำงานแบบต่อเนื่องไม่ได้ - ขนาดของผลิตภัณฑ์ไม่สม่ำเสมอ 	<ul style="list-style-type: none"> - อนุกรมแตกต่างกันมาก - ไม่สามารถควบคุมอนุกรมได้
Moving Bed	<ul style="list-style-type: none"> - สารป้อนต้องมีขนาดใกล้เคียงกันและไม่เล็กจนเกินไป - เป็นระบบที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้ 	<ul style="list-style-type: none"> - สามารถควบคุมได้ง่ายด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราการไหลหรือการหมุนเวียนของอนุภาคขนาดใหญ่ที่เหมาะสม
Fluidized Bed	<ul style="list-style-type: none"> - สารป้อนจะมีขนาดเท่าไรก็ได้ - เป็นระบบที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้ - ขนาดของผลิตภัณฑ์สม่ำเสมอ 	<ul style="list-style-type: none"> - อนุกรมคงที่และสม่ำเสมอ โดยการทดแทนกันระหว่างวัตถุดิบที่ป้อนเข้ากับผลิตภัณฑ์ที่ไหลออก
Cocurrent Pnematic Transport	<ul style="list-style-type: none"> - เหมาะสำหรับปฏิริยาที่เกิดขึ้นเร็ว 	<ul style="list-style-type: none"> - อนุกรมจะเปลี่ยนแปลงตามการไหลของอนุภาค ซึ่งแก้ไขให้อนุกรมเปลี่ยนแปลงน้อยลงได้ด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราการไหลของอนุภาค

ตารางที่ 2.7 การประยุกต์เทคนิคฟลูอิดเซชันในอุตสาหกรรม
ที่มา: แปลจาก Kunni (1969)

ประเภท	กลไก	อุตสาหกรรม
อุตสาหกรรม	การถ่ายเทมวลหรือความร้อน ระหว่างก๊าซ-อนุภาค	การอบแห้ง
		การดูดซับก๊าซ
		การแช่แข็งอาหาร
	การถ่ายเทมวลหรือความร้อน ระหว่างอนุภาค-อนุภาค หรือ อนุภาค-ผิว	การเคลือบผิวด้วยพลาสติก
		การเคลือบเม็ดยา
		การกรองฝุ่น
	การถ่ายเทมวลหรือความร้อน ระหว่างเบด-ผิวอนุภาค	เครื่องให้ความร้อนในงาน
		เส้นใย, ยางหรือกระจก
		อ่างให้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่
	เคมี	ปฏิกิริยาก๊าซ-ก๊าซที่ใช้ของแข็ง เป็นตัวเร่ง
Oil Reforming		
การผลิต Acrylonitrile, Phthalic anhydride, Polyethylene		
ปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็ง	Coal Combustion	
	Coal Gasification	
	การผลิตถ่านกัมมันต์	
	การผลิต UF_6, AlF_3	
	การผลิต UO_2, UO_3	

5. การถ่ายเทมวลในก๊าซฟลูอิดซ์เบด

โมเดลที่ใช้อธิบายการผลิตด่างมันด์สามารถใช้โมเดลของการเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง (Continuous-reaction model) ดังแสดงในรูปที่ 2.32



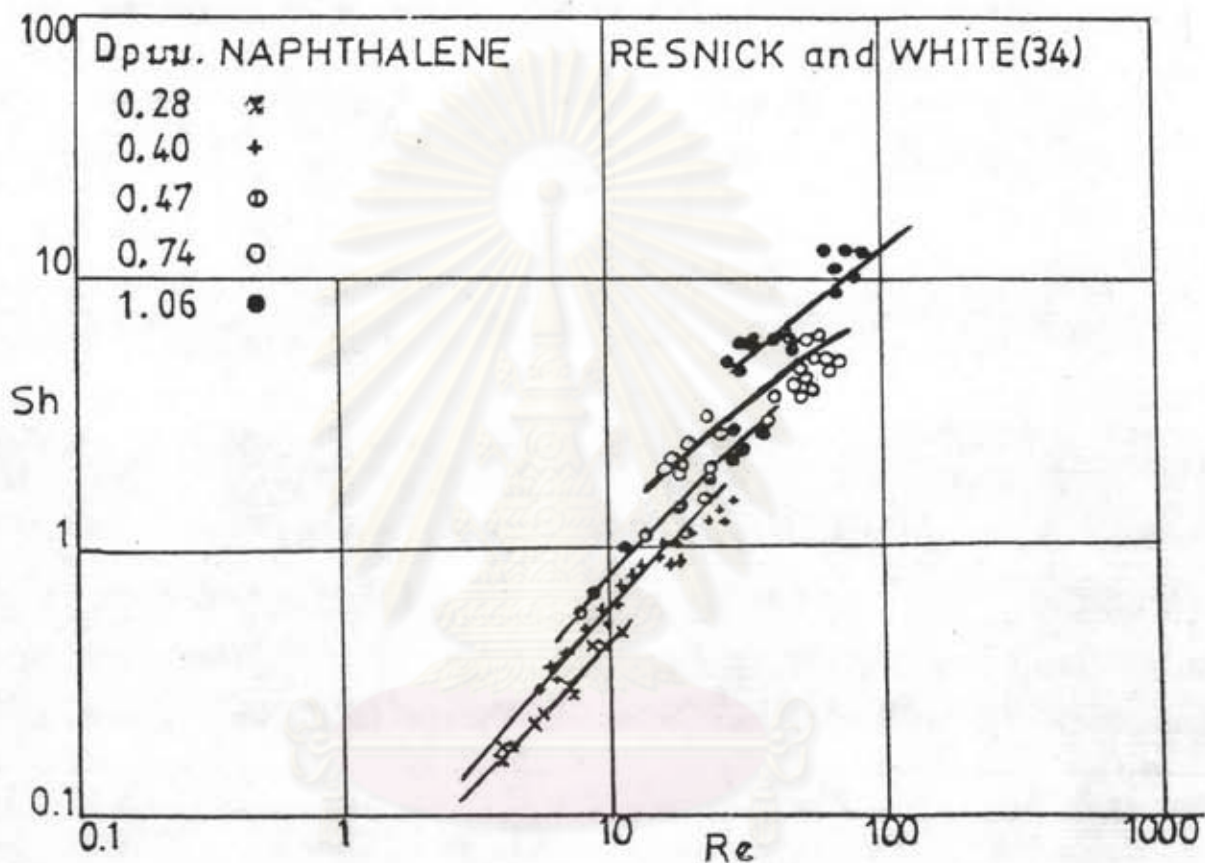
รูปที่ 2.32 โมเดลการเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง
ที่มา: Kunii (1969)

กรณีที่ก๊าซถูกดูดซับด้วยเม็ดของแข็ง สามารถเขียนสมการที่ใช้ในการอธิบายการถ่ายเทมวลได้ดังนี้

$$N_A = kaV(P - P_s)$$

โดย N_A คือปริมาณของสาร A ที่เกิดการถ่ายเท, k คือสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล, a คือพื้นที่จำเพาะของอนุภาคที่เกิดการสัมผัส, V คือปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์, P คือสัดส่วนความดันไอของสารที่ถูกดูดซับ, P_s คือสัดส่วนความดันไอของสารที่ถูกดูดซับที่ผิวของเม็ดของแข็ง จากการ

ทดลองวัดอัตราการระเหิดของเนเปทาลินในก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลมีแนวโน้มคงที่เมื่อความเร็วของตัวกลางเพิ่มขึ้น และพบว่าของแข็ง ที่มีขนาดใหญ่จะมีสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลมากกว่าของแข็งขนาดเล็ก ดังแสดงในรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.33 ผลการทดลองของ Resnick และ White

ที่มา: สมศักดิ์ ดำรงเลิศ (2528)

สำหรับการถ่ายเทมวลในการทดลองที่ใช้เนเปทาลินเคลือบบนเม็ดของแข็งต่างๆ เช่น ลูกแก้ว หรือลูกปิงปองที่มัดด้วยตะกั่ว ได้รับความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆดังนี้

Re < 30

$$J_D = 5.7 \text{Re}(1-e)^{0.78}$$

$$\text{หรือ } S_h = \frac{3.7}{(1-e)^{0.78}} \text{Re}^{0.22} \text{Sc}^{1/3}$$

Re > 30

$$J_D = 1.77 \text{Re}(1-e)^{-0.44}$$

$$\text{หรือ } S_h = \frac{3.7}{(1-e)^{0.44}} \text{Re}^{0.56} \text{Sc}^{1/3}$$

โดย J_D คือแฟกเตอร์การถ่ายเทมวล, Re คือ เลขเรย์โนลด์ (Reynold number), e คือ สัดส่วนของช่องว่างในเบด (Void fraction), S_h คือ เลขเชอร์วูด (Sherwood number) และ Sc คือ เลขชมิทท์ (Schmidt number)

สำหรับการทดลองเกี่ยวกับการถ่ายเทมวลของระบบต่างๆสรุปในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ค่าคงที่จากการทดลองการถ่ายเทมวลของระบบต่างๆ

ที่มา: สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ (2528)

ชื่อนักวิทยาศาสตร์	ปีที่ทำการทดลอง	ระบบ	Sc	Re _p	e
RESNICK and WHITE ⁽³²⁾	1949	การระเหยของ naphthalene	1.470 - 4.02	0.62 - 121	0.39 - 0.42
HSU and MOLSAD ⁽³⁵⁾	1955	การดูดซึมของ CCl ₄ บนถ่านกัมมันต์	2.13	3 - 14	0.7 - 0.86
RICCETTI and THODOS ⁽³⁶⁾	1961	การระเหยของ B-dichlorobenzene การระเหยของน้ำและ Nitrobenzene จากอะลูมิเนียม	0.6 - 2.24	72 - 1220	0.58 - 0.81
RICHARDSON and SZEKELY ⁽³⁷⁾	1961	การดูดซึม CCl ₄ , น้ำมันถ่านกัมมันต์ ถ่านหิน ซิลิกาเจล	-	0.1 - 250	2
RICHARDSON and BACKHTER ⁽³⁷⁾	1958	การดูดซึมของ iso-octane, Toluene บนอะลูมิเนียม	-	0.032 - 0.23	-

สามารถรวบรวมข้อสรุปเกี่ยวกับตัวแปรที่ได้จากการทดลองเกี่ยวกับการถ่ายเทมวล
ได้ดังนี้

- คุณสมบัติทางกายภาพต่างๆของอนุภาคของแข็งและตัวกลาง แสดงในรูปของเลข
กาลิเลโอ(Glileo number, Ga) และค่าความถ่วงจำเพาะ(Mass volumique number,
Mv) เช่น การศึกษาการละลายของเม็ดกรวดเบนโซอิกในน้ำ พบว่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล
แปรผันโดยตรงกับ $Ga^{0.305}$ และ $Mv^{0.412}$

- อุณหภูมิของของตัวกลาง แสดงในรูปของเลขชมิคท์ ในหลายๆระบบที่ทำการทดลอง
พบว่า สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลจะขึ้นกับ $Sc^{0.44}$

- สัดส่วนช่องว่าง ช่องว่างในเบดจะมีผลต่อการถ่ายเทมวลอย่างยิ่ง เมื่อรวบรวม
ผลของช่องว่างในเบดต่อตัวแปรต่างๆที่เกี่ยวกับการถ่ายเทมวล สามารถสรุปได้ดังนี้

ในเบดหนาแน่น ($e < 0.815$)

$$Sh = a_e Re^{0.11} Ga^{0.305} Mv^{0.303} Sc^{0.44}$$

ในเบดหนาแน่น ($e > 0.815$)

$$Sh = a_g Re^{-0.076} Ga^{0.412} Mv^{0.303} Sc^{0.44}$$

6. การถ่ายเทความร้อนในก๊าซฟลูอิดซ์เบด

ในกรณีที่มีการถ่ายเทความร้อนอยู่ในสภาวะสมดุล(Steady state) และไม่
พิจารณาความร้อนสูญเสียที่ผนังของเครื่องปฏิกรณ์ สมดุลพลังงานของก๊าซคือ

$$(\text{ความร้อนของก๊าซที่เข้า}) - (\text{ความร้อนของก๊าซที่ออก}) = (\text{ความร้อนที่ถ่ายเทให้เบด})$$

$$\text{หรือ} \quad -(Cpg)(Go)(dTg/dl) = (hp)(a)(Tg-Ts)$$

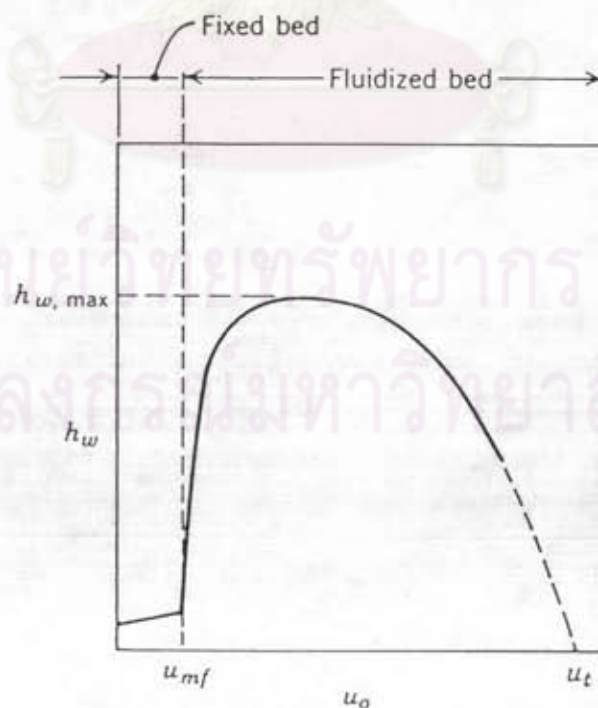
$$\text{หรือ} \quad \ln[(Tg-Ts)/(Tg,in-Ts)] = (-hpa/GoCpg)l$$

โดย Tg คืออุณหภูมิของก๊าซที่ออก, Ts คืออุณหภูมิของของแข็งที่เข้า, Tg,in คืออุณหภูมิของ
ก๊าซที่เข้า, hp คือสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน, a คือพื้นที่ผิว, Go คือความเร็วซูเปอร์
ฟิเชียล(Superficial mass velocity), Cpg คือความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซ, l
คือความยาวของเบด

ปัจจัยที่มีผลต่อการถ่ายเทความร้อนในก๊าซพลูอิโดซ์เบด ได้แก่

- คุณสมบัติของก๊าซ ได้แก่ ความหนาแน่น(ρ_g), ความหนืด(μ), ความร้อนจำเพาะ(C_{pg}), การนำความร้อน(k_g)
- คุณสมบัติของของแข็ง ได้แก่ เส้นผ่านศูนย์กลาง(d_p), ความหนาแน่น(ρ_s), ความกลม(ϕ_s), ความร้อนจำเพาะ(C_{ps})
- สภาพที่จุดต่ำสุดของการพลูอิโดเซชัน ได้แก่ ความเร็วซูเปอร์ฟิเชียล(U_{mf}), สัดส่วนช่องว่างในเบด(e_{mf})
- สภาพที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ความเร็วซูเปอร์ฟิเชียล(U_o), สัดส่วนช่องว่างในเบด(e_o)
- คุณสมบัติของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ได้แก่ เส้นผ่านศูนย์กลาง(d_r), ความสูงของเบดนิ่ง(L_m), ความยาวส่วนที่มีการถ่ายเทความร้อน(L_h)

ตัวอย่าง ผลของความเร็วของตัวกลางในเบดที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน แสดงในรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 ผลของความเร็วของตัวกลางต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน

ผลการศึกษาดัชนีการถ่ายเทความร้อนของนักวิจัยแต่ละกลุ่มมีดังนี้ (Kunii,

1969)

Dow และ Jakob

$$\frac{h_w d_p}{k_g} = 0.55 \left(\frac{d_p \rho_g u_o}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{\rho_s C_{ps}}{\rho_g C_{pg}} \right)^{0.25} \left(\frac{d_t}{d_p} \right)^{0.03} \left(\frac{L_f}{d_t} \right)^{-0.65} \left(\frac{1 - \epsilon_f}{\epsilon_f} \right)^{0.25}$$

van Heerden et al.

$$\frac{h_w d_p}{k_g} = 0.58 \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right)^{0.5} \left(B \cdot \frac{d_p \rho_g u_o}{\mu} \right)^{0.45} \left(\frac{C_{ps}}{C_{pg}} \right)^{0.36} \left[\frac{\rho_s (1 - \epsilon_{mf})}{\rho_g} \right]^{0.18}$$

Toomey และ Johnstone

$$\frac{h_w d_p}{k_g} = 3.75 \left(\frac{d_p \rho_g u_{mf}}{\mu} \log \frac{u_o}{u_{mf}} \right)^{0.47}$$

Levenspiel และ Walton

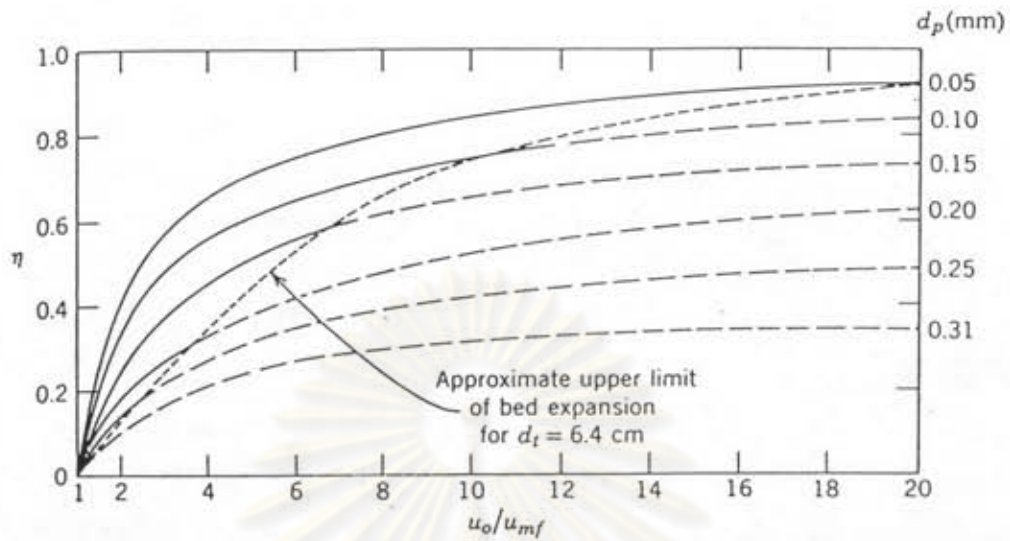
$$\frac{h_w d_p}{k_g} = 0.6 \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right) \left(\frac{d_p \rho_g u_o}{\mu} \right)^{0.3}$$

Wen และ Leva

$$\frac{h_w d_p}{k_g} = 0.16 \left(\frac{C_{pg} \mu}{k_g} \right)^{0.4} \left(\frac{d_p \rho_g u_o}{\mu} \right)^{0.76} \left(\frac{\rho_s C_{ps}}{\rho_g C_{pg}} \right)^{0.4} \left(\frac{u_o^2}{g d_p} \right)^{-0.2} \left(\eta \frac{L_{mf}}{L_f} \right)^{0.36}$$

n สามารถหาได้จากรูปที่ 2.35

รายละเอียดของการทดลองของนักวิจัยแต่ละกลุ่ม แสดงในตารางที่ 2.9



รูปที่ 2.35 กราฟที่ใช้หาค่า η ในการทดลองของ Wen และ Leva
ที่มา: Kunii (1969)

ตารางที่ 2.9 สภาวะการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปร
ในการถ่ายเทความร้อนของนักวิจัยแต่ละกลุ่ม
ที่มา: Kunii (1969)

Investigator	Vessel Diameter d_t (cm)	Solid Particle	Particle Diameter d_p (mm)	Gas
Mickley and Trilling [4] (1949)	10.2	glass beads	0.041-0.45	air
Leva et al. [5] (1949, 1952)	5.08, 10.2	sand, silica-gel, iron catalyst	0.039-0.46	air, CO ₂ , He
Miller and Logwinuk [6] (1951)	5.08	alumina, silica-gel, carborundum	0.085-0.25	air, CO ₂ , He
Van Heerden et al. [7] (1951, 1953)	5.8	coke, Fe ₂ O ₃ , carborundum, etc.	0.05-0.8	air, N ₂ + H ₂ , argon, CH ₄ , city gas
Dow and Jakob [8] (1951) *	5.08, 7.62	fluid catalyst, pitch coke, iron	0.07-0.17	air
Bartholomew and Katz [9] (1952)	10.2	sand, Al, CaCO ₃	0.09-0.25	air
Toomey and Johnstone [10] (1953)	12	glass beads	0.06-0.85	air
Matsuyama et al. [11] (1954)	7.5	activated charcoal, silica-gel, etc.	0.08-1.0	air
Levenspiel and Walton [12] (1954)	10.3	glass beads, coal, catalyst	0.15-4.34	air
Drinkenburg et al. [27] (1966)	10, 28.8	catalyst	0.02-0.15	air

มีนักวิจัยอีกส่วนหนึ่งที่ทำการศึกษาความสัมพันธ์ความตัวแปรในการถ่ายเทความร้อน ในรูปของตัวแปรไร้หน่วย ซึ่งมีตัวแปรไร้หน่วยที่สำคัญคือ เลขเรย์โนลด์ (Re), เลขนุสเซล (Nu) และ เลขพแล็งค์ (Prandtl number, Pr) ดังแสดงในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 เลขไร้หน่วยของการทดลองการถ่ายเทความร้อน
ที่มา: Kunii (1969)

Summary of Experimental Studies on Fluid-Particle Heat Transfer in Fluidized Beds

Measurement Technique	Investigator	Assumed Gas Flow*	d_i (cm)	d_p (mm)	Fluid	Pr	Re_p	Nu_p	Remarks
Temperature distribution just above the distributor in steady state	Kettenring et al. [9] (1950)	plug	5.85	0.36–1.0	air	0.72	10–57	0.2–2.2	T_s by bare thermocouple
	Walton et al. [22] (1952)	plug	10.2	0.36–0.71	air	0.68	10–32	0.5–5	T_s by suction thermocouple
	Heertjes and McKibbins [23] (1956)	plug	6.0	0.36–1.1	air	0.73	8–52	0.5–5	T_s by suction thermocouple
	Frantz [24] (1958)	plug	10.2	mean dia. 0.225	combustion gas	0.65	1.3–2.8	0.02–0.06	evaporation of brine solution, T_s by bare thermocouple
Heating of solids, continuous feed and withdrawal	Sato et al. [25] (1950)	backmix	8	0.16–0.64	air	0.70	3–40	0.03–1.5	T_s measured immediately after discharge
	Anton [26] (1953)	plug, also plug for solids	15.2	0.37	air	0.7	5–14	0.15–0.47	used wrong area, T_s and T_p at exit, countercurrent flow
	Richardson and Ayers [27] (1959)	plug	Rectangular, 5 × 10	0.11–0.67	air, CO ₂	0.69	0.5–34	0.02–4	Bed depth only 1 cm, T_s by bare thermocouple
Unsteady heating of solid particles	Wamsley and Johanson [28] (1954)	backmix	5.93	0.14–0.91	air, CO ₂	0.70	1–40	10 ⁻³ –0.17	T_s at exit
	Fritz [29] (1956)	backmix	40.6	0.06	air	0.7	1.2–13	(0.6–16) × 10 ⁻⁴	T_s by bare thermocouple
	Ferron [30] (1958)	backmix	7.62–20.3	0.06	air	0.7	0.8–19	(0.2–80) × 10 ⁻⁴	T_s by bare thermocouple
	Shakhova [31] (1955)	backmix	7.64	—	—	—	2–170	5 × 10 ⁻³ –0.3	—
	Sunkoori and Kaparathi [32] (1960)	backmix	8.24	0.54–1.1	liq. water	5.93	12–42	0.7–8	T_s by bare thermocouple
	Yoshida [33] (1961)	backmix	11.1	0.16–1.1	air	0.70	4–100	0.002–0.3	different types of distributor
	Donnadieu [20] (1961)	plug	20	0.09–1.1	air	0.70	0.1–100	8 × 10 ⁻⁴ –6	T_s by bare thermocouple

การถ่ายเทความร้อนในก๊าซพลูอิโดซ์เบด อาจแบ่งการพิจารณาได้เป็น 2 ส่วน คือการถ่ายเทระหว่างของตัวกลาง และการถ่ายเทจากผนังของเครื่องปฏิกรณ์แก่เม็ดของแข็ง

การถ่ายเทระหว่างตัวกลาง จะมี 3 ขั้นตอนคือ

ขั้นที่ 1 ความร้อนจากตัวกลางหรือเม็ดของแข็งถ่ายให้แก่ระบบ กระณีที่เบดมีการผสมกันอย่างทั่วถึง ความเร็วของตัวกลางในแต่ละตำแหน่งของพื้นที่หน้าตัดเดียวกันจะเท่ากัน ที่ความสูงเฉลี่ยเท่ากับ H_m จะมีการถ่ายเทความร้อนอย่างสมบูรณ์ คืออุณหภูมิของตัวกลางจะมีค่าใกล้เคียงกับเม็ดของแข็ง จะได้เลขนุสเซลที่คำนวณจากสมการสมดุลพลังงาน ($Nu_{b,1}$) เท่ากับ (สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, 2528)

$$Nu_{b,1} = 0.24 \text{ Re}(d/H_m)$$

ขั้นที่ 2 ความร้อนจากตัวกลางถ่ายเทไปยังผิวของแข็ง หรือทางกลับกัน เม็ดของแข็งที่มีการเคลื่อนที่ทั่วทั้งเบด จะมีฟิล์มที่ต้านทานการถ่ายเทความร้อนบางลง ทำให้การถ่ายเทดีขึ้น ถ้ามีการถ่ายเทความร้อนเท่ากับ Q สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน (h_p) สามารถคำนวณได้จาก

$$h_p = \frac{dQ/dt}{(A_s/H) \int_0^H (T_f - T_s) dl}$$

โดย A_s คือพื้นที่สัมผัสของของแข็ง, T_f คืออุณหภูมิของตัวกลาง, T_s คืออุณหภูมิของของแข็ง

ขั้นที่ 3 การนำความร้อนจากผิวเข้าสู่ศูนย์กลางของของแข็ง การศึกษา ยังไม่สามารถทำได้ เนื่องจากมีความยุ่งยากและสลับซับซ้อนมาก กล่าวคือไม่สามารถวัดอุณหภูมิของส่วนต่างๆของของแข็งได้

การถ่ายเทจากผนังของเครื่องปฏิกรณ์แก่เม็ดของแข็ง กลไกการถ่ายเทร้อน ตั้งสมมติฐานไว้ว่า การถ่ายเทจะเสมือนผ่านแผ่นฟิล์มบางๆที่กั้นระหว่างเบดกับกลุ่มของของแข็ง อัตราการถ่ายเทความร้อน (q) และความแตกต่างของอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่างเบดกับผิวของของแข็ง (ΔT) ที่ความสูง L_h หาได้จากสมการต่อไปนี้ (Kunii, 1969)

$$\Delta T = \frac{\int_{l=0}^{l=L_h} (T_{bed} - T_w) dl}{L_h} \quad ; \quad q = A_w h_w \Delta T$$