

การสังเคราะห์ตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันร่วมกับการกระตุ้นทางเคมีสำหรับการดูดซับคาร์บามาซีพีน

SYNTHESIS OF NANOPOROUS CARBON ADSORBENT FROM BREWER'S WASTE GRAIN BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS ASSISTED CHEMICAL ACTIVATION FOR CARBAMAZEPINE ADSORPTION



นฤมล อภิญากุล

NARUEMON APINYAKUL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2567

KMITL-2024-EN-M-227-253

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF NANOPOROUS CARBON ADSORBENT FROM BREWER'S
WASTE GRAIN BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS ASSISTED
CHEMICAL ACTIVATION FOR CARBAMAZEPINE ADSORPTION



NARUEMON APINYAKUL

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
SCHOOL OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2024
KMITL-2024-EN-M-227-253

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2024

CHEMICAL ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเปียร์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันร่วมกับการกระตุ้นทางเคมีสำหรับการดูดซับคาร์บามาซีฟีน

นักศึกษา

นฤมล อภิญากุล

รหัสนักศึกษา

64601078

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

พ.ศ.

2567

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท

รศ.ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

รศ.ดร.อภิรักษ์ณ เอียดเอื้อ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเปียร์เพื่อใช้ในการดูดซับคาร์บามาซีฟีน (CBZ) เริ่มจากการไฮโดรเทอร์มอลกากเปียร์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง ขั้นตอนถัดไปกระตุ้นโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1: 1, 2:3, 1:4, และ 0:5 โดยน้ำหนัก (KOH: NaCl ; w/w) โดยใช้อัตราส่วนของไฮโดรคาร์บอนต่อสารกระตุ้น 1:1 โดยน้ำหนัก จากนั้นไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้สภาวะไนโตรเจน วิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ศึกษาความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ศึกษาความเป็นโครงสร้างอสัณฐานด้วยวิธีรามานสเปกโทรสโคปี ศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยวิธีฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี และศึกษาพื้นที่ผิวด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนภายใต้สภาวะการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 1:1 และผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ $906.73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ โดยมีปริมาตรรูพรุนรวม $0.252 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ จากนั้นทำการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับ และอุณหพลศาสตร์การดูดซับ จากการศึกษาพบว่า ไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองแลงเมียร์ โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.976 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง มีค่า R^2 เท่ากับ 0.995 และอุณหพลศาสตร์การดูดซับพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเท่ากับ 2.056 KJ/mol, 11.146 J/mol/K และ -1.272 KJ/mol ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis	Synthesis of nanoporous carbon adsorbent from brewer's waste grain by hydrothermal carbonization process assisted chemical activation for carbamazepine adsorption
Student	Naruemon Apinyakul
Student ID	64601078
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2024
Thesis Adviser	Assoc. Prof. Dr. Pornsawan Assawasaengrat
Thesis Co-Adviser	Assoc. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua

ABSTRACT

The research aims to synthesize nanoporous carbon (NPC) from beer waste for use in the adsorption of carbamazepine (CBZ). The process begins with the hydrothermal treatment of beer waste at 200°C for 4, 8, 12, and 24 hours. The next step involves activation using potassium hydroxide to sodium chloride at ratios of 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, and 0:5 by weight (KOH: NaCl; w/w), with a 1:1 ratio of hydrochar to weight, followed by hydrothermal carbonization at 600, 700, 800, and 900°C for 1 h under nitrogen flow. The morphological structure was analyzed by Field Emission Scanning Electron Microscopy. Crystallinity was studied using X-ray diffraction analysis techniques. Amorphous structure was studied using Raman spectroscopy. The functional groups on the surface were studied using Fourier transform infrared spectroscopy, and the surface area was measured by the Brunauer-Emmett-Teller method. It was found that NPC subjected to hydrothermal at 200°C for 12 hours and activated with KOH to NaCl at a ratio of 1:1, followed by hydrothermal carbonization at 800°C for 1 hour, had the highest specific surface area of 906.73 m²·g⁻¹ and total pore volume of 0.252 cm³·g⁻¹. Then, the study focused on adsorption isotherms, adsorption kinetics, and adsorption thermodynamics. It was found that the adsorption isotherm is consistent with the Langmuir model, with a R² equal to 0.976. The adsorption kinetics were consistent with the pseudo-second-order model, with an R² value of 0.995. Adsorption thermodynamics revealed that the enthalpy change, entropy change, and Gibbs free energy change are 2.056 KJ/mol, 11.146 J/mol/K, and -1.272 KJ/mol, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาและการเรียบเรียงโครงการพิเศษการสังเคราะห์ตัวดูดซับคาร์บอนนาโนโพรงจากกากเป็ยร์ที่ใช้แล้วโดย ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันร่วมกับการกระตุ้นทางเคมีสำหรับการดูดซับทางเภสัชกรรม สำเร็จลุล่วงได้ ผู้เขียนขอขอบคุณ รศ.ดร. พรสวรรค์ อัครแสงรัตน์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง รศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยเทคโนโลยีและนวัตกรรมวัสดุ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังและ ดร.นภัส แก้วตระกูลชัย สถาบันคั้นคว่ำและพัฒนาผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่คอยดูแลให้คำปรึกษาตลอดทำโครงการวิจัย และสำหรับการเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ต่างๆ และสถานที่ทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณความรัก ความเข้าใจ และกำลังใจจากบิดา มารดา และครอบครัว ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญในการผลักดันให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จไปด้วยดี และหวังเป็นอย่างยิ่งว่า เนื้อหาความรู้จากโครงการพิเศษฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่ท่านผู้อ่านไม่มากนักน้อย สำหรับคุณงานความดีที่เกิดขึ้นจากโครงการพิเศษเล่มนี้ ข้าพเจ้าขอใช้บูชาแก่บิดา มารดา ครูบาอาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่าน

นฤมล อภิญากุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
ABSTRACT.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 การดำเนินงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ปัญหาผลิตภัณฑ์ยาในน้ำ.....	4
2.2 การบำบัดน้ำ.....	5
2.3 ข้วมอลต์.....	7
2.4 ชีวมวล.....	9
2.5 ถ่านกัมมันต์หรือวัสดุคาร์บอนรูพรุน (Activated Carbon).....	14
2.6 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	15
2.7 กระบวนการแยกสลายความร้อน.....	15
2.8 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization).....	17
2.9 การจำแนกวัสดุรูพรุน.....	20
2.10 กระบวนการดูดซับ.....	21
2.11 คาร์บามาซีพีน (Carbamazepine).....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.12	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	30
3.1	เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	30
3.2	การเตรียมกากเปียร์	31
3.3	การสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเปียร์	31
3.4	การศึกษาปัจจัยการดูดซับยาคาร์บามาซีพีนของนาโนพอร์สคาร์บอน.....	34
บทที่ 4	ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	36
4.1	การศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	36
4.2	การศึกษาการกระตุ้นด้วยสารเคมี และการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน.....	39
4.3	การศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอน	54
4.4	การศึกษาความเข้มข้นของคาร์บามาซีพีน.....	55
4.5	การศึกษาอุณหภูมิต่อการกำจัดคาร์บามาซีพีน.....	56
4.6	การศึกษาการดูดซับคาร์บามาซีพีนด้วยนาโนพอร์สคาร์บอน	56
4.7	ประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการดูดซับคาร์บามาซีพีน	62
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง	63
ประวัติผู้เขียน		64
บรรณานุกรม		66

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ยาที่พบมากที่สุดในระบบนิเวศทางน้ำ.....	5
ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณร้อยละชนิดน้ำตาลในมอลต์.....	8
ตารางที่ 2.3 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและเคมี.....	22
ตารางที่ 4.1 สภาวะในการกระตุ้นนาโนพอร์สคาร์บอน.....	40
ตารางที่ 4.2 แสดงอัตราส่วน ID/IG ของเปลือกข้าวมอลต์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลา 1 ชั่วโมง.....	48
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร.....	49
ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ.....	50
ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของนาโนพอร์สคาร์บอน.....	53
ตารางที่ 4.6 พารามิเตอร์ไอโซเทอมการดูดซับ.....	58
ตารางที่ 4.7 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	60
ตารางที่ 4.8 พารามิเตอร์อุณหพลศาสตร์การดูดซับ.....	61

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แหล่งกำเนิดยาในธรรมชาติ.....	4
รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะภายนอกของข้าวมอลต์	7
รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตเบียร์.....	9
รูปที่ 2.4 วัฏจักรคาร์บอนแบบปิดของเชื้อเพลิงชีวมวล	10
รูปที่ 2.5 เซลลูโลส.....	12
รูปที่ 2.6 เฮมิเซลลูโลส.....	13
รูปที่ 2.7 ลิกนิน	13
รูปที่ 2.8 ลักษณะถ่านกัมมันต์.....	15
รูปที่ 2.9 ขนาดของรูพรุน	21
รูปที่ 2.10 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ	23
รูปที่ 2.11 โครงสร้างคาร์บามาซีฟีน.....	28
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมนาโนพอร์สคาร์บอน	33
รูปที่ 4.1 ร้อยละผลได้ของไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง.....	37
รูปที่ 4.2 กราฟ FT-IR ของกากเบียร์ (MH) และไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C. เวลา 4 (HTC-4h), 8 (HTC-8h), 12 (HTC-12h) และ 24 (HTC-24h) ชั่วโมง	38
รูปที่ 4.3 กราฟ XRD ของไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา	39
4 (HTC-4h), 8 (HTC-8h), 12 (HTC-12h) และ 24 (HTC-24h) ชั่วโมง	39
รูปที่ 4.4 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	41
รูปที่ 4.5 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	42

รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	42
รูปที่ 4.7 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	43
รูปที่ 4.8 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	44
รูปที่ 4.9 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	44
รูปที่ 4.10 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง...	45
รูปที่ 4.11 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เวลา 1 ชั่วโมง...	45
รูปที่ 4.12 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	46
รูปที่ 4.13 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	47
รูปที่ 4.14 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	47
รูปที่ 4.15 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เวลา 1 ชั่วโมง.....	48
รูปที่ 4.16 FE-SEM ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง (a) HTC-800-0:0, (b) HTC-800-5:0, (c) HTC-800-4:1, (d) HTC-800-3:2, (e) HTC-800-1:1, (f) HTC-800-2:3, (g) HTC-800-1:4 และ (h) HTC-800-0:5.....	51
รูปที่ 4.17 N ₂ adsorption-desorption isotherm.....	52

รูปที่ 4.18 การกระจายตัวรูปพรุน.....	53
รูปที่ 4.19 แสดงผลของปริมาณนาโนพอร์สคาร์บอนที่แตกต่างกันต่อการดูดซับคาร์บอนมาซีพีน	54
รูปที่ 4.20 แสดงผลของความเข้มข้นคาร์บอนมาซีพีนที่แตกต่างกันโดยใช้นาโนพอร์สคาร์บอน.....	55
รูปที่ 4.21 แสดงผลของอุณหภูมิ 298, 318 และ 338 เคลวิน ต่อการกำจัดคาร์บอนมาซีพีน	56
รูปที่ 4.22 เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับคาร์บอนมาซีพีนของ HTC-800-1:1.....	57
รูปที่ 4.23 เส้นโค้งจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนมาซีพีนของ HTC-800-1:1	59
รูปที่ 4.24 อุณหพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนมาซีพีนของ HTC-800-1:1	61
รูปที่ 4.25 ประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของ HTC-800-1:1	62



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

มอลต์ เป็นพืชชีวมวลชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาประกอบในการผลิตเบียร์ก่อให้เกิดกากเบียร์ซึ่งเป็นขยะชีวมวลเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก 85% ที่ถูกทิ้งไม่ได้ใช้ประโยชน์โดยการกำจัดขยะชีวมวลของโรงงานอุตสาหกรรมส่วนมากนั้นจะนำไปเผา ฝังกลบ และเป็นอาหารสัตว์ ปัจจุบันขยะชีวมวลเหลือทิ้งได้รับความนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานในหลากหลายด้าน รวมถึงการนำไปใช้เป็นวัสดุดูดซับสำหรับการกำจัดสารตกค้างและสารปนเปื้อนในน้ำอีกด้วย เนื่องจากโครงสร้างภายในของขยะชีวมวลเหลือทิ้งจากการเกษตร ประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ที่มีการดัดแปลงโครงสร้างนิยมนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุ คือ หมู่คาร์บอกซิลิก หมู่ไฮดรอกซิลิกทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับ อย่างไรก็ตามกระบวนการในการขจัดกลุ่มลิกนินเซลลูโลสประกอบด้วย การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพและทางเคมีโดยการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพคือการเปลี่ยนแปลงทางชีวมวล เช่น การย่อยสลายชีวมวลแบบใช้ออกซิเจนและไม่ใช้ออกซิเจนเพื่อให้เกิดไฮโดรไลซิสกับชีวมวล และการเปลี่ยนแปลงทางเคมี คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน การแยกสลายด้วยความร้อน เพื่อเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะและสมบัติบางประการของชีวมวลเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด จากหลายปัจจัยข้างต้นนี้ทำให้มีความน่าสนใจในการลดขยะชีวมวลจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเบียร์เพื่อเปลี่ยนกากเบียร์เป็นนาโนพอร์สคาร์บอน นอกจากช่วยแก้ไขปัญหาการกำจัดขยะของเสียและยังเพิ่มคุณค่าของผลผลิตในการใช้งานอีกด้วย [1]

นาโนพอร์สคาร์บอน ประกอบด้วย โครงสร้างที่เป็นทั้งอินทรีย์และอนินทรีย์ ขนาดของรูโดยทั่วไปน้อยกว่า 100 นาโนเมตร นาโนพอร์สคาร์บอนสามารถนำไปใช้ในวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกัน เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับและเซนเซอร์ วิธีการสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอน ชั้นแรกคือกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพื่อเป็นการตัดโครงสร้างพอลิเมอร์เป็นมอนอเมอร์ให้กับวัตถุดิบชีวมวล ปริมาณของออกซิเจนและไฮโดรเจนจะลดลง และทำการกระตุ้นทางเคมีด้วย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์เนื่องจากการกระตุ้นทางเคมีจะมีบทบาทในการทำลายโครงสร้างเดิมของวัตถุดิบ เมื่อนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันจะเกิดการสลายตัวขององค์ประกอบอินทรีย์บนผิวของวัตถุดิบส่งผลให้นาโนพอร์สคาร์บอนมีรูพรุนเพิ่มขึ้นโดยสารเคมีที่นิยมใช้ คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคลอไรด์ แคลเซียมคลอไรด์ ซิงค์คลอไรด์ และกรดฟอสฟอริก [2] จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกระตุ้นทางเคมีของ Dezhi Chen [3] พบว่าวัตถุดิบเปลือกส้มโอที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส ที่เวลา 2 ชั่วโมงร่วมกับกระตุ้นด้วยสารเคมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ Activated biocahar มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นจาก 94.1 เป็น 702.2 m^2/g และงานวิจัย Guiwei Liang [4] ศึกษาโดยใช้รากดอกกะหล่ำนำมาไพโรไล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่เวลา 6 ชั่วโมงร่วมกับกระตุ้นด้วยสารเคมีคอปเปอร์ (II) ออกไซด์ พบว่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก $79.66 \text{ m}^2/\text{g}$ เป็น $241.15 \text{ m}^2/\text{g}$

ปัญหาสารตกค้างและสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาสำคัญในระดับโลก ได้มีการพบยาตกค้างและสารปนเปื้อนอยู่ในน้ำและในดิน ยาที่ตกค้างในน้ำและในดินมีทั้งยาปฏิชีวนะ ยาต้านการอักเสบ ยาแก้ปวด เป็นต้น ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาปริมาณการใช้ยาเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องส่งผลให้มีการผลิตยาเพิ่มขึ้นอาจก่อให้เกิดเหตุการณ์ยาตกค้างหลังจากกระบวนการผลิตได้ เนื่องจากยามีสารประกอบออกฤทธิ์สูงต่อสิ่งมีชีวิตเมื่อสะสมเป็นระยะเวลาสั้น สารประกอบยาจะถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำได้หลายทาง เช่น น้ำทิ้งจากครัวเรือน การขับถ่ายของมนุษย์ในชีวิตประจำวัน โรงงานอุตสาหกรรมและโรงพยาบาล เป็นต้น ซึ่งเป็นส่วนสำคัญทำให้เกิดสารประกอบยาตกค้างในแหล่งน้ำได้ถึงแม้ว่าจะมีระบบบำบัดน้ำเสียในปัจจุบันก็ตามก็ยังไม่สามารถกำจัดสารตกค้างได้ทั้งหมด ทั้งนี้ยาที่พบการตกค้างในน้ำมากที่สุด คือ คาร์บามาซีพิน เป็นต้น คาร์บามาซีพินเป็นยาที่ใช้รักษาโรคลมบ้าหมู โรคลิ้นประสาทบนใบหน้าและโรคโปลิโอ ทางโรงงานผลิตยาคาร์บามาซีพินพบว่ามีอัตราการปล่อยน้ำมากถึง 1,000 ตันต่อปี จึงทำให้สารประกอบละลายได้ไม่หมดรวมทั้งยังมีวิธีการกำจัดสารประกอบที่ไม่ถูกวิธี จึงทำให้มีสารตกค้างในแหล่งน้ำมาก โดยวิธีการกำจัดสารประกอบดังกล่าวมีหลากหลายวิธี เช่น การดูดซับ การย่อยสลายทางชีวภาพ การย่อยสลายทางแสง และเทคนิคออกซิเดชัน โดยข้อดีของการดูดซับ คือ เป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากนาโนพอร์สคาร์บอนมีคุณสมบัติในการดูดซับสารต่างๆ เช่น สารละลายที่เป็นของเหลว เนื่องจากมีคุณสมบัติโครงสร้างรูพรุนมีการกระจายของรูพรุนทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง รวมทั้งเป็นวิธีที่นำวัสดุเหลือทิ้งที่ไม่มีประโยชน์มาเพิ่มมูลค่า เป็นการลดต้นทุนวัตถุดิบในกระบวนการผลิต ซึ่งลักษณะนาโนพอร์สคาร์บอนที่ถูกนำมาใช้งานนั้นมีรูปแบบแตกต่างกันออกไปตามลักษณะการใช้งานตามความเหมาะสมจึงเลือกวิธีการดูดซับในงานนี้ [4-9]

ดังนั้นจุดประสงค์ในการวิจัยนี้ เพื่อสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเปียร์ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างกัน (5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, 0:5, w/w) และไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ, จลนศาสตร์การดูดซับและอุณหพลศาสตร์การดูดซับของคาร์บามาซีพินด้วยนาโนพอร์สคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของกากเปียร์
2. เพื่อศึกษาการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อโซเดียมคลอไรด์และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน
3. เพื่อศึกษาการดูดซับคาร์บามาซีพินด้วยนาโนพอร์สคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

1.3 การดำเนินงานวิจัย

1. ไฮโดรเทอร์มัลคาบเปียร์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง
2. กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5
3. ทำการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. วิเคราะห์ผลของคาบเปียร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันด้วยเครื่อง FTIR, Raman, XRD, FE-SEM และ BET
5. ทำการทดลองดูดซับคาร์บอนมาซีฟีนที่ความเข้มข้น 25-700 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลา 0-120 นาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สร้างคุณค่าและเพิ่มมูลค่าให้แก่ชีวมวล
2. สร้างองค์ความรู้ใหม่ในการแก้ปัญหาการกำจัดคาร์บอนมาซีฟีน
3. สามารถสังเคราะห์วัสดุดูดซับที่มีรูพรุนในระดับนาโน
4. สร้างผลิตภัณฑ์จากชีวมวล และลดขยะชีวมวลจากโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตเปียร์

บทที่ 2

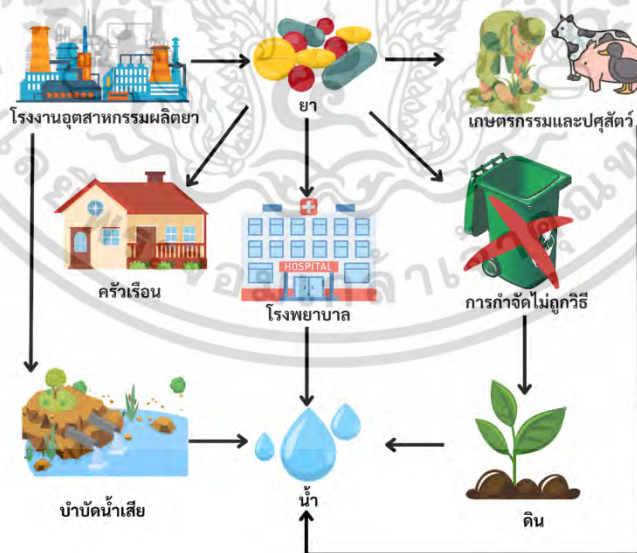
แนวคิด ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปัญหาผลิตภัณฑ์ยาในน้ำ

ความเข้มข้นการปนเปื้อนผลิตภัณฑ์ยาในแหล่งน้ำในหลายประเทศอยู่ในระดับสามารถส่งผลกระทบต่อเป็นอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในสิ่งแวดล้อม อันเป็นผลมาจากการปล่อยสารประกอบน้ำเสียที่ไม่ผ่านการบำบัดลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ

2.1.1 สาเหตุของผลิตภัณฑ์ยาในน้ำ

ผลิตภัณฑ์ยาที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำธรรมชาติบนโลกเป็นยาที่ใช้กันทั่วไปในชีวิตประจำวันสาเหตุหลักของที่ปนเปื้อน คือ การใช้ยาในครัวเรือนเมื่อมนุษย์มีการบริโภคยาเข้าสู่ร่างกาย ยาจะถูกกำจัดออกทางปัสสาวะหรืออุจจาระและผ่านเข้าสู่ระบบบำบัดน้ำเสียก่อนออกสู่แหล่งน้ำ และโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตยาเป็นจุดที่มีการปนเปื้อนมากที่สุดประมาณ 80 % ถูกปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมโดยไม่ได้รับการบำบัด โดยยาที่พบมากที่สุดแหล่งน้ำคือ ยารักษาโรคเบาหวาน โรคลมชัก ยารักษาโรคซึมเศร้า ยาแก้แพ้ ยาชา และโดยเฉพาะยาปฏิชีวนะ ซึ่งนำไปสู่การพัฒนาของแบคทีเรียที่มีความสามารถในการดื้อยาคินนั้น และการพบยาในแหล่งน้ำ อาจส่งผลให้สิ่งมีชีวิตในน้ำบางชนิดไม่สามารถขยายพันธุ์ได้รวมทั้งอาจส่งผลกระทบต่อกลับมาถึงมนุษย์ได้ [10]



รูปที่ 2.1 แหล่งกำเนิดยาในธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ยาที่พบมากที่สุดในระบบนิเวศทางน้ำ [11]

ชนิดยา	การรักษา	จำนวนประเทศ
ไดโคลฟีแนค (Diclofenac)	แก้ปวด	50
คาร์บามาซีพีน (Carbamazepine)	กันชัก	48
ไอบูโพรเฟน (Ibuprofen)	แก้ปวด	47
ซัลฟามेतอกซาโซล (Sulfamethoxazole)	ฆ่าแบคทีเรีย	47
นาพรอกเซน (Naproxen)	แก้ปวด	45
อีสโตรน (Estrone)	เอสโตรเจน	35
เอสตราไดออล (17- β -Estradiol)	เอสโตรเจน	34
เอทินิล เอสตราไดออล (17- α -Ethinylestradiol)	เอสโตรเจน	31
ไตรเมโทพริม (Trimethoprim)	ฆ่าแบคทีเรีย	29
พาราเซตามอล (Paracetamol)	ยาแก้ปวด	29

2.2 การบำบัดน้ำ

ระบบบำบัดน้ำเสียขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ลักษณะของน้ำเสีย ระดับการบำบัดน้ำเสียที่ต้องการ สภาพทั่วไปของท้องถิ่น ค่าลงทุนก่อสร้างและค่าดำเนินการดูแลและบำรุงรักษา ทั้งนี้เพื่อให้ระบบบำบัดน้ำเสียที่เลือกมีความเหมาะสมกับแต่ละท้องถิ่น ซึ่งมีสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกัน โดยการบำบัดน้ำเสียสามารถแบ่งได้ตามกลไกที่ใช้ในการกำจัดสิ่งเจือปนในน้ำเสีย ได้ดังนี้

1. การบำบัดทางกายภาพ (Physical Treatment) : เป็นวิธีการแยกเอาสิ่งเจือปนออกจากน้ำเสีย เช่น ของแข็งขนาดใหญ่ กระดาษ พลาสติก เศษอาหาร กรวด ทราย ไขมันและน้ำมัน โดยใช้อุปกรณ์ในการบำบัดทางกายภาพ คือ ตะแกรงดักขยะ ถังดักกรวดทราย ถังดักไขมันและน้ำมัน และถังตกตะกอน ซึ่งจะเป็นการลดปริมาณของแข็งทั้งหมดที่มีในน้ำเสียเป็นหลัก
2. การบำบัดทางเคมี (Chemical Treatment) : เป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียโดยใช้กระบวนการทางเคมี เพื่อทำปฏิกิริยากับสิ่งเจือปนในน้ำเสีย วิธีการนี้จะใช้สำหรับน้ำเสียที่มีส่วนประกอบอย่างใดอย่างหนึ่งดังต่อไปนี้ คือ ค่าพีเอชสูงหรือต่ำเกินไป มีสารพิษ มีโลหะหนัก มีของแข็งแขวนลอยที่ตกตะกอนยาก มีไขมันและน้ำมันที่ละลายน้ำ มีไนโตรเจนหรือฟอสฟอรัสที่สูงเกินไป และมีเชื้อโรค ทั้งนี้อุปกรณ์ที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีทางเคมี ได้แก่ ถังกวนเร็ว ถังกวนช้า ถังตกตะกอน ถังกรอง และถังฆ่าเชื้อโรค
3. การบำบัดทางชีวภาพ (Biological Treatment) : เป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียโดยใช้กระบวนการทางชีวภาพหรือจุลินทรีย์ ในการกำจัดสิ่งเจือปนในน้ำเสียโดยเฉพาะสารคาร์บอนอินทรีย์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส โดยความสกปรกเหล่านี้จะถูกใช้เป็นอาหารและเป็นแหล่งพลังงานของจุลินทรีย์ในถังเลี้ยงเชื้อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อการเจริญเติบโต ทำให้น้ำเสียมีค่าความสกปรกตกลง โดยจุลินทรีย์เหล่านี้อาจเป็นแบบใช้ออกซิเจน (Aerobic Organisms) หรือไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic Organisms) ก็ได้ ระบบบำบัดน้ำเสียที่อาศัยหลักการทางชีวภาพ ได้แก่ ระบบแอกทิเวเตดสลัดจ์ (Activate Sludge, AS) ระบบแผ่นจานหมุนชีวภาพ (Rotating Biological Contactor, RBC) ระบบคลอง วนเวียน (Oxidation Ditch, OD) ระบบบ่อเติมอากาศ (Aerated Lagoon, AL) ระบบโปรยกรอง(Trickling Filter) ระบบบ่อบำบัดน้ำเสีย (Stabilization Pond) ระบบยูเอเอสบี (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) และ ระบบกรองไร้อากาศ (Anaerobic Filter, AF) เป็นต้น

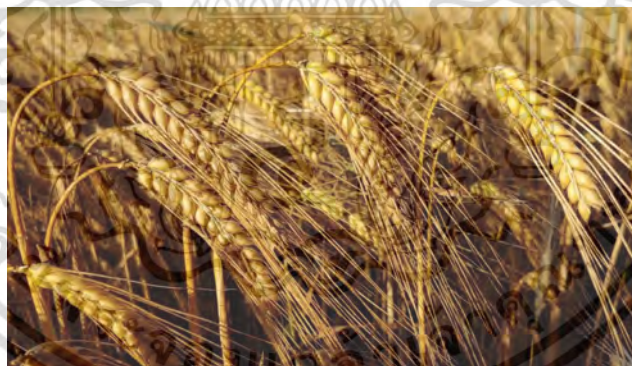
2.2.1 การบำบัดน้ำเสียแบ่งตามขั้นตอนได้ดังนี้

1. การบำบัดขั้นต้น (Preliminary Treatment) และการบำบัดเบื้องต้น (Primary Treatment) เป็นการบำบัดเพื่อแยกทราย กรวด และของแข็งขนาดใหญ่ ออกจากของเหลวหรือน้ำเสีย โดยเครื่องจักรอุปกรณ์ที่ใช้ประกอบด้วย ตะแกรงหยาบ (Coarse Screen) ตะแกรงละเอียด (Fine Screen) ถังดักกรวดทราย (Grit Chamber) ถังตกตะกอนเบื้องต้น (Primary Sedimentation Tank) และเครื่องกำจัดไขมัน (Skimming Devices) การบำบัด น้ำเสียขั้นนี้สามารถกำจัดของแข็งแขวนลอยได้ร้อยละ 50 – 70 และกำจัดสารอินทรีย์ซึ่งวัดในรูปของบีโอดีได้ ร้อยละ 25 – 40
2. การบำบัดขั้นที่สอง (Secondary Treatment) เป็นการบำบัดน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการบำบัดขั้นต้นและการบำบัดเบื้องต้นมาแล้ว แต่ยังคงมีของแข็งแขวนลอยขนาดเล็กและสารอินทรีย์ทั้งที่ละลายและไม่ละลายใน น้ำเสียเหลือค้างอยู่ โดยทั่วไปการบำบัดขั้นที่สองหรือเรียกอีกอย่างว่าการบำบัดทางชีวภาพ (Biological Treatment) จะอาศัยหลักการเลี้ยงจุลินทรีย์ในระบบภายใต้สภาวะที่สามารถควบคุมได้ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกินสารอินทรีย์ได้รวดเร็วกว่าที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ และแยกตะกอนจุลินทรีย์ออกจากน้ำทิ้งโดยใช้ถังตกตะกอน (Secondary Sedimentation Tank) ทำให้น้ำทิ้งมีคุณภาพดีขึ้น จากนั้นจึงผ่านเข้าระบบฆ่าเชื้อโรค (Disinfection) เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีจุลินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรคปนเปื้อนก่อนจะระบายน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ หรือนำกลับไป ใช้ประโยชน์ (Reuse) การบำบัดน้ำเสียในขั้นนี้สามารถกำจัดของแข็งแขวนลอยและสารอินทรีย์ซึ่งวัดในรูปของ บีโอดีได้มากกว่าร้อยละ 80
3. การบำบัดขั้นสูง (Advance Treatment หรือ Tertiary Treatment) เป็นกระบวนการกำจัดสารอาหาร (ไนโตรเจนและฟอสฟอรัส) สี สารแขวนลอยที่ตกตะกอนยาก และอื่นๆ ซึ่งยังไม่ได้ถูกกำจัดโดยกระบวนการบำบัดขั้นที่สอง ทั้งนี้เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำให้ดียิ่งขึ้นเพียงพอที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) ได้ นอกจากนี้ยังช่วย ป้องกันการเติบโตผิดปกติของสาหร่ายที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดน้ำเน่า แก๊ซปัญหาความน่ารังเกียจของแหล่งน้ำอันเนื่องจากสี และแก๊ซปัญหาอื่นๆ ที่ระบบบำบัดขั้นที่สองสามารถกำจัดได้ กระบวนการบำบัดขั้นสูง ได้แก่
 - การกำจัดฟอสฟอรัส ซึ่งมีทั้งแบบใช้กระบวนการทางเคมีและแบบใช้กระบวนการทางชีวภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การกำจัดไนโตรเจน ซึ่งมีทั้งแบบใช้กระบวนการทางเคมีและแบบใช้กระบวนการทางชีวภาพ โดยวิธีการทางชีวภาพนั้นจะมี 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเปลี่ยนแอมโมเนียไนโตรเจนให้เป็น ไนเตรตที่เกิดขึ้นในสภาวะแบบใช้ออกซิเจน หรือที่เรียกว่า กระบวนการไนตริฟิเคชัน (Nitrification) และขั้นตอนการเปลี่ยนไนเตรตให้เป็นก๊าซไนโตรเจน ซึ่งเกิดขึ้นในสภาวะไร้ออกซิเจน หรือที่เรียกว่า กระบวนการดีไนตริฟิเคชัน (Denitrification)
- การกำจัดฟอสฟอรัสและไนโตรเจนร่วมกันโดยกระบวนการทางชีวภาพ ซึ่งเป็นการใช้ทั้งกระบวนการแบบใช้อากาศและไม่ใช้อากาศในการกำจัดไนโตรเจนโดยกระบวนการไนตริฟิเคชัน และกระบวนการดีไนตริฟิเคชันร่วมกับกระบวนการจับใช้ฟอสฟอรัสอย่างฟุ่มเฟือย (Phosphorus Luxury Uptake) ซึ่งต้องมีการใช้กระบวนการแบบไม่ใช้อากาศต่อด้วยกระบวนการใช้อากาศด้วยเช่นกัน ทั้งนี้จะต้องมีการประยุกต์ใช้โดยผู้มีความรู้ความเข้าใจในกระบวนการดังกล่าวเป็นอย่างดี
- การกรอง (Filtration) ซึ่งเป็นการกำจัดสารที่ไม่ต้องการโดยวิธีการทางกายภาพ อันได้แก่ สารแขวนลอยที่ตกตะกอนได้ยาก เป็นต้น
- การดูดซับ (Adsorption) ซึ่งเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ที่มีในน้ำเสียโดยการดูดซับบนพื้นผิวของของแข็ง รวมถึงการกำจัดกลิ่นหรือก๊าซที่เกิดขึ้นด้วยวิธีการเดียวกัน

2.3 ข้าวมอลต์



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะภายนอกของข้าวมอลต์

มอลต์ (Malt) ได้มาจากข้าวบาเลย์เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเป็นธัญพืชที่นิยมปลูกในประเทศที่มีภูมิอากาศเย็น จะมีการปลูกกันมากในประเทศทางทวีปยุโรป ส่วนในประเทศไทยมีการนำสายพันธุ์ข้าวบาร์เลย์เข้ามาปลูกในแถบภาคเหนือ ซึ่งมีภูมิอากาศเย็น ข้าวมอลต์ มีรสชาติ สี และกลิ่นหอมเป็นเอกลักษณ์เฉพาะ เป็นที่นิยมของผู้บริโภค และมีคุณค่าทางโภชนาการสูงซึ่งเกิดจากสารอาหารชนิดต่างๆ ที่สะสมอยู่ในเมล็ดข้าว ข้าวมอลต์สามารถจำหน่ายในรูปข้าวกล้องมอลต์ พร้อมหุงรับประทานหรือนำไปใช้เป็นวัตถุดิบผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เช่น เบียร์ วิสกี้ ไฉ้ก ข้าวมอลต์ ผงชงดื่มเพื่อสุขภาพ เครื่องดื่มมอลต์ เป็นต้น [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบข้าวมอลต์

มอลต์ มีองค์ประกอบหลักๆ คือ คาร์โบไฮเดรตเป็นชนิดน้ำตาลมอลโตสมีปริมาณค่อนข้างสูง เพราะมอลต์ ถูกสกัดมาจากธัญพืชซึ่งยังมีปริมาณโปรตีนถึง 6% และมีองค์ประกอบอื่นๆ อีก เช่น กรดอะมิโน วิตามินและแร่ธาตุ องค์ประกอบที่อยู่ในมอลต์ยังช่วยเพิ่มคุณค่าทางโภชนาการให้กับมอลต์ และน้ำตาลมอลโตสซึ่งเป็นสารให้ความหวานสำหรับใช้เป็นอาหารยีสต์ที่ใช้ในการย่อยองค์ประกอบของมอลต์และยังเป็นสารที่ทำให้เกิดสีน้ำตาลของมอลต์

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณร้อยละชนิดน้ำตาลในมอลต์

ชนิดน้ำตาล	ปริมาณร้อยละ
ฟรุคโทส (Fructose)	1-2%
กลูโคส (Glucose)	7-10%
ซูโครส (Sucrose)	1-3%
มอลโทส (Maltose)	39-42%
มอลโทไตรโอส (Maltotriose)	10-15%
น้ำตาลโมเลกุลใหญ่	25-30%

ประโยชน์ของข้าวมอลต์

1. มอลต์ที่ผลิตได้ทั้งหมดส่วนใหญ่ในอุตสาหกรรมการผลิตเบียร์ ในการผลิตเบียร์นั้น มอลต์จะถูกนำไปต้มอุ่นกับน้ำในถังทองแดงขนาดใหญ่ แล้วกรองเอากากมอลต์ออก จากนั้นนำไปเติมดอกฮอป (hop) นำไปต้มและกรองเอาโปรตีนที่ไม่ละลายออก นำของเหลวที่ได้ไปหมักด้วยเชื้อยีสต์ เมื่อหมักบ่มได้ที่แล้วนำไปกรอง จากนั้นบรรจุใส่ขวด
2. อุตสาหกรรมผลิตแอลกอฮอล์ประเภทกลั่น ประมาณ 10% ของมอลต์ที่ผลิตได้ จะถูกนำไปผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์และผลิตวิสกี้
3. มอลต์ในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์อาหาร สามารถนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์อาหารต่างๆ ได้ เช่น อาหารเสริม อาหารเด็กอ่อน อาหารสัตว์ และอื่นๆ
4. มอลต์ในอุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ นำไปใช้กับผลิตภัณฑ์ทางเคมีต่าง ๆ เพื่อการแพทย์ สิ่งทอและงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์ เช่น ผสมในเชื้อโรค

ข้าวมอลต์ในการผลิตเบียร์

มอลต์ เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเมล็ดธัญพืชมาผ่านกระบวนการ Malting คือ กระบวนการทำให้เมล็ดธัญพืชเกิดการงอกเป็นต้นอ่อนมีรากงอกออกมาบางส่วน ในระหว่างนั้นจะมีการผลิตเอนไซม์ออกมาเพื่อย่อยแป้งที่สะสมอยู่ในเมล็ดพืชให้กลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเล็ก จึงทำให้เมล็ดพืชมีความหวานมากกว่าเมล็ดพืชทั่วไป การผลิตมอลต์สามารถใช้เมล็ดธัญพืชชนิดต่าง ๆ ได้หลายชนิด แต่ที่นิยมกันมากที่สุดคือ ข้าวมอลต์บาร์เลย์ โดยเฉพาะเมื่อนำมาผลิตเบียร์ คาร์โบไฮเดรตที่ใช้ในการผลิตเครื่องดื่มจะเป็นตัวกำหนดรสชาติ และเอกลักษณ์ของเครื่องดื่มนั้น ๆว่าจะออกมาเป็นอย่างไร รวมถึงสี และกลิ่น

มอลต์จากข้าวบาร์เลย์เป็นชนิดที่นิยมใช้มากที่สุด มีเอกลักษณ์เฉพาะไม่ว่าจะเป็น กลิ่นหอมของมอลต์ สีน้ำตาลธรรมชาติ รสชาติที่เฉพาะ เนื่องจากข้าวบาร์เลย์มีเอนไซม์ที่สามารถย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลได้ดีกว่าธัญพืชอื่น ๆ ทำให้ข้าวบาร์เลย์นั้นให้ความหวาน หอม ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว เป็นธัญพืชยอดนิยมนำไปผลิตเครื่องดื่ม อย่างเช่น เบียร์กันอย่างแพร่หลาย



รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตเบียร์

2.4 ชีวมวล [13]

เป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่สมัยดึกดำบรรพ์ เช่น การนำเศษกิ่งไม้แห้งมาก่อแล้วจุดเพื่อให้ความร้อนและแสงสว่างของมนุษย์ในสมัยที่ไม่มีพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งเศษกิ่งไม้แห้งถือเป็นเชื้อเพลิงชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้ และเกิดทดแทนขึ้นในธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมเป็นวัฏจักรไปเรื่อย ๆ จากการใช้งาน และเกิดเป็นวัฏจักรของเชื้อเพลิงชีวมวลนั้น ทำให้วัฏจักรการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาความร้อนเนื่องจากการใช้เชื้อเพลิงชีวมวลนั้นเป็นระบบปิด (Close Carbon Cycle or Zero Carbon Emission Cycle) ดังรูปด้านล่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 วัฏจักรคาร์บอนแบบปิดของเชื้อเพลิงชีวมวล

2.4.1 ประเภทของชีวมวล [14]

ประเภทของชีวมวลแบ่งออกเป็น 6 ประเภท จากแหล่งกำเนิดชีวมวลนั้นๆ ได้แก่

1. ชีวมวลที่เกิดจากการเพาะปลูก

ซึ่งชีวมวลประเภทนี้มีการปลูกขึ้นมาแล้วเหลือจากการใช้ในจุดประสงค์หลักของการปลูก เช่น ปลูกเพื่อเป็นอาหารของคนหรือสัตว์ หรือปลูกขึ้นมาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลโดยตรง ชีวมวลประเภทนี้ เช่น ข้าวโพด ถั่วเหลือง และมันสำปะหลัง

2. ชีวมวลที่เกิดขึ้นหลังการเกิดไฟไหม้ป่า

ชีวมวลชนิดนี้จะเกิดขึ้นหลังมีการเกิดไฟไหม้ป่าที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ โดยชีวมวลประเภทนี้ ส่วนใหญ่เป็นพวกเศษกิ่งไม้ และลำต้นไม้ที่หลงเหลือจากไฟไหม้ป่า

3. ชีวมวลที่เกิดขึ้นจากของเสียทางการเกษตร

ชีวมวลประเภทนี้จะเกิดขึ้นระหว่างการเก็บเกี่ยวและการแปรรูปพืชผลทางการเกษตร เช่น แกลบ กะลาปาล์ม และฟางข้าว

4. ชีวมวลที่เกิดขึ้นในป่าและอุตสาหกรรมไม้

ชีวมวลประเภทนี้หาได้ในป่า เช่น เศษใบไม้ กิ่งไม้ที่หักจากต้นไม้ หรือแม้กระทั่งของเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมแปรรูปไม้ เช่น ชี้เลื่อย และปึกไม้

5. ชีวมวลจากมูลสัตว์

ชีวมวลประเภทนี้เป็นสิ่งปฏิกูลที่เกิดจากการขับถ่ายของสัตว์ เช่น มูลวัว มูลไก่ เป็นต้น ซึ่งชีวมวลประเภทนี้มีความชื้นสูง

6. ชีวมวลจากขยะชุมชน

ชีวมวลประเภทนี้คือขยะที่เกิดจากมนุษย์ทั้งหลายทุกวัน ซึ่งสามารถเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ขยะชุมชน (Municipal Solid Waste)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 คุณสมบัติของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสารทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ ความชื้น (Moisture) คาร์บอนคงที่ (Fixed Carbon) สารระเหย (Volatile Matter) และขี้เถ้า (Ash)

1. ความชื้น (Moisture)

ปริมาณน้ำที่มีอยู่ในชีวมวลส่วนมากจะมีความชื้นค่อนข้างสูงเพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการนำชีวมวลไปเผาไหม้ ความชื้นไม่ควรเกิน 50 เปอร์เซ็นต์

2. คาร์บอนที่คงที่ (Fixed Carbon)

เป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างของชีวมวลประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ชีวมวลที่มีเปอร์เซ็นต์คาร์บอนค่อนข้างต่ำหรือน้อยจะสันดาปได้ไม่ดี มีอุณหภูมิจุดติดไฟต่ำ ความรวดเร็วในการติดไฟช้าเนื่องจากมีความชื้นมาก

3. สารระเหย (Volatile Matter)

คือ ส่วนที่ลุกไฟได้ง่าย ดังนั้น ชีวมวลใดมีค่า Volatile Matter สูงจะติดไฟได้ง่าย

4. ขี้เถ้า (Ash)

ขี้เถ้าเป็นส่วนประกอบอนินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในชีวมวลที่ถูกออกซิไดซ์สมบูรณ์ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณ 1-3 เปอร์เซ็นต์ ยกเว้นแกลบกับฟางข้าว จะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณ 10-20 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะมีปัญหาในการเผาไหม้

2.4.3 ค่าความร้อน

เป็นพลังงานที่ได้จากการสังเคราะห์ชีวมวลจะอยู่ในรูปแบบของปริมาณความร้อน คือ ค่าความร้อนของเชื้อเพลิง เป็นปริมาณความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ชีวมวลอย่างสมบูรณ์ ค่าความร้อนเป็นสมบัติเฉพาะตัวของเชื้อเพลิง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ปริมาณความชื้น และปริมาณขี้เถ้าในชีวมวล ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงมีอยู่ 2 ค่า คือ ค่าความร้อนสูง (Higher Heating Value, HHV) และค่าความร้อนต่ำ (Lower Heating Value, LHV)

1. ค่าความร้อนสูง (Higher Heating Value, HHV)

ค่าความร้อนสูง (HHV) คือ ค่าความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง bomb calorimeter ที่สภาวะมาตรฐาน ค่านี้จะบอกศักยภาพของชีวมวล โดยเชื้อเพลิงชีวมวลจะถูกเผาไหม้ในภาชนะปิดที่แช่ในน้ำ หลังจากเชื้อเพลิงชีวมวลเผาไหม้จะคายความร้อนให้แก่ น้ำ ทำให้อุณหภูมิของน้ำสูงขึ้น ซึ่งจะสามารถหาค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชีวมวลได้จากการวัดอุณหภูมิของน้ำเพิ่มขึ้น

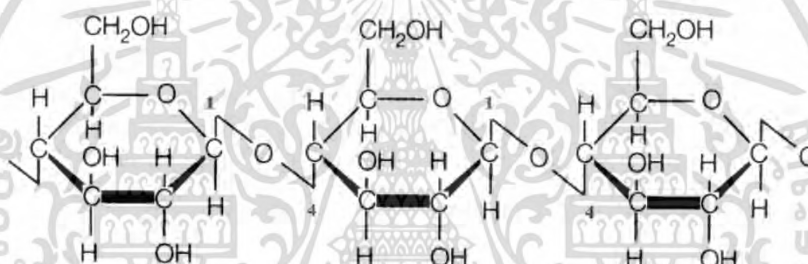
2. ค่าความร้อนต่ำ (Lower Heating Value, LHV)

ค่าความร้อนต่ำของเชื้อเพลิงที่พิจารณาว่าไอน้ำที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่ได้ควบแน่นเป็นของเหลว โดยความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงบางส่วนจะถูกใช้ในการระเหยน้ำที่เกิดจากการเผาไหม้อยู่ในสถานะไอน้ำ

2.4.4 องค์ประกอบของชีวมวล

1. เซลลูโลส (Cellulose)

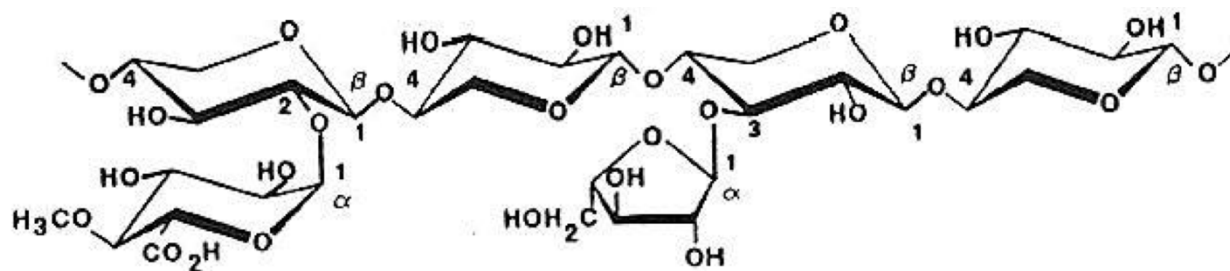
เซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ชนิดหนึ่งประเภทโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (Homopolysaccharide) ที่ไม่แตกกิ่งก้านสาขาและพบได้ในเซลล์พืช เซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันเป็นสายยาวด้วยพันธะไกลโคไซด์ (Glycoside bond) ที่ตำแหน่ง β (1-4) โดยแต่ละสายจะเรียงตัวขนานกันไปและยึดเหนี่ยวด้วยแรงแผ่กระจาย (Dispersion force) และพันธะไฮโดรเจน ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใย



รูปที่ 2.5 เซลลูโลส

2. เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

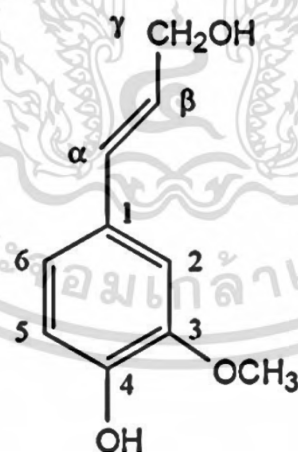
เป็นคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ในโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส เป็น Heteropolysaccharide ที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด มีน้ำตาลไซโลส (Xylose) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (Glycosidic bond) ที่ตำแหน่ง β (1-4) เป็นโซ่หลักอาจมีน้ำตาลแมนโนส (Mannose) กาแล็กโทส (Galactose) หรือกลูโคส (Glucose) มาต่อกันเป็นโซ่หลักด้วย และมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขา หรือโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบิโนส (Arabinose) กรดกลูคูโรนิก (Glucuronic acid) เฮมิเซลลูโลส จัดเป็นเส้นใยอาหาร (Dietary fiber) ที่ไม่ละลายน้ำ ไม่สามารถย่อยได้ด้วยเอนไซม์ในระบบทางเดินอาหารของมนุษย์ และสัตว์กระเพาะเดี่ยว สามารถละลายได้ในสารละลายต่างเจือจาง สมบัติทางกายภาพที่สำคัญคือ ความสามารถในการอุ้มน้ำ (water holding capacity) และแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก (Cation exchange) เมื่ออยู่ในกระเพาะอาหารและลำไส้ของมนุษย์ แหล่งของเฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบในผนังเซลล์ของพืชที่อยู่ร่วมกับเซลลูโลส พบมากในผักและผลไม้



รูปที่ 2.6 เฮมิเซลลูโลส

3. ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินเป็นสารประกอบเชิงซ้อนไม่มีรูปแบบผลึกประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่และน้ำหนักโมเลกุลสูง โครงสร้างพื้นฐานของลิกนิน คือ Phenylpropane ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนของ oxygenated phenylpropane หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 9 อะตอม สังเคราะห์ได้จากอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่มีรูปร่างเป็นวงแหวน ได้แก่ คูมาริล (Coumaryl) โคนิเฟอริล (Coniferyl) ซินนามิล (Cinnamyl) ไซริงจิล (Syringyl) กัวไอซิล (Guaicyl) และไซนาพิล (Sinapyl) เป็นต้น ลิกนินไม่ละลายในน้ำและในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ แต่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายเมื่ออยู่ในสารละลายเบสที่ร้อนหรือในตัวทำละลายประเภทสารออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ด้วยสมบัติของลิกนินที่ไม่มีความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงทำให้พืชที่มีลิกนินมากมีความแข็งแรงและทนต่อการย่อยสลายโดยแบคทีเรีย สำหรับพืชที่ตายแล้วลิกนินจะถูกย่อยด้วยเอนไซม์ลิกเนส (Lignase) หรือลิกนินเนส (Ligninase) ซึ่งเป็นจุลินทรีย์ที่สำคัญในรา



รูปที่ 2.7 ลิกนิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ถ่านกัมมันต์หรือวัสดุคาร์บอนรูพรุน (Activated Carbon)

ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) หรือวัสดุคาร์บอนรูพรุน คือ วัสดุที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนั้นโครงสร้างจะประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กในระดับไมโครพอร์ (ขนาดน้อยกว่า 2 นาโนเมตร) และ เมโซพอร์ (ขนาดตั้งแต่ 2-50 นาโนเมตร) จึงทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซึ่งคาร์บอนรูพรุนนั้นมีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับ และถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างแพร่หลาย การใช้คาร์บอนรูพรุนนั้นเป็นที่นิยมในอุตสาหกรรมเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษอื่น นอกเหนือจากการดูดซับ ได้แก่ ความสามารถในการทนอุณหภูมิสูงและการกักต้อนของสารเคมี อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่ไม่เป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อมในขณะใช้งาน เมื่อนำคาร์บอนรูพรุนที่ผ่านการใช้งานจนมีประสิทธิผลลดลงมาผ่านกระบวนการรีเจนเนอเรชัน (Regeneration) จะสามารถนำกลับไปใช้งานได้ใหม่ จากคุณสมบัติดังกล่าวจึงทำให้คาร์บอนรูพรุนนั้นถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างหลากหลายในอุตสาหกรรม [15]

โดยทั่วไปคาร์บอนรูพรุนที่มีอยู่ตามท้องตลาดนั้นผลิตมาจากกากของปิโตรเลียม ถ่านหิน ลิกไนท์ และวัสดุธรรมชาติ โดยวัตถุดิบนั้นจะถูกนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ร่วมกับการกระตุ้น (Activation) ในสภาวะอุณหภูมิสูงเป็นเวลานานจนได้เป็นคาร์บอนรูพรุนสูงขึ้น ในกระบวนการผลิตคาร์บอนรูพรุนสูงนั้น ปัจจัยที่สำคัญ คือ ราคาต้นทุนวัตถุดิบ ซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาและวิจัยวัสดุเหลือใช้ที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เพื่อนำมาผลิตเป็นคาร์บอนรูพรุนสูงอย่างกว้างขวาง ส่งผลต่อการนำวัสดุที่ไม่มีประโยชน์มาเพิ่มมูลค่า และเป็นการลดต้นทุนในการผลิตวัสดุคาร์บอนรูพรุน ซึ่งลักษณะถ่านกัมมันต์ที่ถูกนำมาใช้งานมีรูปแบบแตกต่างกันออกไปตามความใช้งาน

2.5.1 ชนิดถ่านกัมมันต์

1. ถ่านกัมมันต์ชนิดอัดแท่ง (Extruded activated carbon)

ถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกระบอกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 - 45 มิลลิเมตร เหมาะสำหรับการกรองดูดซับก๊าซเพราะมีความแข็งแรงเชิงกลสูงและมีปริมาณฝุ่นละอองต่ำ

2. ถ่านกัมมันต์ชนิดแบบเม็ด (Granular activated carbon)

มีขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างใหญ่เมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดแบบผงและพื้นที่ผิวภายนอกมีขนาดเล็ก จึงเหมาะสำหรับดูดซับก๊าซและไอระเหยเนื่องจากอัตราการแพร่กระจายเร็วกว่า

3. ถ่านกัมมันต์ชนิดแบบผง (Powdered activated carbon)

ถ่านกัมมันต์ชนิดแบบผงในรูปแบบดั้งเดิมของถ่านนิยมใช้ในปัจจุบัน โดยทั่วไปขนาดของผงถ่านจะมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.15 - 0.25 มิลลิเมตร ถ่านแบบผงเหมาะกับการใช้งานแบบเติมลงในภาชนะของเหลวโดยตรงมากกว่าการบรรจุในท่อและปล่อยของเหลวไหลผ่านผลถ่านเนื่องจากวิธีหลังจะสูญเสียผงถ่านได้ง่ายกว่า



รูปที่ 2.8 ลักษณะถ่านกัมมันต์

2.6 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล [16]

การสังเคราะห์โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis) เป็นการสังเคราะห์สารหรือวิธีการทำให้เกิดผลึกในสภาวะอุณหภูมิ และความดันสูงในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ (Hydrothermal) โดยการใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า Autoclave หรือ Teflon lined Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor โดยทั่วไปประกอบไปด้วย ครอบและฝาปิดที่ทำด้วยสแตนเลสสตีล (Stainless steel) ซึ่งยึดด้วยนอตหกเหลี่ยมที่มีเกลียวยึดฝาและครอบสแตนเลส ภายในครอบสแตนเลสจะมีภาชนะที่มีลักษณะเป็นครอบที่มีฝาปิดเช่นเดียวกัน ใช้สำหรับใส่สารและตัวทำละลายต่าง ๆ วัสดุมีคุณสมบัติต้องทนกรด - ด่าง รวมถึงความร้อนและความดันสูงได้ ซึ่งวัสดุนี้จะทำมาจากเทฟลอน (Teflon) และจะมียางที่ทนความร้อน (O-ring) ประกบระหว่างฝาปิดและครอบเทฟลอนเพื่อป้องกันไอของสารรั่วออกมา

ข้อดี ของการสังเคราะห์สารหรือการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้คือความสามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว ผลึกวัสดุที่มีความดันไอสูงใกล้กับจุดหลอมเหลว สามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้ โดยปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และผลึกที่ได้ยังมีคุณภาพดี

ข้อเสีย อุปกรณ์ที่ใช้มีราคาสูง และไม่สามารถสังเกตเห็นกระบวนการการเกิดผลึกในขณะที่ทำการทดลอง

2.7 กระบวนการแยกสลายความร้อน [17]

กระบวนการไพโรไลซิส คือกระบวนการทางเคมีความร้อนที่เปลี่ยนรูปของชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าทางความร้อนสูง ได้แก่ ถ่าน (Charcoal) น้ำมัน (Bio-oil) และก๊าซไม่กลั่นตัว (Non-condensable gas) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิปานกลาง 500 - 800 องศาเซลเซียส ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน โดยสัดส่วนของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ได้แก่ สภาพในการทำปฏิกิริยาของวัตถุดิบที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น

2.7.1 วิธีการแยกสลายด้วยความร้อน

ในการเผาชีวมวลมีการแบ่งวิธีการแยกสลายด้วยความร้อนจะแบ่งตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้เป็น 2 วิธีดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

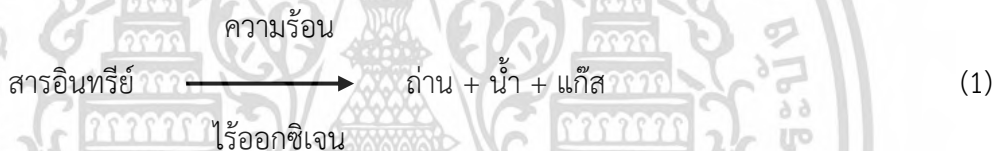
1. การแยกสลายด้วยความร้อนปกติ (Slow pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า เป็นกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิระหว่าง 400 – 600 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนต่ำ (น้อยกว่า 10 องศาเซลเซียสต่อนาที) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีขนาดใหญ่กว่า 2 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสแบบช้ามีสัดส่วนเป็นของเหลว 30 – 50 เปอร์เซ็นต์ และถ่าน 25 – 35 เปอร์เซ็นต์

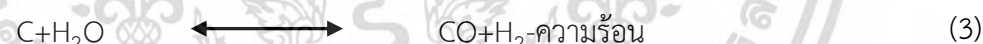
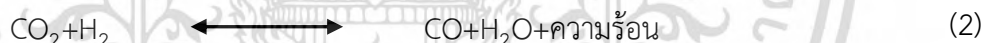
2. การแยกสลายด้วยความร้อนแบบรวดเร็ว (Fast pyrolysis)

เป็นกระบวนการที่ได้น้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยทำปฏิกิริยาหลักที่อุณหภูมิปานกลาง 400 – 650 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนสูง (มากกว่า 1,000 องศาเซลเซียสต่อนาที) เส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบมีขนาดต่ำกว่า 2 มิลลิเมตร มีระยะเวลาของไอที่อยู่ในปฏิกรณ์สั้นมาก (น้อยกว่า 2 วินาที) เมื่อใช้วัตถุดิบประเภทชีวมวลจะได้สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ในสถานะของเหลว เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ ประมาณ 60 - 75 เปอร์เซ็นต์ ของแข็ง 15 – 25 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซไม่กลั่นตัว 10 – 15 เปอร์เซ็นต์ และมีองค์ประกอบของน้ำในน้ำมันชีวภาพ 10 – 30 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นอยู่กับปริมาณความชื้นที่มีในชีวมวลเริ่มต้น

ปฏิกิริยามูลฐาน



ปฏิกิริยารอง



2.7.2 ประโยชน์ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน

เป็นผลผลิตที่เกิดจากกระบวนการแยกสลายความร้อนสามารถนำไปผลิตเป็นพลังงานได้หลากหลายสถานะ คือ ผลิตพลังงานในรูปแบบของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

ผลิตพลังงานในรูปแบบของของแข็ง เช่น ถ่าน เป็นการผลิตพลังงานในรูปแบบของแข็ง ถ่านมักถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้สำหรับผลิตความร้อน ไอน้ำ และไฟฟ้า ถ่านผลิตจากกระบวนการสลายความร้อน จะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงปฏิกรณ์ ภายในกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน จะให้ค่าความร้อนที่แตกต่างกันตามชนิดของชีวมวลที่นำมาใช้ทำถ่าน

ผลิตพลังงานในรูปแบบของของเหลว เช่น น้ำมัน จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อนมีคุณสมบัติหลายประการ เช่น มีคุณสมบัติอยู่ระหว่างน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา มีค่าความถ่วงจำเพาะ ความหนืด และการกลั่นลำดับส่วนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ในขณะที่คุณค่าเชิงความร้อนใกล้เคียงกับน้ำมันเตา แต่ปริมาณซัลเฟอร์น้อยกว่าน้ำมันเตา

ผลิตพลังงานในรูปแบบของแก๊ส แก๊สไม่กลั่นตัวค่าความร้อนของแก๊สที่ได้มีค่าสูงเทียบได้กับเชื้อเพลิงหลายชนิดสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

2.8 กระบวนการคาร์บอนในเซชัน (Carbonization) [18,19]

การคาร์บอนในเซชันเป็นขั้นตอนการเปลี่ยนวัตถุดิบให้เป็นถ่านชาร์ หรือการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบที่อุณหภูมิสูงในสภาพไร้ออกซิเจน หรือมีปริมาณออกซิเจนจำกัด เพื่อป้องกันไม่ให้ออกซิเจนเกิดการลุกไหม้ และกลายเป็นเถ้า โดยในระหว่างการคาร์บอนในเซชันนั้นธาตุที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ไฮโดรเจน และออกซิเจนจะถูกขจัดออกไปอยู่ในสถานะแก๊ส จากขั้นตอนนี้จะได้แก๊สผสมไฮโดรคาร์บอนของเหลวคล้ายน้ำมัน (น้ำมันดินหรือทาร์) กรดแอสติกแอสिटอน เมทานอลและของแข็งคาร์บอนหรือถ่านชาร์ ซึ่งถ่านชาร์ที่ได้จะมีค่าความร้อนสูงกว่าวัตถุดิบชีวมวลเริ่มต้นและไม่มีควันแต่จะยังมีความสามารถในการดูดซับ

2.8.1 ตัวแปรในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชัน

1. อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณการเกิดชาร์จะลดลง ส่วนน้ำมันทาร์จะมีกลุ่มโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบ

2. อัตราความร้อน

อัตราความร้อนมีผลต่อคุณสมบัติ และปริมาณของน้ำมันทาร์ และสารระเหย การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลทำให้ปริมาณสารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็ว ทำให้คาร์บอนที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าคาร์บอนที่ได้จากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เพราะคาร์บอนที่ได้จากปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า ทำให้เกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขนาดใหญ่เมื่อทำการกระตุ้น สารกระตุ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย

3. ตัวกลางของปฏิกิริยา

ตัวกลางของปฏิกิริยา (Medium of reaction) จะมีผลต่อปฏิกิริยาถ้าแก๊สและไอที่เกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสถูกพาออกไปอย่างรวดเร็วโดยแก๊สที่เป็นตัวกลาง เช่น แก๊สไนโตรเจน (เฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน) และแก๊สจากการเผาไหม้ถ้าตัวกลางเป็นแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ปริมาณคาร์บอนที่ได้จะน้อยกว่า

ตัวกลางที่เป็นแก๊สไนโตรเจน แต่มีความมว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า ทั้งยังช่วยลดความเป็นปฏิกิริยาในกระบวนการคาร์บอนในเซชันอีกด้วยทำให้ปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น

4. ธรรมชาติของชีวมวล

ชีวมวลแต่ละชนิดจะมีสภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันโดยชีวมวลที่แตกต่างกันอาจมีวิธีการกระตุ้นที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้คาร์บอนที่มีคุณภาพที่ดีที่สุด ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้งานในระบบที่เหมาะสมต่อไป

5. การเปลี่ยนแปลงภายในชีวมวลในปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชัน

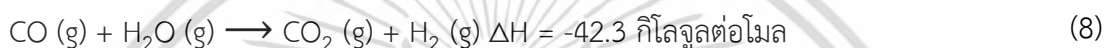
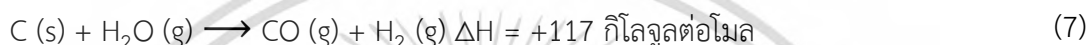
การทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันอะตอมต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกในรูปแบบของแก๊ส เหลือแต่อะตอมของธาตุคาร์บอนที่ยังเหลืออยู่ อะตอมคาร์บอนที่เหมือนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบไปด้วยวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่างๆที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นผลสืบเนื่องจาก โครงสร้างทางเคมี ด้วยความสามารถในการดูดซับเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งอยู่ในสภาพที่ไม่เสถียร คือ วาเลนซ์ไม่อิ่มตัว (Unsaturated valencies) จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่างๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรง มักจะเกิดกับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ขอบวงแหวนอะโรมาติก สามารถดูดซับแบบเคมี (Chemisorption) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ายังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งจะไม่หลุดออกมาแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส และสามารถดึงอะตอมไนโตรเจนออกมาจากโมเลกุลแอมโมเนีย และซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงกลุ่มฮาโลเจน (Halogen) ออกจากโมเลกุลฮาโลเจน ทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นผิวตัวอย่าง แต่ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมของคาร์บอนและออกซิเจน หรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์

2.8.2 การกระตุ้น (Activation) [20,21]

การกระตุ้นเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์ในสภาพที่มีปริมาณออกซิเจนจำกัดซึ่งเป็นขั้นตอนการเพิ่มคุณภาพและประสิทธิภาพการดูดซับให้กับถ่านกัมมันต์ จะมีทั้งกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์โดยตรง และกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านชาร์ จากนั้นจึงเปลี่ยนถ่านชาร์ไปเป็นถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปการกระตุ้นทำได้ 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี

1. การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)

เป็นขั้นตอนการทำให้ถ่านชาร์เกิดการพัฒนารูพรุนได้มากขึ้นโดยการออกซิไดซ์ด้วยแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (C₂O) หรือไอน้ำ (H₂O) เป็นต้น โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้นค่อนข้างสูงในช่วง 800-1100 องศาเซลเซียส ขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบซึ่งในระหว่างกระบวนการกระตุ้นจะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ระหว่างแก๊สออกซิไดซ์กับสารระเหยที่ตกค้างอยู่ในถ่านชาร์และอะตอมคาร์บอน ทำให้มีการพัฒนารูพรุนเกิดขึ้นในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ไอน้ำที่ใช้ต้องเป็นไอน้ำที่ร้อนยิ่งยวด (Superheated steam) เพื่อให้สารอินทรีย์ต่างๆ สลายตัวไป โดยเมื่อไอน้ำสัมผัสกับถ่านชาร์จะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันขึ้นระหว่างไอน้ำและอะตอมคาร์บอนตามสมการปฏิกิริยา ดังนี้



จากปฏิกิริยานี้ ทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิง เรียกว่า Syngas ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และไฮโดรเจน (H) โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นบางส่วนนี้ จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำควบคู่ไปด้วย ทำให้มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในระบบ ส่วนการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สมการแสดงดังนี้



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเมื่อแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่นี้หลุดออกไป จะทำให้โครงสร้างภายในของถ่านชาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยมีลักษณะเป็นรูพรุนกระจายอยู่ทั่วไป แต่รูพรุนที่ได้จากการกระตุ้นด้วยวิธีนี้ จะมีขนาดเล็กกว่าการกระตุ้นทางเคมีซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์และจากการที่ไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนพร้อมทั้งดูดความร้อนจากผิวคาร์บอนนี้ ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) ข้อดีของการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีนี้ คือ ถ่านกัมมันต์ที่ได้ไม่มีสารเคมีตกค้างเหมือนการกระตุ้นทางเคมีจึงสามารถนำไปใช้งานได้ทันทีโดยไม่ต้องล้างสารเคมีที่ตกค้าง

2. การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation)

เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยการผสมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นเข้ากับวัตถุดิบ จากนั้นนำวัตถุดิบที่ได้ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันในช่วงประมาณ 400-700 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น โดยสารเคมีที่นิยมใช้กันมากก็มีคุณสมบัติดูดน้ำได้ (Dehydration agent) เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂), ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl₂), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH), โพแทสเซียมซัลไฟด์ (K₂S), โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต (KSCN), กรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) และกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) เป็นต้น ในการทำให้เกิดรูพรุนนั้นทำได้โดยการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบร่วมกับสารเคมี โดยสารเคมีนี้มีบทบาทในการทำลายโครงสร้างเดิมของวัตถุดิบ เมื่อนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันจะเกิดการสลายตัวของสารองค์ประกอบ

อินทรีย์บางชนิดบนผิวของวัสดุทำให้เกิดการเชื่อมไขว้กันเกิดเป็นโครงข่ายรูพรุน ในการกระตุ้นวิธีนี้ จะยังคงมีสารองค์ประกอบบางชนิดที่ไม่สามารถสลายตัวออกไปได้ ส่งผลให้ได้เนื้อถ่านเพิ่มขึ้นและเกิดทาร์หรือน้ำมันดิบได้น้อยลง และจากการที่สารเคมีแทรกตัวอยู่ในโครงข่ายของถ่านกัมมันต์ทำให้ถ่านเกิดการหดตัวได้น้อย และเมื่อนำมาล้างสารเคมีออกจะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งการกระตุ้นด้วยวิธีนี้ อาจมีปัญหาในเรื่องของสารตกค้างในถ่านกัมมันต์ได้

2.9 การจำแนกวัสดุรูพรุน

วัสดุรูพรุนระดับนาโนเมตร (Nanoporous material) ประกอบด้วยโครงข่ายทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ขนาดรูพรุนโดยทั่วไป 100 นาโนเมตรหรือน้อยกว่า สามารถแบ่งชนิดของรูพรุนออกเป็น 3 ชนิดตามกฎ (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) ได้แก่ ไมโครพอร์รัส (Microporous) เมโซพอร์รัส (Mesoporous) และแมโครพอร์รัส (Macroporous) [22]

1. ไมโครพอร์รัส (Microporous material)

เป็นรูที่มีขนาดความกว้างไม่เกิน 2 นาโนเมตร โครงสร้างแบบไมโครพอร์นี้ถ้ามีอยู่จำนวนมากจะส่งผลให้วัสดุมีขนาดพื้นผิวจำเพาะสูงมาก และเนื่องจากความกว้างรูพรุนแบบไมโครพอร์มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของโมเลกุลทั่วไปไม่มากผลที่ตามมา คือ เมื่อมีโมเลกุลใดๆเคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในรูพรุนแล้วโมเลกุลเหล่านี้จะตกอยู่ภายใต้อิทธิพลของแรงอันตรกิริยาจากผนังของรูพรุน หรือเรียกว่า แรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals interaction) และแรงแวนเดอวาลส์ทำให้โครงข่ายรูพรุนแบบไมโครพอร์สามารถกักเก็บโมเลกุลบางชนิดไว้ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์เมื่อนำวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ไปประยุกต์ในเทคโนโลยีการดูดซับ [23]

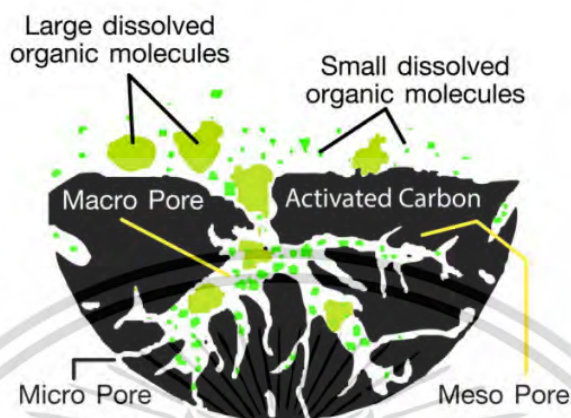
2. วัสดุเมโซพอร์รัส (Mesoporous material)

มีความกว้างรูพรุนในช่วง 2 – 50 นาโนเมตร มีประโยชน์คล้ายกับรูพรุนแบบไมโครพอร์ในด้านความสามารถในการกักเก็บโมเลกุลโดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่น เอนไซม์ ดีเอ็นเอ เนื่องจากสารชีวโมเลกุลโดยมากมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ในระดับนาโนเมตร จึงทำให้แรงแวนเดอวาลส์จากผนังเมโซพอร์ยังคงมีอิทธิพลต่อโมเลกุลขนาดใหญ่เหล่านี้ ผลที่ตามมา คือ ทำให้โครงข่ายรูพรุนแบบเมโซพอร์ขนาดเล็กยังคงมีศักยภาพในการกักเก็บสารชีวโมเลกุลด้วยลักษณะดังกล่าวจึงทำให้โครงข่ายรูพรุนแบบเมโซพอร์นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับการตรึงเอนไซม์ [22]

3. วัสดุแมโครพอร์รัส (Macroporous material)

มีความกว้างรูพรุนตั้งแต่ 50 นาโนเมตรขึ้นไป โครงสร้างขนาดใหญ่เหล่านี้ไม่ได้รับความสนใจมากนัก เนื่องจากไม่ได้มีส่วนช่วยโดยตรงต่อการเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุรูพรุนรวมทั้งการมีขนาดความกว้างของรูพรุนที่ใหญ่กว่าโมเลกุลทั่วไปมาก จึงทำให้แรงแวนเดอวาลส์ไม่มีอิทธิพลภายในรูพรุน ในปัจจุบันวัสดุที่มีรูพรุนได้มุ่งความสำคัญไปยังการมีอยู่ของโครงข่ายรูพรุนขนาดใหญ่เนื่องจากโครงข่ายของรูพรุนดังกล่าวมีประโยชน์ในด้านการเป็นช่องทางลำเลียงขนาดใหญ่สำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลต่างๆ ไปยังรูพรุนแบบไมโครพอร์ที่มีขนาดเล็ก

กว่าได้ง่ายและรวดเร็ว เนื่องจากช่วยลดความต้านทานที่เกิดจากการแพร่ผ่านรูพรุนของโมเลกุลของของไหลที่เคลื่อนที่เข้ามาได้ [23]



รูปที่ 2.9 ขนาดของรูพรุน

2.10 กระบวนการดูดซับ

2.10.1 ประเภทการดูดซับ

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion Force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic Force) การดึงดูดแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล และสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับหลายชั้น (Multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับจะติดอยู่ชั้นบนของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้า โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกละลายเดิม คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50 – 400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือ ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีมีข้อแตกต่างกันหลายอย่าง

ตารางที่ 2.3 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและเคมี

ตัวแปร	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ค่าความร้อนของการดูดซับ	น้อยกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล	50 – 400 กิโลจูลต่อโมล
อุณหภูมิที่เกิดการดูดซับ	ต่ำ	สูง
แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล	แรงแวนเดอร์วาลส์	พันธะเคมี
การผันกลับของปฏิกิริยา	ผันกลับได้	ส่วนใหญ่ไม่ผันกลับ
การดูดซับบนแก๊ส – ของแข็ง	เกิดได้กับทุกชนิด	เกิดเฉพาะบางระบบ
พลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการเกิด	ไม่เกี่ยวข้อง	เกี่ยวข้อง
รูปแบบชั้นของการดูดซับ	Monolayer และ Multilayer	Monolayer

2.10.2 การจำแนกไอโซเทอมการดูดซับแก๊สตามมาตรฐาน (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) แบ่งออกได้ 6 แบบ ดังนี้

แบบที่ I ไมโครพอร์ส (Microporous) เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงเมียร์ (Langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุด เป็นปรากฏการณ์การดูดซับสารที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์หรือซีโอไลต์ เป็นได้ทั้งการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำๆ ในขณะที่ความดันสัมพัทธ์สูง เข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

แบบที่ II ไม่มีรูพรุนหรือแมคโครพอร์ส (Non-porous or microporous) เป็นไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีความพรุนขนาดใหญ่ ที่จุดเปลี่ยนกราฟ (Inflection point) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้เกิดการดูดซับมากกว่าหนึ่งชั้น

แบบที่ III ไม่มีรูพรุน (Non-porous) เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเว้า ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบมากนัก แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่

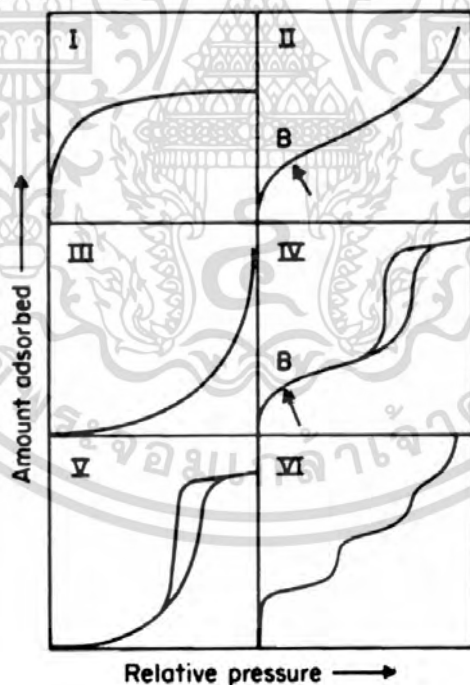
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แข็งแรงทำให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบขั้นเดียวที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายขั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเอง ทำให้ดูดซับได้มากขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ

แบบที่ IV เมโซพอร์ส (Mesoporous) เป็นไอโซเทอมที่พบในวัสดุรูพรุนที่มีขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ทำให้เกิดวงรอบฮิสเตอร์เรซิส (Hysteresis loop) ในช่วงการคายซับ (Desorption) ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลลารี สามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลลารีทำให้ช่วงการคายซับ มีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความดันเท่ากัน

แบบที่ V ไมโครพอร์สหรือเมโซพอร์ส (Micro and Mesoporous) เหมือนไอโซเทอมชนิดที่ 4 ไอโซเทอมแบบนี้มักจะพบไม่บ่อยนัก

แบบที่ VI เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นบนพื้นผิวที่ค่อนข้างคล้ายกัน โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบและอุณหภูมิในการดูดซับ



รูปที่ 2.10 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ

2.10.3 สมดุลการดูดซับ

ความสัมพันธ์ระหว่างตัวถูกดูดซับและปริมาณสารละลายที่อยู่ในน้ำที่ความเข้มข้นเริ่มต้น (C_i) ที่อุณหภูมิคงที่ ตัวถูกดูดซับเคลื่อนที่เกาะติดกับพื้นผิวของตัวถูกดูดซับและเมื่ออัตราการดูดซับเท่ากับอัตราการคาย เรียกว่าเข้าสู่สมดุล ซึ่งภายใต้สภาวะสมดุลนี้ปริมาณที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้ [24,25]

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{W} \times V \quad (10)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{W} \times V \quad (11)$$

โดยที่	q_e	คือ ความสามารถในการดูดซับที่เข้าสู่สมดุล (mg/g)
	q_t	คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (mg/g)
	C_i	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/g)
	C_e	คือ ความเข้มข้นที่เข้าสู่สมดุล (mg/g)
	C_t	คือ ความเข้มข้น ณ เวลาใดๆ (mg/g)
	V	คือ ปริมาตรของสารละลาย (L)
	W	คือ น้ำหนัก (g)

2.10.4 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm)

ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลกับตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิคงที่แบ่งการใช้แบบจำลองได้ 3 แบบ คือ ทฤษฎีของแลงก์เมียร์ (Langmuir isotherm), ฟรุนดิช (Freundlich isotherm) และ เทมคิน (Temkin isotherm)

1. ทฤษฎีแลงก์เมียร์ (Langmuir isotherm)

ไอโซเทอมแบบง่ายที่สุดโดยสมมติฐาน คือ เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนและตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน ในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆพื้นที่ของตัวดูดซับ สมการการดูดซับ Langmuir แสดงดังในสมการที่ (12) [26,27]

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (12)$$

โดยที่	q_e	คือ ความสามารถในการดูดซับที่เข้าสู่สมดุล (mg/g)
	q_m	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุดที่ถูกดูดซับเพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว (monolayer) (mg/g)
	k_L	คือ ค่าคงที่พลังงานของการดูดซับหรือค่าคงที่ของ Langmuir (L/mg)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่เข้าสู่สมดุล (mg/L)

2. ฟรอนด์ลิช (Freundlich isotherm)

สมมติฐานการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับที่ผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบเลขยกกำลัง ใช้กับการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี เป็นไอโซเทอมที่พัฒนามาจากไอโซเทอม Langmuir ที่เกิดบนผิวหน้าไม่เป็นเนื้อเดียว (heterogeneous) โดยเป็นการดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) แสดงดังสมการ (13) [26,28]

$$q_e = k_F C_e^n \quad (13)$$

โดยที่ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับที่เข้าสู่สมดุล (mg/g)

k_F คือ ค่าคงที่สมดุลของ Freundlich (mg/g)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่เข้าสู่สมดุล (mg/L)

n คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ

3. เทมคิน (Temkin isotherm)

ไอโซเทอมนี้สามารถนำไปใช้ในการดูดซับทางเคมี สมมติฐานว่าพลังงานการดูดซับจะลดลงเป็นเส้นตรงเมื่อปริมาณผิวหน้าของตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยตัวถูกละลาย แสดงในสมการที่ (14), (15) [29]

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (14)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (15)$$

โดยที่ B คือ ค่าคงที่ Temkin (J/mol)

K_T คือ ค่าคงที่ของสมดุลของการยึดเกาะ (L/g)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol/K)

T คือ อุณหภูมิ (K)

2.10.5 จลนศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Kinetic)

สมการจลนศาสตร์นำมาอธิบายการดูดซับของตัวดูดซับในเวลาสัมผัสต่างๆ และการเปลี่ยนแปลงที่สอดคล้องกันในปริมาณสารละลายที่ถูกดูดซับ สมการจลนศาสตร์ ที่นิยมนำมาใช้ คือ แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order), แบบจำลองอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) และ Elovich

1. แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order)

สมมติฐานการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับเป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (Electrostatic interaction) ระหว่างผิวตัวดูดซับกับโมเลกุลตัวถูกดูดซับและการดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมี สามารถคำนวณอัตราเร็วของการดูดซับได้ดังสมการที่ (16)

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (16)$$

โดยที่	q_e	คือ ความสามารถในการดูดซับที่เข้าสู่สมดุล (mg/g)
	q_t	คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (mg/g)
	k_1	คือ ค่าคงที่อัตราดูดซับอันดับหนึ่งเทียม (1/min)
	t	คือ เวลาในการดูดซับ (min)

2. แบบจำลองอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order)

สมการจลนศาสตร์ใช้อธิบายการดูดซับบนผิวตัวดูดซับที่นิยมอีกสมการหนึ่ง คือ สมการอัตราเร็วเทียมอันดับสอง สมมติฐานการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับเป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและเป็นการดูดซับทางเคมีที่มีผลมาจากตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา (Active site) จากปฏิกิริยาดูดซับ สามารถคำนวณอัตราเร็วของการดูดซับได้ดังสมการที่ (17)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (17)$$

โดยที่	q_e	คือ ความสามารถในการดูดซับที่เข้าสู่สมดุล (mg/g)
	q_t	คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใดๆ (mg/g)
	k_2	คือ ค่าคงที่อัตราดูดซับอันดับสองเทียม (g/mg/min)
	t	คือ เวลาในการดูดซับ (min)

3. Elovich

แบบจำลอง elovich เป็นการดูดซับทางเคมีที่ทำนายมวลและการแพร่กระจายของพื้นผิว สมมติฐานแบบจำลองว่าอัตราการดูดซับของตัวถูกละลายจะลดลงเมื่อปริมาณของตัวดูดซับเพิ่มขึ้น ดังสมการที่ (18)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (18)$$

โดยที่ α คือ อัตราดูดซับเริ่มต้น (mg/g.min)

β คือ ค่าคงที่การดูดซับ

2.10.6 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption Thermodynamic)

การกำหนดพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการดูดซับที่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยพารามิเตอร์ประกอบด้วยค่าพลังงานของกิบส์เฉลี่ย (ΔG°) การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH°) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS°) ดังสมการที่แสดง (19), (20) และ (21) [30,31]

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

$$K_c \text{ (Distribution coefficient)} = \frac{C_a}{C_e} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (12)$$

โดยที่ ΔG° คือ ค่าพลังงานของกิบส์เฉลี่ย (kJ/mol)

ΔH° คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (kJ/mol)

ΔS° คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (J/mol/K)

K_c คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ

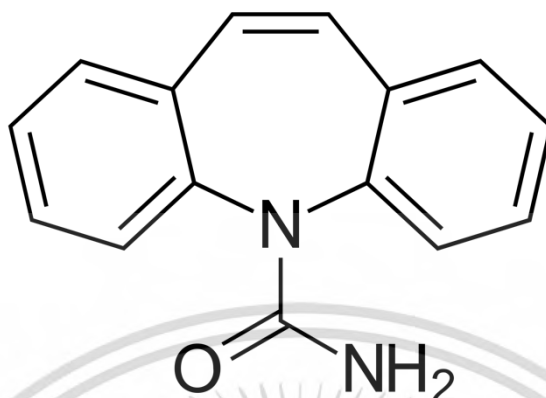
C_a คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในตัวดูดซับ (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย (mg/L)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol.K)

T คือ อุณหภูมิ (K)

2.11 คาร์บามาซีพีน (Carbamazepine)



รูปที่ 2.11 โครงสร้างคาร์บามาซีพีน

สูตรโมเลกุล:

$C_{15}H_{12}N_2O$

มวลโมเลกุล (g/mol):

236.27

ความสามารถในการละลายน้ำ (mg/L): 125

ยาคาร์บามาซีพีนหรือชื่อทางการค้า คือ เทเกรทอล เป็นยาสามัญใช้เพื่อป้องกันและรักษาอาการชัก โรคอารมณ์สองขั้ว ยาคาร์บามาซีพีนอยู่ในกลุ่มของยากันชักหรือยาด้านอาการชัก นอกจากนั้นยังใช้รักษาอาการเส้นประสาท เช่น โรคเส้นประสาทบนใบหน้า ยานี้ทำงานโดยการลดการลุกลามของอาการชักในสมองและฟื้นฟูการทำงานของระบบประสาทให้กลับมาปกติ

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Dezhi Chen และคณะ [3] ศึกษาการขจัดสิ่งเจือปนออกจากสารละลายในน้ำโดยใช้ถ่านชีวภาพจากเปลือกส้มโอที่ถูกกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ผ่านกระบวนการทำให้เป็นถ่านชีวภาพที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวิจัยพบว่าถ่านชีวภาพ AB-700 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $904.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ โครงสร้างรูพรุนและการทำงานของพื้นผิวส่งผลต่อการดูดซับของคาร์บามาซีพีนสูงถึง $286.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ และความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ AB-700 หลังจากการดูดซับคาร์บามาซีพีนใช้วิธีบำบัดด้วยความร้อนยังคงให้ความสามารถในการดูดซับ $158.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ในรอบที่ 4 คิดเป็น 58.6% เป็นวัสดุดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการใช้บำบัดน้ำ

Guiwei Liang และคณะ [4] ศึกษาคอมโพสิต $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{OCu}$ -biochar (CBC) จากรากดอกกะหล่ำ โดยผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดสูงกว่าถ่านไบโอชาร์ดิบ ($241.15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0.1396 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$) ซึ่งมีสาเหตุมาจาก Cu^{2+} ซึ่งทำหน้าที่ในการสร้างรูพรุนในกระบวนการสังเคราะห์ การทดลองการดูดซับพบว่า CBC สามารถกำจัดไดโคลฟีแนค 88.96% และ

คาร์บามาซีพีน 93.02% ซึ่งสูงกว่าถ่านไบโอชาร์ดิบเกือบสองเท่า และไอโซเทอมการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงเมียร์ ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) จลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องกับ Pseudo-second-order ค่าสัมประสิทธิ์สัมพันธ์เท่ากับ 0.999, 0.998 ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันกลไกการดูดซับสำหรับสารมลพิษทั้งสองนั้นมีปฏิสัมพันธ์ระหว่างพันธะไฮโดรเจนปฏิกิริยาของ $\pi-\pi$ และคอปเปอร์ออกไซด์ช่วยให้พื้นที่การดูดซับเพิ่มมากขึ้น

Jian Chen และคณะ [32] การศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างคาร์บอนและองค์ประกอบธาตุของถ่านไบโอชาร์ต่อการดูดซับอย่างรวดเร็วและช้าของสารปนเปื้อนไอออนิกโดยใช้คาร์บามาซีพีนเป็นตัวถูกดูดซับบนไบโอชาร์ที่ได้มาจากเปลือกถั่วลิสงที่ผ่านกระบวนการเผาไม้ที่อุณหภูมิ 200, 300 และ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง การดูดซับอย่างรวดเร็วและช้าของคาร์บามาซีพีนบนถ่านไบโอชาร์ได้รับอิทธิพลจากโครงสร้างคาร์บอนและองค์ประกอบธาตุของถ่านไบโอชาร์ การดูดซับคาร์บามาซีพีนบนคาร์บอนอสัณฐาน (หลวม) ต่ำกว่าคาร์บอนอะโรมาติก (หนาแน่น) แต่การดูดซับแบบวิธีแรกทำให้การดูดซับคาร์บามาซีพีนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นหลักเนื่องจากปฏิกิริยาที่ไม่ชอบน้ำและ $\pi-\pi$ เป็นกลไกการดูดซับที่โดดเด่นของคาร์บามาซีพีนบนถ่านไบโอชาร์และแนวโน้มที่ทำให้เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วของถ่านไบโอชาร์อย่างรวดเร็วด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างคาร์บามาซีพีนและ -OH บนพื้นผิวรวมทั้งมาจากคาร์บอนอสัณฐาน (หลวม) และการดูดซับที่ช้าของคาร์บามาซีพีนนั้นถูกควบคุมด้วยคาร์บอนอะโรมาติก (หนาแน่น)

Aylin Aghababaei และคณะ [33] การศึกษาไฮโดรซาร์และไฮโดรซาร์กัมมันต์ที่ผลิตจากเมล็ดแฟลกซ์ชิฟและเปลือกข้าวโอ๊ตที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยไอน้ำ (Stream activation reactor) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้แก๊สไนโตรเจนและทดสอบความสามารถในการดูดซับคาร์บามาซีพีนในน้ำที่อุณหภูมิ 20-40 องศาเซลเซียสและสารละลาย pH 2-10 ผลวิจัยพบว่ากระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนด้วยการกระตุ้นด้วยไอน้ำมีประสิทธิภาพในการสร้างรูพรุนและพื้นที่ผิวภายในสูงทั้งไฮโดรซาร์และไฮโดรซาร์กัมมันต์ ประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บามาซีพีนแม้ว่าพื้นผิวจะมีความแตกต่างกันแต่การดูดซับส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิลของไฮโดรซาร์ ไฮโดรซาร์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำร่วมกับการกระตุ้นด้วย H_3PO_4 มีประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บามาซีพีนสูงสุดที่อุณหภูมิห้อง ไฮโดรซาร์ทั้งสองชนิดแสดงการดูดซับที่มีประสิทธิผล ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการใช้ตัวดูดซับในน้ำ การดูดซับคาร์บามาซีพีนสูงขึ้นเล็กน้อยที่ pH = 6 แต่ผลของ pH ก็ไม่มีนัยสำคัญบ่งชี้ว่ากลไกการดูดซับไม่ได้ผ่านแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตระหว่างคาร์บามาซีพีนที่มีประจุตรงข้ามกับตัวดูดซับ กลไกอื่นๆ เช่น พันธะไฮโดรเจน อันตรกิริยา $\pi-\pi$ และไม่ชอบน้ำ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอนที่มีรูพรุนจากกากเบียร์ โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านการดูดซับคาร์บอนมาซีฟีน โดยศึกษาอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และอัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์ที่แตกต่างกัน

3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 อุปกรณ์

1. ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave)
2. ภาชนะเทฟลอนสำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Teflon)
3. ภาชนะใส่สารสำหรับทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน (Boat)
4. เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)
5. ตู้อบ (Oven)
6. ช้อนตักสาร (Spatula)
7. ช้อนตักสาร (Spatula)
8. ถังแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas)
9. เครื่องปั่น (blender)
10. กระบอกตวง (Cylinder)
11. กระดาษกรอง (Filter paper)
12. กระดาษลิตมัส (Litmus)
13. ไชริงค์ฉีดยา (Syringe)
14. ตัวกรอง (Filter)
15. เครื่องชั่งดิจิตอล (Digital balance)

3.1.2 วัสดุและสารเคมี

1. กากเบียร์ (Malt husk)
2. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide)
5. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride)

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยวิธีฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)
3. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy)
4. การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope)
5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller Nitrogen Sorption analysis
6. เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

3.2 การเตรียมกากเบียร์

1. นำกากเบียร์ไปตากแดดให้แห้ง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. ทำการปั่นให้ละเอียดและร่อนผ่านตะแกรงมีขนาดประมาณ 500 ไมโครเมตร
3. นำกากเบียร์ที่ผ่านการร่อนเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนปราศจากความชื้นเพื่อเข้าสู่กระบวนการต่อไป

3.3 การสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์

การศึกษากการสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์โดยอาศัย 2 กระบวนการร่วมกัน คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และคาร์บอนเซชัน สามารถแบ่งการทดลองย่อยได้เป็น 2 การทดลองดังนี้

3.3.1 การศึกษาปัจจัยการสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์โดยอาศัยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

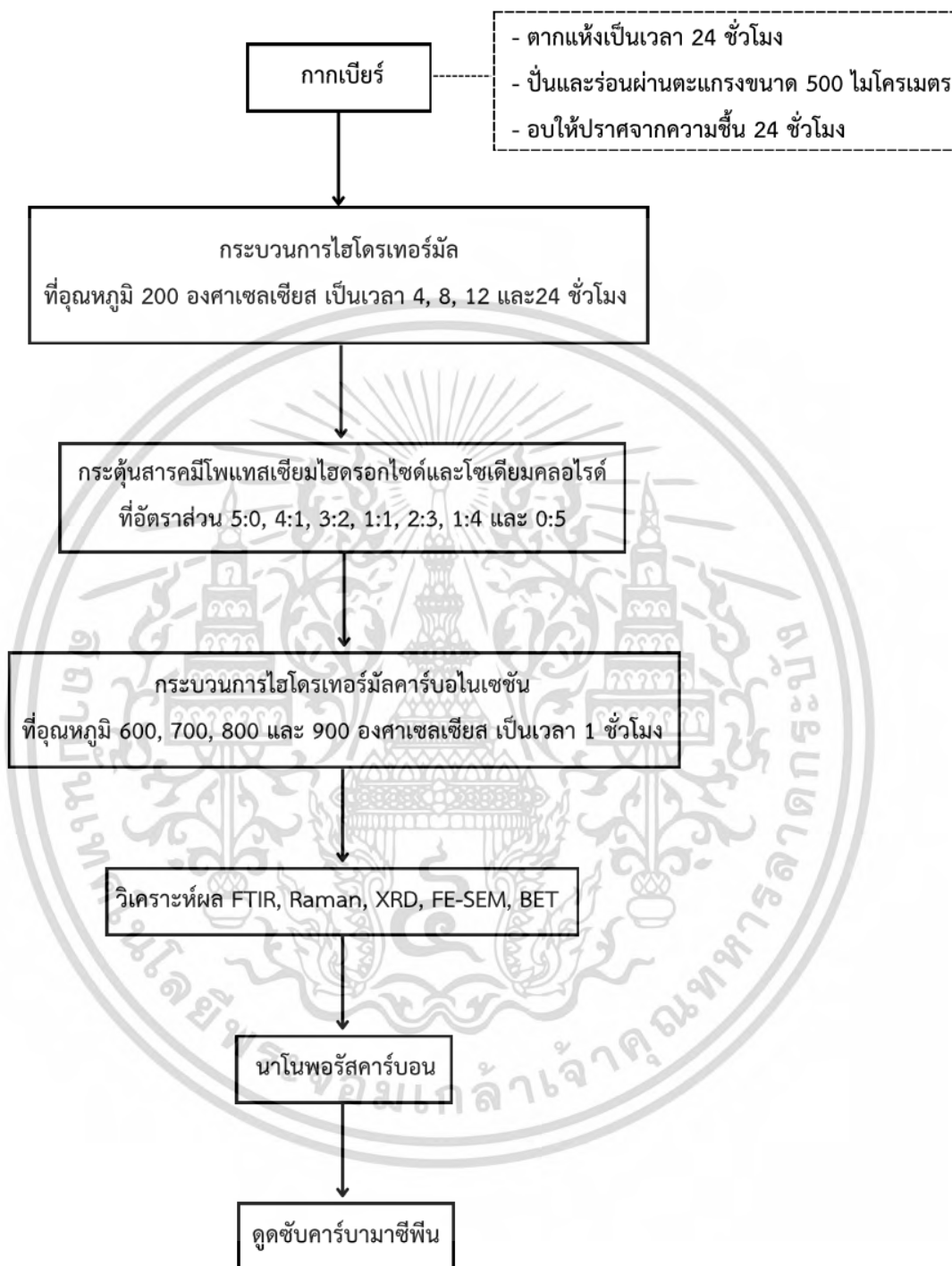
1. ชั่งกากเบียร์ที่ทำผ่านกระบวนการเตรียมเปลือกข้าวมอลต์และไล่ความชื้นแล้ว 20 กรัม
2. นำกากเบียร์ที่ชั่งแล้วทั้งหมด 20 กรัม ผสมกับน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) 40 มิลลิลิตร
3. จากนั้นนำกากเบียร์ที่ผสมแล้วใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Reactor) นำถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Reactor) เข้าตู้อบในเงื่อนไขของอุณหภูมิและเวลาต่างๆ ดังนี้ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง
4. นำกากเบียร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแล้วที่เรียกว่า ไฮโดรซาร์ ใส่ในบีกเกอร์ 500 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. หลังจากอบแห้งจนสนิทแล้วชั่งน้ำหนักไฮโดรซาร์หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และเก็บไฮโดรซาร์ใส่ภาชนะปิด

6. นำไฮโดรซาร์ในเงื่อนไขต่างๆทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR, Raman และ XRD เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการทำกระบวนการต่อไป

3.3.2 การศึกษาปัจจัยการสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์โดยอาศัยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

1. ชั่งไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล 5 กรัม
2. ชั่งสารเคมี 2 ชนิด คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์ด้วยอัตราส่วนที่ต่างกกัน ดังนี้ 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 (KOH:NaCl)
3. ทำการบดสารเคมีและไฮโดรซาร์ให้ผสมเข้ากันเป็นเวลา 30 นาที
4. นำไฮโดรซาร์ที่ผสมสารเคมีมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในเตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 Atmosphere) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วแก๊ส 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (CC/min)
5. หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันแล้วผลิตภัณฑ์ที่ออกมา เรียกว่า นาโนพอร์สคาร์บอน
6. นำนาโนพอร์สคาร์บอนมาล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน เพื่อเป็นการขจัดสิ่งสกปรก ทดสอบค่า pH ด้วยกระดาษลิตมัสเท่ากับ 7
7. นำนาโนพอร์สคาร์บอนเข้าตู้อบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. ทำการวิเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนในเงื่อนไขต่างๆที่ด้วยเครื่อง FTIR, Raman, XRD, FE-SEM และ BET เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุด



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมนาโนพอร์สคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การศึกษาปัจจัยการดูดซับยาคาร์บามาซีพีนของนาโนพอร์สคาร์บอน

การศึกษาปัจจัยการดูดซับยาคาร์บามาซีพีนสามารถแบ่งการทดลองออกเป็น 3 แบบ คือ การศึกษาระยะเวลาการดูดซับ การศึกษาสมดุลของการดูดซับ และการศึกษาอุณหภูมิต่อการดูดซับ

3.4.1 การศึกษาสมดุลของการดูดซับ

1. ชั่งนาโนพอร์สคาร์บอน 0.5 กรัม
2. เติมน้ำสารละลายคาร์บามาซีพีนใส่ลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 25 - 600 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. นำขวดรูปชมพู่ไปวางในเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ณ อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90 และ 120 นาที และทำการเก็บตัวอย่างแต่ละช่วงเวลา
4. เมื่อครบเวลา 120 นาที กรองแยกสารละลายออกจากนาโนพอร์สคาร์บอน
5. นำสารละลายตัวอย่างที่ได้จากข้อ (3) มาวิเคราะห์หาปริมาณยาคาร์บามาซีพีน ด้วยเครื่อง UV-VIS โดยความยาวคลื่นสูงสุดที่ใช้เท่ากับ 285 นาโนเมตร
6. หาไอโซเทอมการดูดซับเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและความสามารถในการดูดซับที่เข้าสู่สมดุล โดยนำมาสร้างแบบจำลองทั้ง 3 ดังนี้ Langmuir isotherm, Freundlich isotherm และ Temkin isotherm

3.4.2 การศึกษาระยะเวลาการดูดซับ

1. ชั่งนาโนพอร์สคาร์บอน 0.5 กรัม
2. เติมน้ำสารละลายคาร์บามาซีพีนใส่ลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 25 - 600 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. นำขวดรูปชมพู่ไปวางในเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาที ณ อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90 และ 120 นาที และทำการเก็บตัวอย่างแต่ละช่วงเวลา
4. เมื่อครบเวลา 120 นาที กรองแยกสารละลายออกจากนาโนพอร์สคาร์บอน
5. นำสารละลายตัวอย่างที่ได้จากข้อ (3) มาวิเคราะห์หาปริมาณยาคาร์บามาซีพีน ด้วยเครื่อง UV-VIS โดยความยาวคลื่นสูงสุดที่ใช้เท่ากับ 285 นาโนเมตร
6. หาจลนศาสตร์ในการดูดซับเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและความสามารถในการดูดซับของแต่ละช่วงเวลา โดยนำมาสร้างแบบจำลองทั้ง 3 ดังนี้ Pseudo-first order, Pseudo-second order และ Elovich

3.4.3 การศึกษาอุณหภูมิในการดูดซับ

1. ชั่งนาโนพอร์สคาร์บอน 0.5 กรัม
2. เติมน้ำสารละลายคาร์บามาซีฟีนใส่ลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 25 - 600 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. นำขวดรูปชมพู่ไปวางในเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิ 25, 45 และ 55 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90 และ 120 นาที และทำการเก็บตัวอย่างแต่ละช่วงเวลา
4. เมื่อครบเวลา 120 นาที กรองแยกสารละลายออกจากนาโนพอร์สคาร์บอน
5. นำสารละลายตัวอย่างที่ได้จากข้อ (3) มาวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บามาซีฟีน ด้วยเครื่อง UV-VIS โดยความยาวคลื่นสูงสุดที่ใช้เท่ากับ 285 นาโนเมตร
6. ทำการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์

3.4.4 การนำกลับมาใช้ใหม่ของนาโนพอร์สคาร์บอน

1. ชั่งนาโนพอร์สคาร์บอน 0.25 กรัม
2. เติมน้ำสารละลายคาร์บามาซีฟีนใส่ลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นสารละลาย 50 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. นำขวดรูปชมพู่ไปวางในเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 250 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 90 นาที
4. เมื่อครบเวลา 90 นาที กรองแยกสารละลายออกจากนาโนพอร์สคาร์บอน
5. อบนาโนพอร์สคาร์บอนที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. คาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ภายใต้แก๊สไนโตรเจน

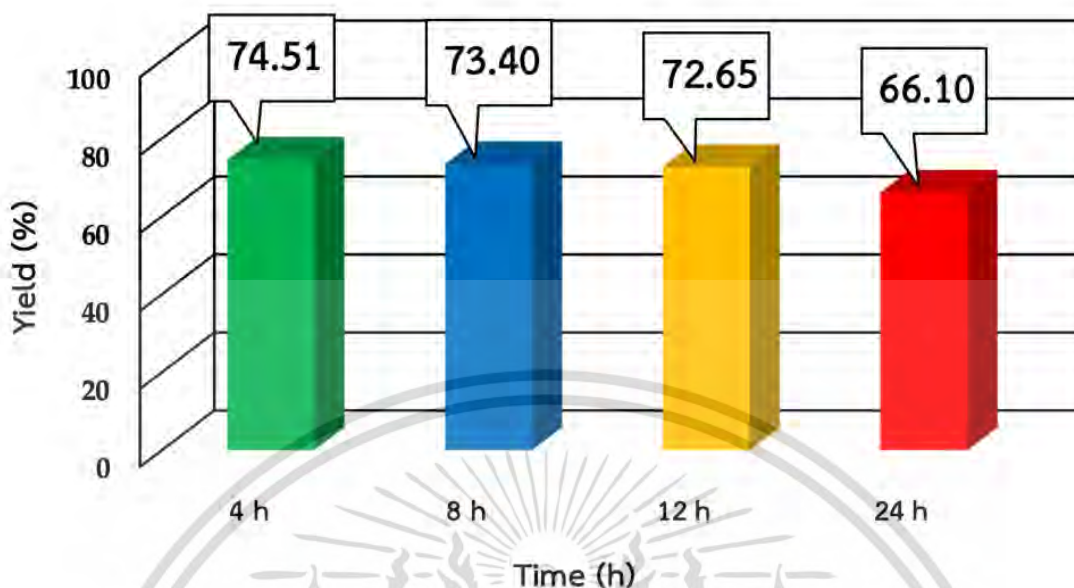
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกศึกษาการเตรียมนาโนพอร์สคาร์บอน โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันและขั้นตอนที่ 2 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนมาซีพินด้วยนาโนพอร์สคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงสุดที่เตรียมได้จากขั้นตอนแรก โดยศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ การดูดซับซับจลนพลศาสตร์ และการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์

4.1 การศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

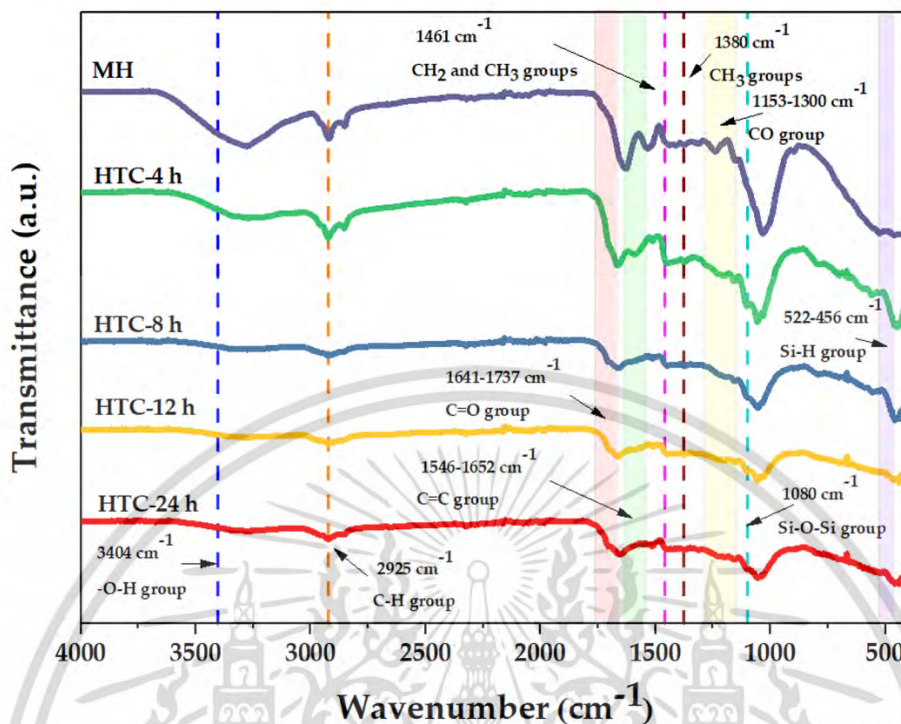
ศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของกากเปียร์โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง หลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะได้ไฮโดรซาร์ เปรียบเทียบเวลาในการทำไฮโดรเทอร์มัลที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ (%yield) ของไฮโดรซาร์ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการให้ความร้อนโดยใช้น้ำที่อุณหภูมิสูงใน Autoclave ทำให้ส่วนประกอบชีวมวล เช่น เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเกิดการย่อยสลาย เมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายของส่วนประกอบชีวมวลเพิ่มขึ้น แต่ผลเสียทำให้ปริมาณมวลผลผลิตน้อยลง เนื่องจากออกซิเจนมีการสลายตัวไปในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในทางกลับกันเมื่อระยะเวลาน้อยลงจะเหลือปริมาณมวลผลผลิตไฮโดรซาร์มากขึ้น แต่จะลดโอกาสในการย่อยสลายของส่วนประกอบชีวมวล จากการศึกษาเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล พบว่าเมื่อเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ผลผลิตไฮโดรซาร์จากกากเปียร์มีปริมาณที่ลดลง เนื่องจากความร้อนทำให้โมเลกุลของน้ำแพร่เข้าไปทำลายส่วนประกอบของกากเปียร์รวมทั้งโครงสร้างบางส่วนกลายเป็นทาร์และแก๊ส เมื่อใช้ระยะเวลานานขึ้นทำให้ผลผลิตไฮโดรซาร์ที่ได้อยู่ในรูปของแก๊สมากขึ้นร้อยละผลได้ลดลง ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทั้งกายภาพและทางเคมีที่ได้จะมีองค์ประกอบคาร์บอนสูง โดยร้อยละผลได้ของไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง คือ 74.51, 73.40, 72.65 และ 66.10 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ร้อยละผลได้ของไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง

4.1.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

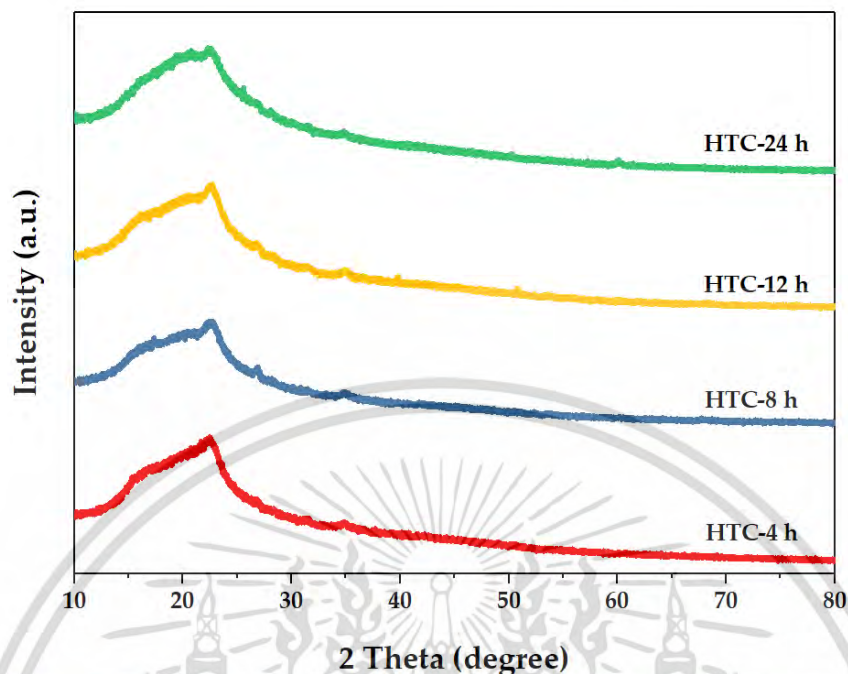
เปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในกากเบียร์และไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.2 จากรูป พบว่าที่ตำแหน่ง 3404 cm^{-1} สามารถระบุเป็น -OH stretching ของลิกนิน ที่ตำแหน่ง 2925 cm^{-1} สามารถระบุเป็น C-H stretching ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ในช่วงที่ตำแหน่ง $1641\text{--}1737\text{ cm}^{-1}$, $1546\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$ สามารถระบุเป็นพันธะ C=O stretching และพันธะคีโตนของลิกนิน และ C=C stretching ของลิกนิน ตามลำดับ ที่ตำแหน่ง 1461 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} แสดงถึงพันธะ CH_2 และ CH_3 ในช่วงที่ตำแหน่ง $1153\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึง พันธะ CO ในแลคโตน ตำแหน่งพิก 1080 cm^{-1} แสดงถึงกลุ่มฟังก์ชัน Si-O-Si และที่ตำแหน่ง $522\text{--}456\text{ cm}^{-1}$ แสดงกลุ่มฟังก์ชัน Si-H จากผลการวิเคราะห์เมื่อเปรียบเทียบกากเบียร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมีลักษณะหมู่ฟังก์ชันที่ลดลง และเกิดการสลายหายไปเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งมีความแตกต่างอย่างชัดเจนกับตัวอย่างของกากเบียร์ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลซึ่งมีลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏอยู่เป็นจำนวนมาก



รูปที่ 4.2 กราฟ FT-IR ของกากเป็ยร์ (MH) และไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 4 (HTC-4h), 8 (HTC-8h), 12 (HTC-12h) และ 24 (HTC-24h) ชั่วโมง

4.1.2 การศึกษาความเป็นผลึกในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

ความเป็นผลึกของไฮโดรซาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลาแตกต่างกัน 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าทั้ง 4 ตัวอย่างมีลักษณะใกล้เคียงกัน พบพีกกว้างที่ตำแหน่ง 2θ ในช่วง $23.88^\circ - 26.50^\circ$ แสดงถึงโครงสร้างกราฟไฟต์ ลักษณะของพีกบ่งบอกความเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) ของไฮโดรซาร์ทั้ง 4 ตัวอย่าง



รูปที่ 4.3 กราฟ XRD ของไฮโดรชาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา

4 (HTC-4h), 8 (HTC-8h), 12 (HTC-12h) และ 24 (HTC-24h) ชั่วโมง

จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นของปริมาณร้อยละผลได้ การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและการศึกษาความเป็นผลึกของไฮโดรชาร์ แสดงให้เห็นว่าไฮโดรชาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลา 12 ชั่วโมง เป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่เหมาะสมเนื่องจากมีปริมาณผลผลิตมวล 72.65% และมีการสลายหายไปของหมู่ฟังก์ชันเทียบเท่ากับผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา 24 ชั่วโมง จึงเลือกไฮโดรชาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา 12 ชั่วโมงเพื่อทำการศึกษาระดับด้วยสารเคมีในตอนถัดไป

4.2 การศึกษาการกระตุ้นด้วยสารเคมี และการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

กระตุ้นไฮโดรชาร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์ (KOH:NaCl) ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ต่างกัน ได้แก่ 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 จากนั้นไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารเคมีและไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเรียกว่า นาโนพอร์สคาร์บอน ในงานวิจัยนี้ ศึกษาอัตราการกระตุ้น KOH:NaCl ที่ 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้นาโนพอร์สคาร์บอน จากการกระตุ้นที่สภาวะต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.1 ทำการศึกษาความเป็นผลึก ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน และศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของนาโนพอร์สคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

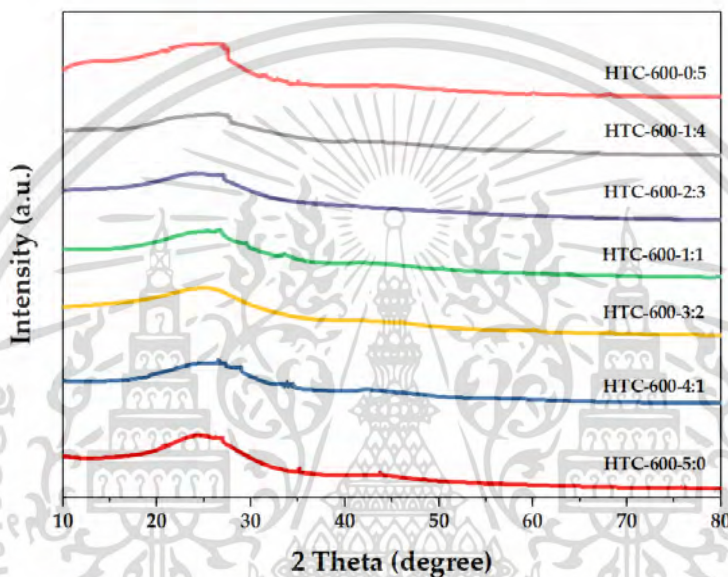
ตารางที่ 4.1 สภาวะในการกระตุ้นนาโนพอร์สคาร์บอน

KOH:NaCl	อุณหภูมิ	ตัวย่อ
5:0	600	HTC-600-5:0
4:1		HTC-600-4:1
3:2		HTC-600-3:2
1:1		HTC-600-1:1
2:3		HTC-600-2:3
1:4		HTC-600-1:4
0:5		HTC-600-0:5
5:0	700	HTC-700-5:0
4:1		HTC-700-4:1
3:2		HTC-700-3:2
1:1		HTC-700-1:1
2:3		HTC-700-2:3
1:4		HTC-700-1:4
0:5		HTC-700-0:5
0:0	800	HTC-800-0:0
5:0		HTC-800-5:0
4:1		HTC-800-4:1
3:2		HTC-800-3:2
1:1		HTC-800-1:1
2:3		HTC-800-2:3
1:4		HTC-800-1:4
0:5	HTC-800-0:5	
5:0	900	HTC-900-5:0
4:1		HTC-900-4:1
3:2		HTC-900-3:2
1:1		HTC-900-1:1
2:3		HTC-900-2:3
1:4		HTC-900-1:4
0:5		HTC-900-0:5

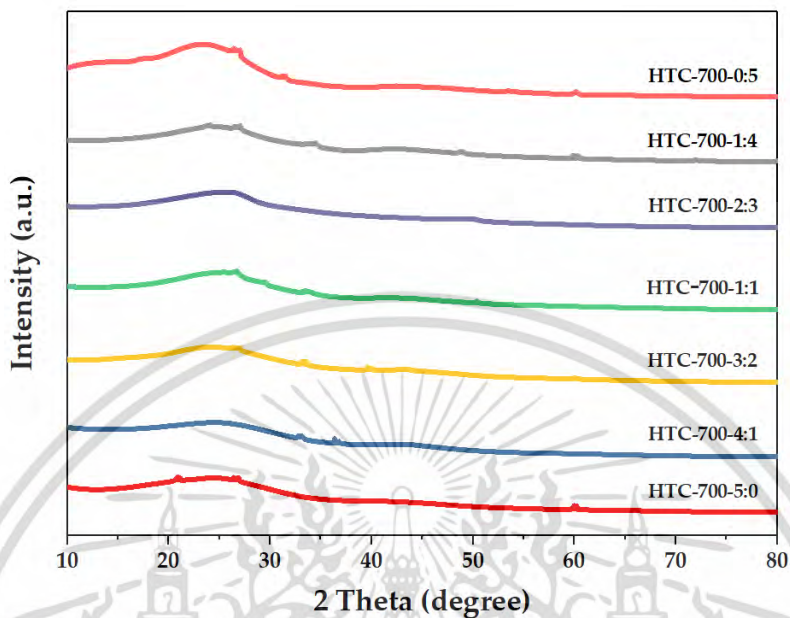
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 การศึกษาความเป็นผลึกของนาโนพอร์สคาร์บอน

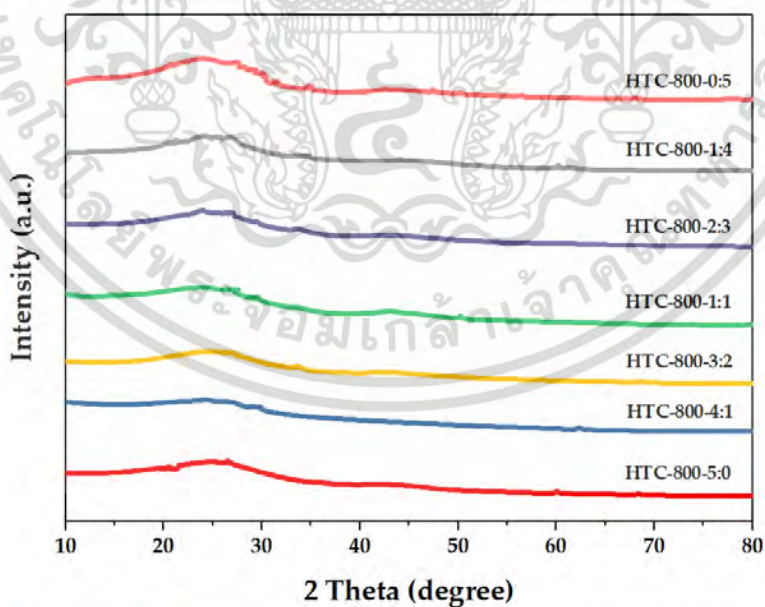
วิเคราะห์ความเป็นผลึกของนาโนพอร์สคาร์บอนที่กระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, 0:5 และไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูป 4.4, 4.5, 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีกราฟใกล้เคียงกัน คือ พบพีคกว้างในช่วง 2θ เท่ากับ $23.88^\circ - 26.5^\circ$ สอดคล้องกับโครงสร้างระนาบ (002) ของกราฟไฟต์แสดงถึงความเข้มของการเลี้ยวเบนในบริเวณมุมที่ต่ำ มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบหรือเป็นอสัณฐานวิทยา



รูปที่ 4.4 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 1 ชั่วโมง

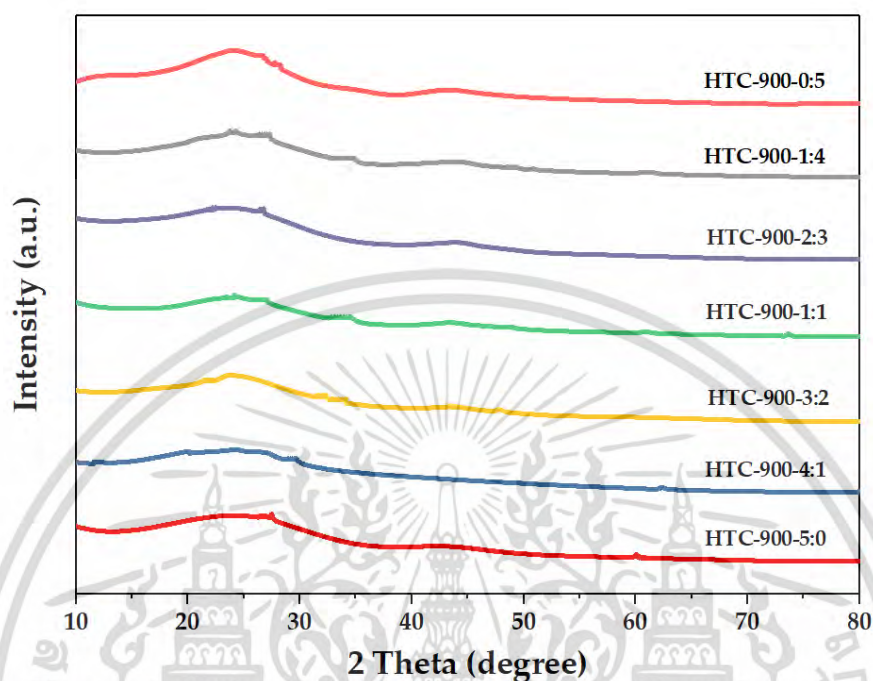


รูปที่ 4.5 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง

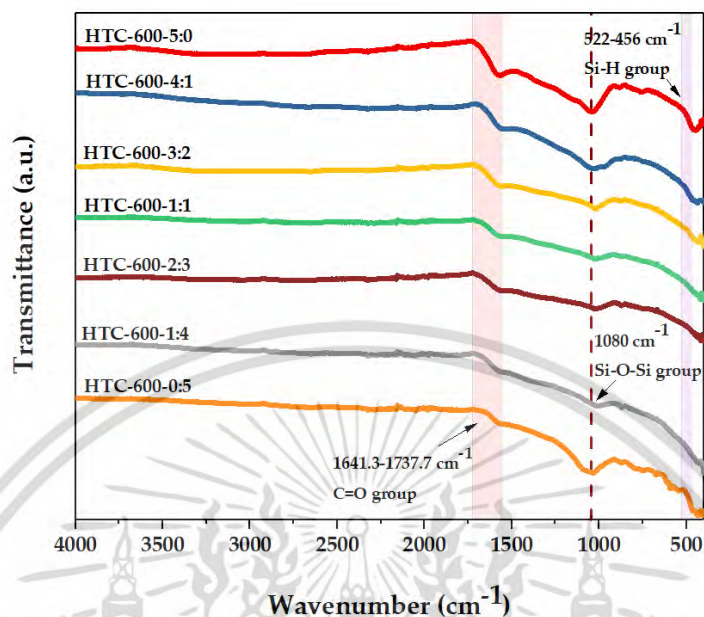
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



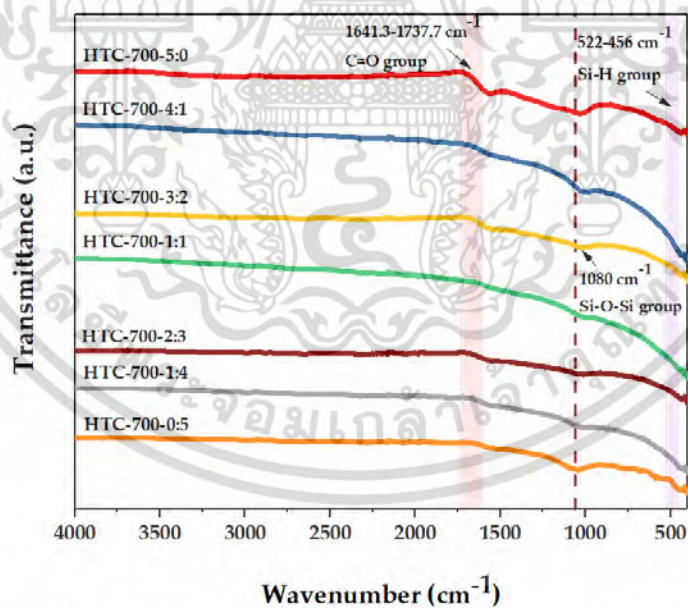
รูปที่ 4.7 กราฟ XRD ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เวลา 1 ชั่วโมง

4.2.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของนาโนพอร์สคาร์บอน

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของนาโนพอร์สคาร์บอนที่กระตุ้นด้วย KOH ต่อ NaCl ที่อัตราส่วนที่ 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, 0:5 และไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูป 4.8, 4.9, 1.10 และ 4.11 ตามลำดับ พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีกราฟที่ใกล้เคียงกันคือ เกิดการสลายหายไปของส่วนประกอบชีวมวลที่เป็นกลุ่มของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ตำแหน่ง 3404 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , $1546 - 1652\text{ cm}^{-1}$, 1461 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} และ $1153 - 1300\text{ cm}^{-1}$ แต่ยังคงพบว่ามีพีคที่ยังปรากฏให้เห็นอยู่ที่ตำแหน่ง $1641 - 1737\text{ cm}^{-1}$, 1080 cm^{-1} เป็นพันธะคีโตนของลิกนิน และเป็น Si-O-Si ซึ่งเป็นซิลิกาที่เป็นส่วนประกอบของกากเปียร์ ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าสารเคมีที่กระตุ้นด้วย KOH และ NaCl ที่อุณหภูมิ 800 – 900 °C ส่งผลให้เกิดการย่อยสลายของส่วนประกอบชีวมวลมากที่สุด [34-36]

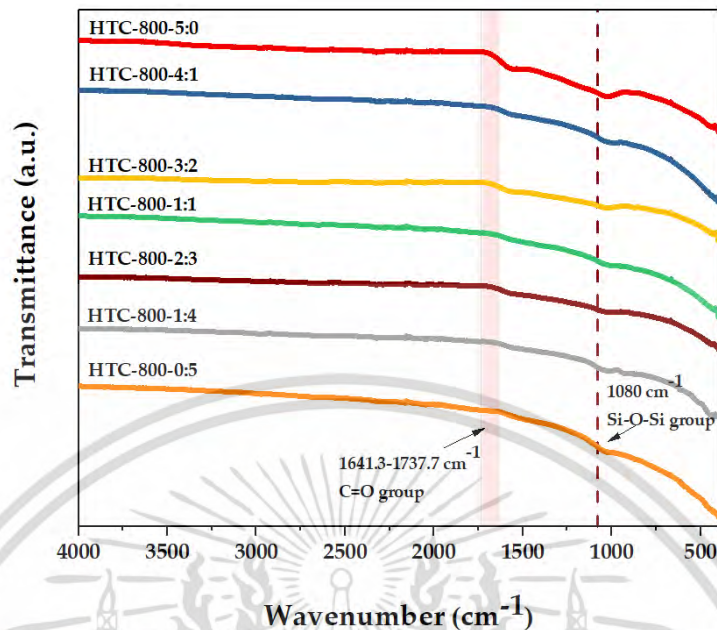


รูปที่ 4.8 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 1 ชั่วโมง

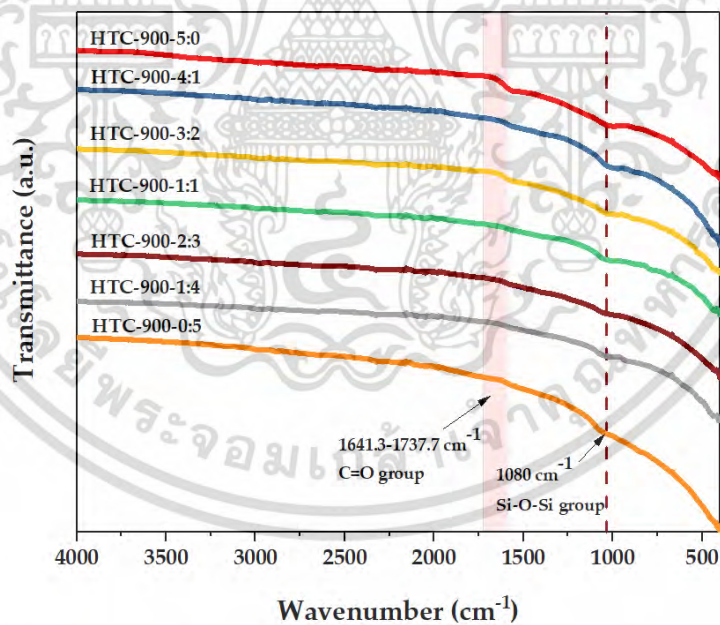


รูปที่ 4.9 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง

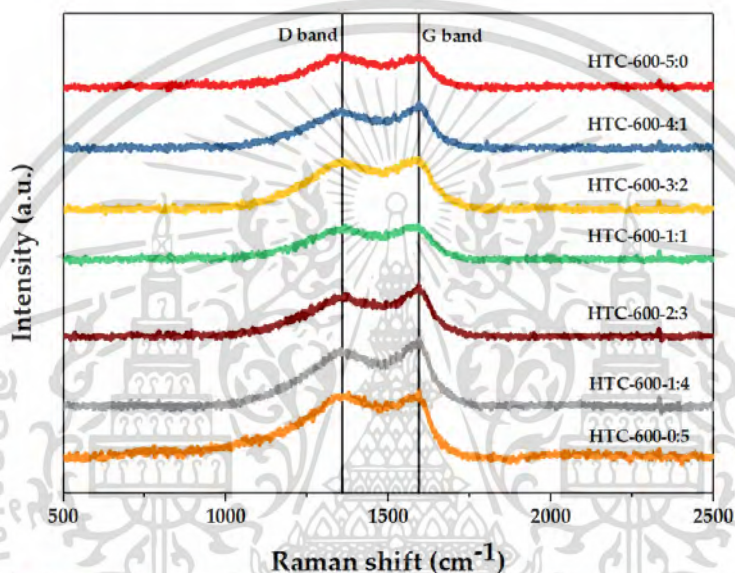


รูปที่ 4.11 กราฟ FT-IR ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เวลา 1 ชั่วโมง

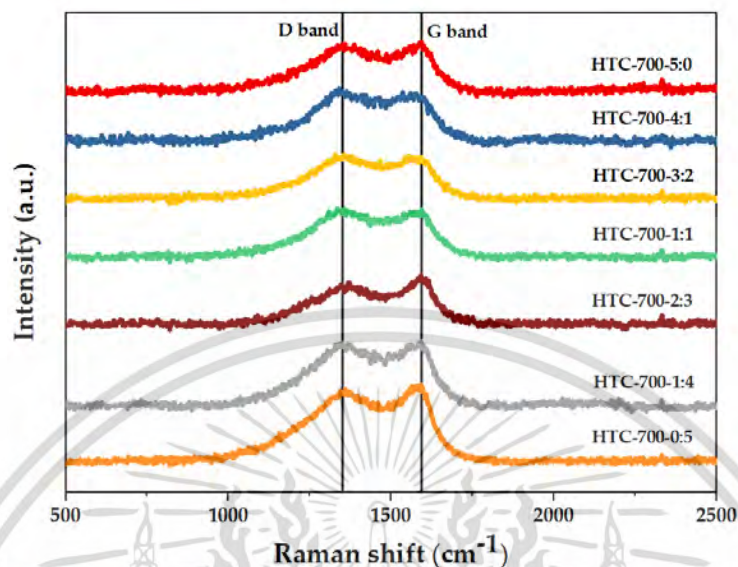
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 การศึกษาโครงสร้างอสัณฐานของนาโนพอร์สคาร์บอน

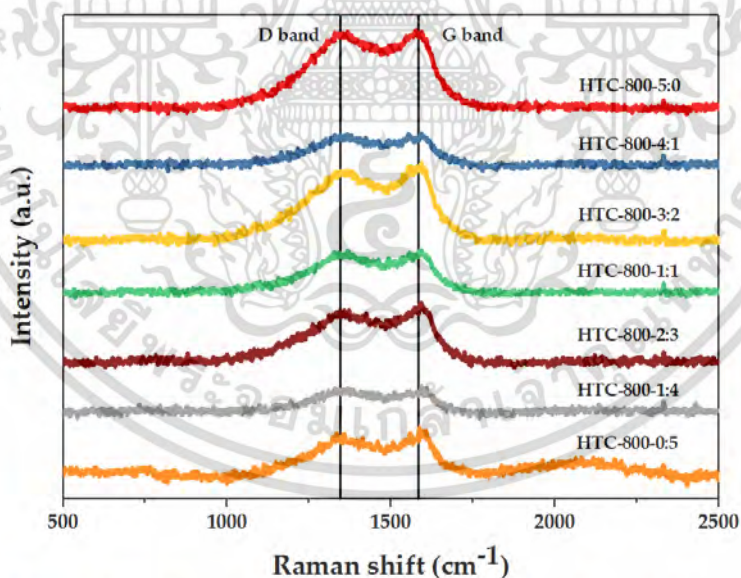
วิเคราะห์โครงสร้างอสัณฐานของนาโนพอร์สคาร์บอนที่กระตุ้นด้วย KOH ต่อ NaCl ที่อัตราส่วนที่ 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4, 0:5 และไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงดังรูป 4.12, 4.13, 1.14 และ 4.15 ตามลำดับ พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีกราฟใกล้เคียงกันคือ มีค่าอัตราส่วนของ (I_D/I_G) อยู่ระหว่าง คือ 0.85 - 0.99 ซึ่งเป็นค่าที่มีค่าเข้าใกล้ 1 บ่งบอกถึงความเป็นอสัณฐานหรือโครงสร้างมีการจัดเรียงตัวกันไม่เป็นระเบียบ ดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.12 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 1 ชั่วโมง

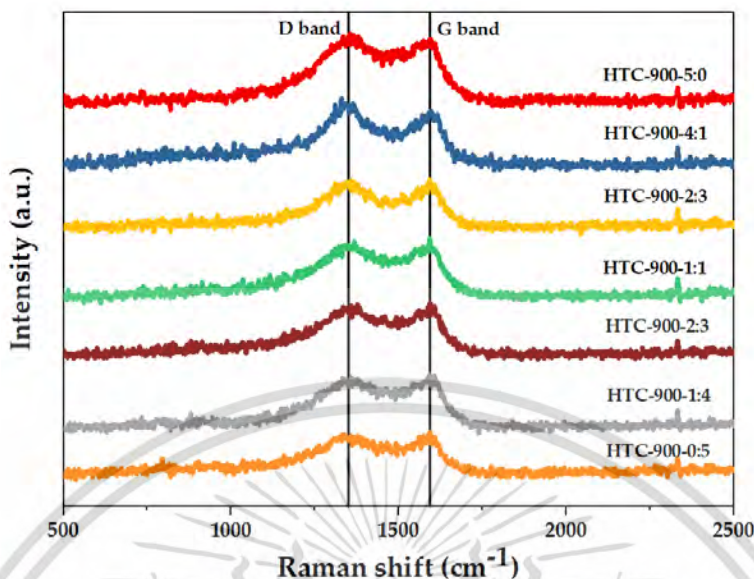


รูปที่ 4.13 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 กราฟ Raman spectroscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 แสดงอัตราส่วน I_D/I_G ของเปลือกข้าวมอลต์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ที่เวลา 1 ชั่วโมง

Ratio KOH:NaCl	I_D/I_G			
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
5:0	0.99	0.96	0.96	0.99
4:1	0.85	0.98	0.96	0.99
3:2	0.96	0.99	0.89	0.98
1:1	0.97	0.97	0.98	0.94
2:3	0.82	0.85	0.88	0.93
1:4	0.85	0.98	0.95	0.95
0:5	0.98	0.99	0.99	0.91

จากการศึกษา XRD, FTIR และ Raman ของนาโนพอร์สคาร์บอน ที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ

600 °C, 700 °C, 800 °C และ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าอุณหภูมิที่ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนการกระตุ้น KOH:NaCl ที่ 1:1 เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกที่อุณหภูมิ 800 °C ทำการวิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร FE-SEM และ BET เนื่องจากมีการสลายหายไปของชีวมวลใกล้เคียงกับอุณหภูมิ 900 °C

4.2.4 การวิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสารและการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ

การวิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสารประกอบด้วย สารระเหย เถ้าและคาร์บอนคงที่ ของนาโนพอร์สคาร์บอน แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า นาโนพอร์สคาร์บอนที่ไม่ได้กระตุ้นด้วย KOH และ NaCl ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (HTC-800-0:0) มีคาร์บอนคงที่สูงที่สุด 64.79% แสดงถึงความเสถียรของโครงสร้าง และมีปริมาณเถ้าค่อนข้างสูง 16.00% ซึ่งส่งผลต่อพื้นผิวของรูพรุน และวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและออกซิเจนของนาโนพอร์สคาร์บอนเพื่อเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของธาตุ แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนแต่ละตัวอย่างประกอบไปด้วยปริมาณธาตุสารอินทรีย์ที่แตกต่างกันออกไป องค์ประกอบหลักของนาโนพอร์สคาร์บอนยังคงเป็นคาร์บอน จากผลจะเห็นได้ว่าปริมาณคาร์บอนอยู่ในช่วง 68.87-55.27% ไฮโดรเจนอยู่ในช่วง 3.63-2.18% ไนโตรเจนอยู่ในช่วง 5.17-2.28% และออกซิเจนอยู่ในช่วง 23.44-37.65% เมื่อเปรียบเทียบกับนาโนพอร์สคาร์บอนแต่ละชนิด

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร

Condition	Proximate Analysis (d.b., %)		
	สารระเหย	เถ้า	คาร์บอนคงที่
HTC-800-0:0	11.36	16.00	64.79
HTC-800-5:0	34.11	16.73	26.03
HTC-800-4:1	30.67	14.83	31.89
HTC-800-3:2	30.10	17.10	35.91
HTC-800-1:1	25.44	14.03	38.94
HTC-800-2:3	26.64	17.44	39.23
HTC-800-1:4	20.00	19.01	46.06
HTC-800-0:5	13.38	18.58	60.28

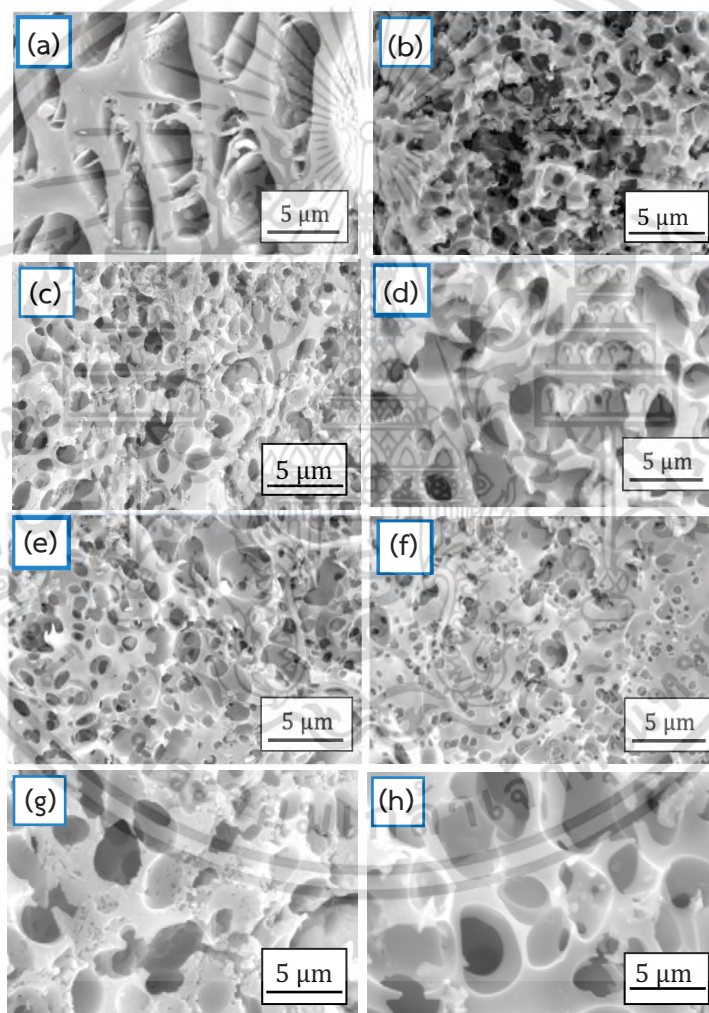
ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ

Condition	Ultimate Analysis (d.a.f, %)			
	คาร์บอน (%)	ไฮโดรเจน (%)	ไนโตรเจน (%)	ออกซิเจน (%)
HTC-800-0:0	68.87	2.52	5.17	23.44
HTC-800-5:0	55.27	3.63	3.47	37.65
HTC-800-4:1	59.77	3.21	2.36	34.65
HTC-800-3:2	58.53	3.38	3.96	34.12
HTC-800-1:1	62.02	3.16	2.28	32.54
HTC-800-2:3	58.46	3.31	3.49	34.74
HTC-800-1:4	59.52	2.87	3.08	34.52
HTC-800-0:5	66.68	2.18	4.63	26.52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.5 การศึกษาสัณฐานวิทยาพื้นผิว

รูปที่ 4.16 แสดงภาพ field emission scanning electron microscopy ของนาโนพอร์สคาร์บอน ศึกษาสัณฐานวิทยารายละเอียดของพื้นผิวที่กำลังขยาย 20,000 เท่า พบว่า HTC-800-0:0 ที่ไม่ได้กระตุ้นด้วย KOH และ NaCl มีรูพรุนขนาดใหญ่ มีความไม่เท่ากันของรูพรุน การกระจายตัวไม่สม่ำเสมอและไม่เป็นระเบียบ ในทางตรงกันข้ามลักษณะพื้นผิวของ HTC-800-0:5, HTC-800-1:1, HTC-800-1:4, HTC-800-2:3, HTC-800-3:2, HTC-800-4:1, HTC800-5:0 ที่กระตุ้นด้วย KOH:NaCl อัตราส่วนแตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.16b-h พื้นผิวมีลักษณะสัณฐานวิทยาคล้ายฟองน้ำแตกออกเป็นกลุ่มริ้วและมีปริมาณรูพรุนกระจายทั่วพื้นผิวเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากการกระตุ้นทางเคมีที่ส่งผลต่อการเพิ่มจำนวนรูพรุนและพื้นที่ผิวมากขึ้น

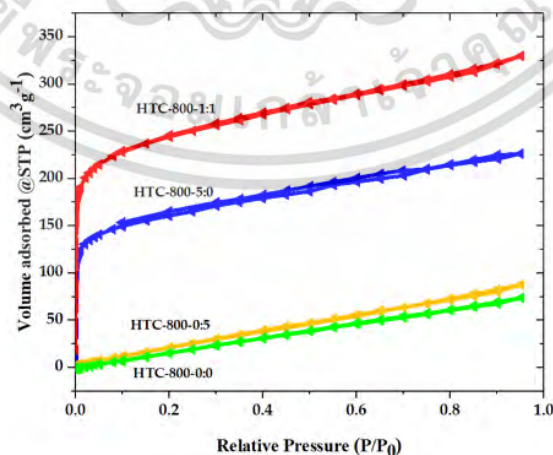


รูปที่ 4.16 FE-SEM ของนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 °C เวลา 1 ชั่วโมง (a) HTC-800-0:0, (b) HTC-800-5:0, (c) HTC-800-4:1, (d) HTC-800-3:2, (e) HTC-800-1:1, (f) HTC-800-2:3, (g) HTC-800-1:4 และ (h) HTC-800-0:5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

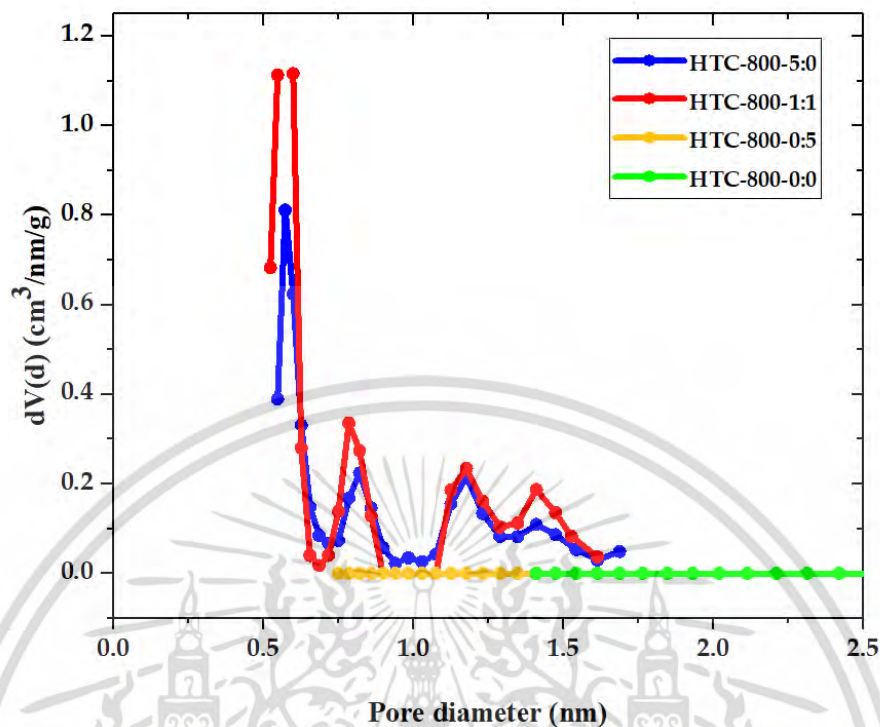
4.2.6 การศึกษาพื้นที่ผิวและการกระจายรูพรุน

คุณสมบัติเชิงโครงสร้างที่มีรูพรุนและการกระจายขนาดของรูพรุนโดยใช้ทฤษฎีความหนาแน่นฟังก์ชัน (DFT) โดย nitrogen adsorption-desorption แสดงในรูปที่ 4.17 และการกระจายตัวรูพรุน แสดงในรูปที่ 4.18 จากการจำแนกไอโซเทอรั่มการดูดซับตามมาตรฐานระบบ IUPAC ไอโซเทอรั่มการดูดซับของ HTC800-0:0, HTC-800-0:5, HTC-800-5:0 และ HTC-800-1:1 มีลักษณะไอโซเทอรั่มแบบประเภทที่ I ประกอบด้วยรูพรุนแบบไมโครพอร์เป็นไอโซเทอรั่มการดูดซับที่เป็นชั้นเดียว ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ ในขณะที่ความดันสัมพัทธ์สูงเข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเพียงเล็กน้อย การกระจายตัวรูพรุน ตามรูป 4.18 การกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์มีบทบาทสำคัญต่อโครงสร้างรูพรุนของนาโนพอร์สคาร์บอน ส่งผลให้นาโนพอร์สคาร์บอนที่ได้มีรูพรุนและพื้นที่ผิวต่างกัน พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ NPC แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่า HTC-800-0:0 ที่ไม่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีมีพื้นที่ผิว $176.61 \text{ m}^2/\text{g}$, HTC-800-5:0, HTC-800-1:1, HTC-800-0:5 มีพื้นที่ผิว $595.02 \text{ m}^2/\text{g}$, $906.73 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $127.40 \text{ m}^2/\text{g}$ แสดงให้เห็นว่าผลจากการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วนแตกต่างกันส่งผลต่อพื้นที่ผิวของ NPC โดยเมื่อกระตุ้น KOH ลงไปในสารตั้งต้นของ NPC จะเกิดโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ซึ่ง KOH จะถูกเปลี่ยนเป็น K_2CO_3 จากนั้น K_2CO_3 จะสลายตัวเป็นโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) กับคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยปฏิกิริยาระหว่าง KOH และสารตั้งต้นส่งผลให้เกิดรูพรุนที่ดีขึ้น และการกระตุ้นด้วย NaCl เป็นกระบวนการแตกหักและการรวมตัวระหว่างโลหะอัลคาไลน์และคาร์บอน ส่งผลให้พื้นระเคมีเสถียรมากขึ้น NaCl ทำให้หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนซึ่งจะเกิดเป็นสารตัวกลาง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สารตัวกลางโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน สารตัวกลางจะเกิดเป็นสารระเหยและส่งผลให้เกิดช่องว่างบนพื้นผิว ทำให้พื้นผิวสูงขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเนื่องมาจากการกระตุ้นด้วยโซเดียมคลอไรด์เพียงอย่างเดียวไม่สามารถทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น หรือเกิดจากสาเหตุการอุดตันของโซเดียมคลอไรด์ในรูพรุนจึงทำให้พื้นที่ผิวมีขนาดลดลง ที่อัตราส่วนของ KOH และ NaCl เท่ากับ 1:1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด



รูปที่ 4.17 N_2 adsorption-desorption isotherm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 การกระจายตัวรูพรุน

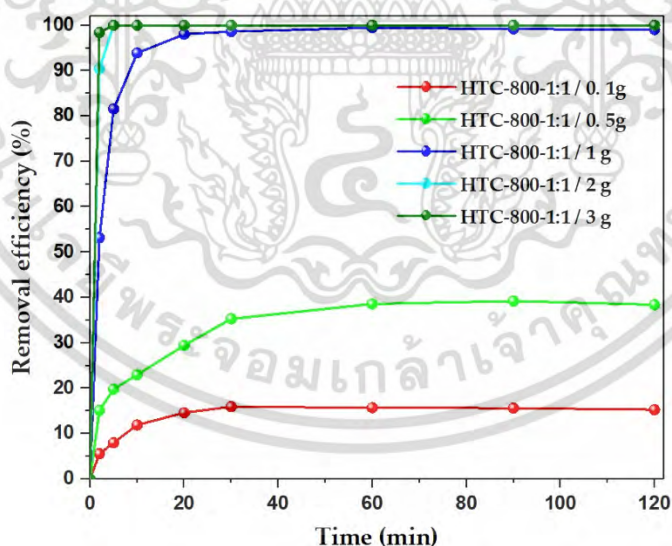
ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของนาโนพอร์สคาร์บอน

Condition	S_{BET} (m^2/g)	Micropore surface (m^2/g)	External surface area (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	D_{average} (nm)
HTC-800-0:0	176.61	0.00	176.61	0.00	3.40
HTC-800-5:0	595.02	368.92	226.10	0.10	4.31
HTC-800-4:1	484.29	195.65	288.63	0.08	3.42
HTC-800-3:2	346.39	183.35	163.04	0.08	3.40
HTC-800-1:1	906.73	620.41	286.32	0.25	3.06
HTC-800-2:3	382.34	0.00	382.34	0.26	3.42
HTC-800-1:4	327.42	171.00	156.42	0.07	3.41
HTC-800-0:5	127.40	0.00	127.40	0.00	3.40

จากการศึกษาการกระตุ้นด้วย KOH:NaCl ที่อัตราส่วน 5:0, 1:1, และ 0:5 โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C, 700 °C, 800 °C และ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยอัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชัน ความเป็นอสัญฐานวิทยา และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด 906.73 m²/g ดังนั้นจึงเลือกนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 ที่อัตราส่วน 1:1 (HTC-800-1:1) เพื่อทำการศึกษาดูดซับคาร์บามาซีพีนในขั้นตอนถัดไป

4.3 การศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอน

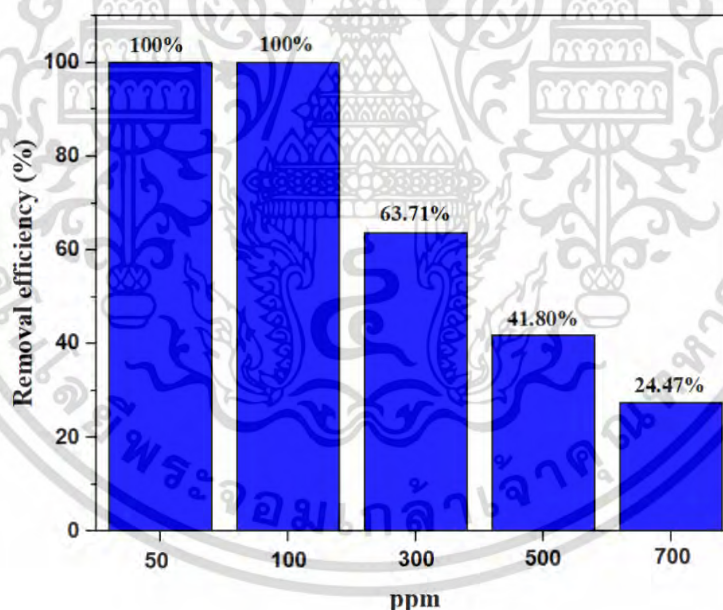
จากการศึกษาปริมาณของนาโนพอร์สคาร์บอนที่แตกต่างกัน ประกอบไปด้วย 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 กรัม ความเข้มข้นสารละลาย 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที แสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าเมื่อปริมาณของนาโนพอร์สคาร์บอนเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการกำจัดคาร์บามาซีพีนจะเพิ่มขึ้นเท่ากับ 99.98% ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มที่ลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณนาโนพอร์สคาร์บอน ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดคาร์บามาซีพีน ดังนั้นเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการดูดซับ การกำจัดและความคุ้มค่า ดังนั้นจึงเลือกนาโนพอร์สคาร์บอน 1 กรัม ไปทำการทดลองในขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 4.19 แสดงผลของปริมาณนาโนพอร์สคาร์บอนที่แตกต่างกันต่อการดูดซับคาร์บามาซีพีน

4.4 การศึกษาความเข้มข้นของคาร์บามาซีพิน

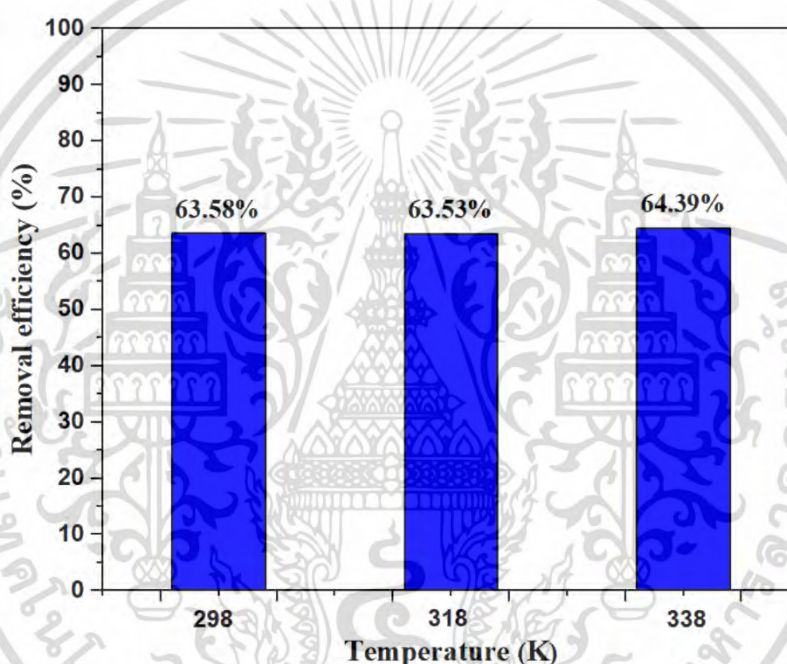
จากการศึกษาความเข้มข้นของคาร์บามาซีพินที่ความเข้มข้นต่างกันที่ 50, 100, 300, 500 และ 700 ppm ด้วยนาโนพอร์สคาร์บอน (HTC-800-1:1) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที แสดงดังรูปที่ 4.20 พบว่าความสามารถในการดูดซับคาร์บามาซีพินด้วยนาโนพอร์สคาร์บอน จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอยู่ในช่วง 50-100 ppm เป็นผลมาจากความเข้มข้นต่ำของสารละลายคาร์บามาซีพิน ซึ่งไม่เพียงพอต่อตำแหน่งการดูดซับทั้งหมดบนนาโนพอร์สคาร์บอน เกิดการชนกันระหว่างโมเลกุลของคาร์บามาซีพิน และนาโนพอร์สคาร์บอน เป็นผลทำให้สามารถดูดซับได้เต็มที่ และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น จำนวนตำแหน่งการดูดซับบนนาโนพอร์สคาร์บอนจะค่อยๆลดลง เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นทำให้เกิดแรงผลักในการเอาชนะความต้านทานการถ่ายโอน ซึ่งจะเป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดซับของนาโนพอร์สคาร์บอน เนื่องจากบริเวณของนาโนพอร์สคาร์บอนเข้าใกล้ความอิ่มตัวที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับจึงมีแนวโน้มคงที่ ดังนั้นความสามารถในการดูดซับของคาร์บามาซีพินด้วยนาโนพอร์สคาร์บอนจึงเพิ่มขึ้นและช้าลงอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ประสิทธิภาพในการกำจัดมีแนวโน้มลดลง เมื่อความเข้มข้นสารละลายสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับของนาโนพอร์สคาร์บอนจะค่อยๆถึงจุดอิ่มตัว



รูปที่ 4.20 แสดงผลของความเข้มข้นคาร์บามาซีพินที่แตกต่างกันโดยใช้นาโนพอร์สคาร์บอน

4.5 การศึกษาอุณหภูมิต่อการกำจัดคาร์บามาซีพิน

จากการศึกษาอุณหภูมิที่ 298, 318 และ 338 เคลวิน ความเข้มข้นสารละลาย 50 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 120 นาที แสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดคาร์บามาซีพินเท่ากับ 63.58%, 63.53% ที่อุณหภูมิ 298 และ 318 เคลวิน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 338 เคลวิน ประสิทธิภาพในการกำจัดเพิ่มขึ้นเป็น 64.39% แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับคาร์บามาซีพินจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 298 เป็น 338 เคลวิน ความสามารถในการดูดซับที่เพิ่มขึ้นของนาโนพอร์สคาร์บอนเป็นผลมาจากการขยายขนาดรูพรุนและกระตุ้นพื้นผิวตัวดูดซับตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นไปอีกจะเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออนคาร์บามาซีพิน ทำให้โมเลกุลของคาร์บามาซีพินเข้าไปในรูพรุนได้มากขึ้น



รูปที่ 4.21 แสดงผลของอุณหภูมิ 298, 318 และ 338 เคลวิน ต่อการกำจัดคาร์บามาซีพิน

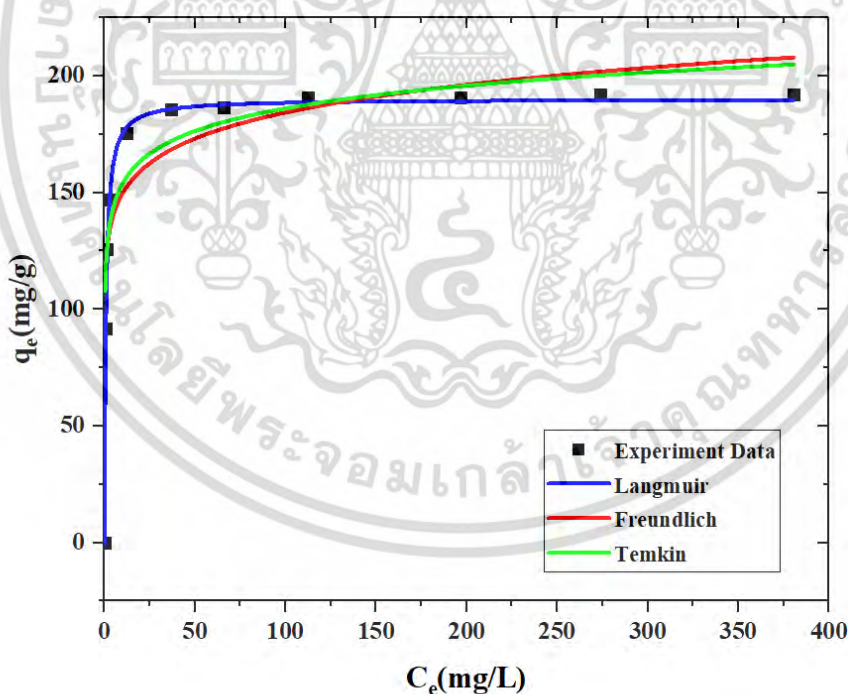
4.6 การศึกษาการดูดซับคาร์บามาซีพินด้วยนาโนพอร์สคาร์บอน

จากกระบวนการสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์ พบว่ากากเบียร์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 1:1 และผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (HTC-800-1:1) เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์นาโนพอร์สคาร์บอน เพื่อใช้ในการศึกษาการดูดซับยาคาร์บามาซีพิน โดยทำการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ ได้แก่ แบบจำลองแลงมัวร์ แบบจำลองฟรุนดลิช และแบบจำลองเทมคิน การศึกษาการดูดซับจลนพลศาสตร์ ได้แก่ แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และแบบจำลองอิลวิช และการศึกษาการดูดซับทางอุณหพลศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6.1 ไอโซเทอมการดูดซับ

ทำการทดลองการดูดซับคาร์บามาซีพีนโดยใช้นาโนพอร์สคาร์บอน (HTC-800-1:1) ที่ความเข้มข้นคาร์บามาซีพีน 25, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 300, 400, 500, 600 และ 700 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 120 นาที โดยใช้ตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอน 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของคาร์บามาซีพีนที่สมดุลและปริมาณคาร์บามาซีพีนที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิกคงที่ แสดงดังรูปที่ 4.22 จากการทดลองพบว่า ที่ความเข้มข้นต่ำความสามารถในการดูดซับคาร์บามาซีพีนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากความเข้มข้นของคาร์บามาซีพีนที่สมดุลมากกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ความสามารถในการดูดซับคาร์บามาซีพีนมีค่าใกล้เคียงกัน จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับตามแบบจำลองของแลงมัวร์ แบบจำลองฟรุนดิช และแบบจำลองเทมคิน พบว่าการดูดซับคาร์บามาซีพีนของ HTC-800-1:1 สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์มากกว่าไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิชและไอโซเทอมการดูดซับแบบเทมคิน เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของไอโซเทอมการดูดซับ มีค่าเท่ากับ 0.976 ซึ่งมากกว่าไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดิชและเทมคิน แสดงดังตาราง 4.6 สามารถอธิบายได้ว่าลักษณะการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียวไม่ซ้อนทับกัน การมีพื้นที่ผิวสูงสามารถแสดงประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดี



รูปที่ 4.22 เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับคาร์บามาซีพีนของ HTC-800-1:1

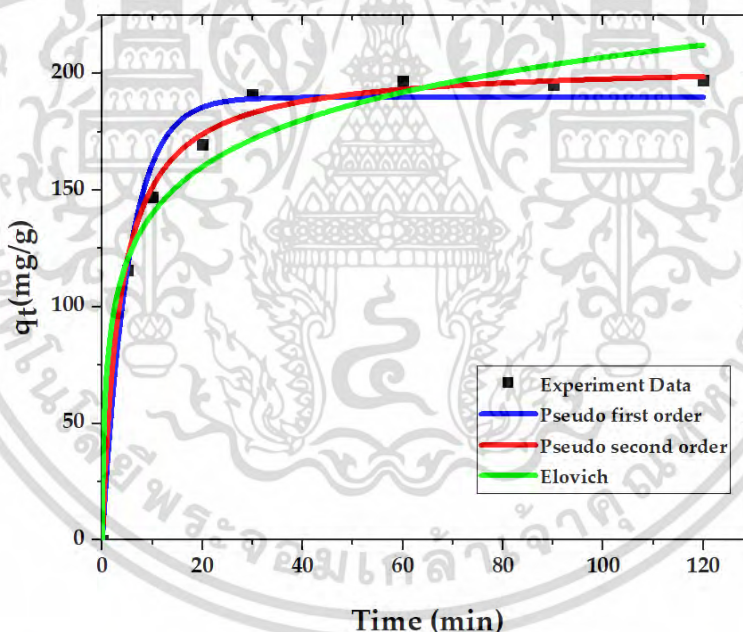
ตารางที่ 4.6 พารามิเตอร์ไอโซเทอมการดูดซับ

Model	Parameter	Carbamazepine (CBZ)
Langmuire	q_m	190.048±3.931
$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	k_L	1.190±0.174
	R^2	0.976
Freundlich	k_F	121.589±7.199
$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	n	0.090±0.013
	R^2	0.873
Temkin	B	5814.467±10769.565
$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$; $B = \frac{RT}{b}$	K_T	14.019±2.131
	R^2	0.946

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6.2 การดูดซับจลนพลศาสตร์

ทำการทดลองการดูดซับคาร์บามาซีพีนโดยนาโนพอร์สคาร์บอน (HTC-800-1:1) ที่ความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 120 นาที โดยตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอน 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคาร์บามาซีพีนที่ถูกดูดซับกับเวลาใดๆ ณ อุณหภูมิคงที่ แสดงดังรูปที่ 4.23 จากการทดลองพบว่า เมื่อระยะเวลาในการดูดซับเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นโดยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในเวลาช่วง 20 นาทีแรก เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีตำแหน่งการดูดซับที่สามารถดูดซับคาร์บามาซีพีนในปริมาณที่มากจึงสามารถดูดซับได้อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆจนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 60 นาที จากการศึกษาแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม แบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และอีโลวิช พบว่าการดูดซับคาร์บามาซีพีนของ HTC-800-1:1 สอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับสองเทียมเนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มีค่า 0.995 และความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่คำนวณได้ที่สมดุลและเวลาการดูดซับของคาร์บามาซีพีน คือ 204.678 mg/g แสดงค่าดังตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.23 เส้นโค้งจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บามาซีพีนของ HTC-800-1:1

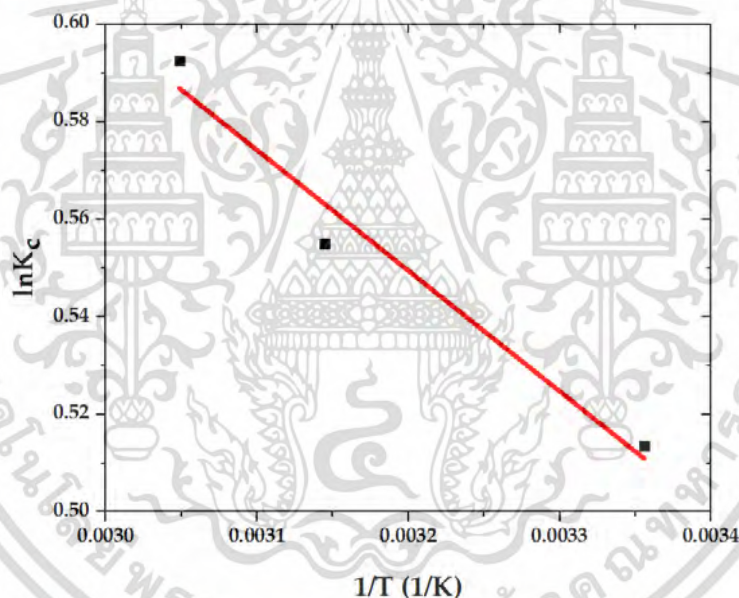
ตารางที่ 4.7 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การดูดซับ

Model	Parameter	Carbamazepine (CBZ)
Pseudo-first-order (PFO)	k_1	189.919±5.662
$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e	0.189±0.0259
	R^2	0.971
	Pseudo-second-order (PSO)	k_2
$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1}$	q_e	204.679±3.100
	R^2	0.995
	Elovich	α
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	β	0.034±0.004
	R^2	0.972

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6.3 การดูดซับทางอุณหพลศาสตร์

ทำการทดลองการดูดซับคาร์บอนมาซีพีนโดยนาโนพอร์สคาร์บอน (HTC-800-1:1) ที่ความเข้มข้นคาร์บอนมาซีพีน 300 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 90 นาที โดยตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอน 0.25 กรัม ที่อุณหภูมิ 298K, 318K และ 338K ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที ศึกษาอุณหพลศาสตร์เพื่อทำนายการเกิดขึ้นเองได้ของกระบวนการดูดซับ เมื่อนำข้อมูลมาหาความสัมพันธ์ระหว่าง $\log K_c$ และ $1/T$ จะได้ดังรูปที่ 4.24 สามารถคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ แสดงค่าดังตารางที่ 4.8 พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีมีค่าเป็นบวกเท่ากับ 2.056 KJ/mol แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับคาร์บอนมาซีพีนเป็นกระบวนการดูดความร้อน ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ 11.146 J/K mol สามารถอธิบายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงในระบบที่โมเลกุลหรืออนุภาคมีความยุ่งเหยิงหรือไม่เป็นระเบียบเมื่อเอนโทรปีสูง และค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเท่ากับ -1.272 KJ/mol ซึ่งติดลบบ่งบอกได้ว่าระบบกระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นเองได้



รูปที่ 4.24 อุณหพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนมาซีพีนของ HTC-800-1:1

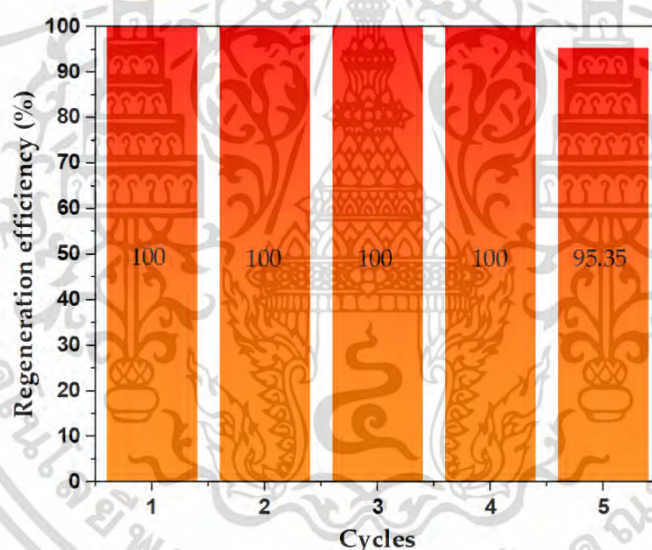
ตารางที่ 4.8 พารามิเตอร์อุณหพลศาสตร์การดูดซับ

อุณหภูมิ (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K mol)
298	-1.272	2.056	11.146
318	-1.467		
338	-1.616		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 ประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอนที่ผ่านการดูดซับคาร์บามาซีพีน

การศึกษาประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของ HTC-800-1:1 ที่ผ่านการดูดซับคาร์บามาซีพีน โดยความเข้มข้นของคาร์บามาซีพีน 50 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการเขย่า 250 รอบต่อนาที pH เท่ากับ 7 หลังจากกระบวนการดูดซับ จะใช้กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยนำ HTC-800-1:1 มากรองและอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำกระบวนการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ภายใต้แก๊สไนโตรเจน จากนั้นนำไปทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บามาซีพีนต่อไป และทำกระบวนการดังกล่าวซ้ำ 5 ครั้ง เพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับ จากผลการทดลองพบว่า HTC-800-1:1 ที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที ภายใต้แก๊สไนโตรเจนครั้งที่ 1 ถึง ครั้งที่ 5 มีความสามารถในการดูดซับคาร์บามาซีพีนลดลงจาก 100% เป็น 95.25% เนื่องจากโครงสร้างเกิดการพังทลายหรือเกิดเก้าอี้เพิ่มขึ้นของโครงสร้างนาโนพอร์สคาร์บอน ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บามาซีพีนลดลง แสดงดังรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 ประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของ HTC-800-1:1

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมนาโนพอร์สคาร์บอนจากกากเบียร์เพื่อใช้ในการดูดซับคาร์บอนมาซีพีน การเตรียมนาโนพอร์สคาร์บอนเริ่มจากการไฮโดรเทอร์มัลกากเบียร์เพื่อเปลี่ยนเป็นไฮโดรซาร์ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่ 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง พบว่าในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลที่ช่วงเวลา 12 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดเนื่องจากมีร้อยละผลได้ 72.65% มีการสลายหายไปของหมู่ฟังก์ชันขององค์ประกอบของพืช เช่น เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินมากที่สุด น้ำและความร้อนเข้าไปทำลายพันธะชั้นตอนถัดไปเป็นการเพิ่มรูพรุนและพื้นที่ผิวโดยการกระตุ้นไฮโดรซาร์ด้วย KOH: NaCl ศึกษาอัตราส่วนของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อโซเดียมคลอไรด์ที่อัตราส่วน 5:0, 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 และ 0:5 และจากนั้นเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนทำให้ได้คาร์บอนที่มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูงเรียก นาโนพอร์สคาร์บอน พบว่านาโนพอร์สคาร์บอนที่กระตุ้นด้วย KOH: NaCl 1:1 ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่งผลให้นาโนพอร์สคาร์บอนมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด $906.73 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับไฮโดรซาร์ที่ไม่ได้กระตุ้นทางเคมีมีพื้นที่ผิว $176.61 \text{ m}^2/\text{g}$ ดังนั้นเงื่อนไขในการกระตุ้น KOH: NaCl ที่อัตราส่วน 1:1 ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน 800 องศาเซลเซียสในเวลา 1 ชั่วโมง (HTC-800-1:1) จึงเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับยาคาร์บอนมาซีพีน

จากการศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับยาคาร์บอนมาซีพีน โดยใช้ความเข้มข้นคาร์บอนมาซีพีนในการดูดซับ 25, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 300, 400, 500, 600 และ 700 มิลลิกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับนาโนพอร์สคาร์บอน 0.5 กรัม เป็นเวลา 120 นาที ทำการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ 3 แบบ ได้แก่ แบบจำลองแลงมัวร์ แบบจำลองฟรุนดลิช และแบบจำลองเทมคิน พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของแลงมัวร์มากที่สุดโดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของไอโซเทอร์มการดูดซับเท่ากับ 0.976 บ่งบอกได้ว่าลักษณะการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) และศึกษาจลพลศาสตร์การดูดซับ 3 แบบ ได้แก่ จลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม จลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม และอิลวิช พบว่าจลพลศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมเนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.995 การศึกษาอุณหภูมิ 298, 318 และ 328 เคลวิน พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเท่ากับ 2.056 KJ/mol และค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเท่ากับ -1.272 KJ/mol แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการดูดความร้อนและสามารถเกิดขึ้นเองได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาวนฤมล อภิญญากุล
 วัน เดือน ปีเกิด 1 มิถุนายน 2541
 ที่อยู่ 19/121 ซอย วิภาวดีรังสิต 35 ถนน วิภาวดีรังสิต แขวง สนาบบิน
 เขต ดอนเมือง จังหวัด กรุงเทพมหานคร
 E-mail 64601078@kmitl.ac.th
 ประวัติการศึกษา มัธยมศึกษา โรงเรียนดอนเมืองจาตุรจินดา จังหวัด กรุงเทพมหานคร
 ระดับปริญญาตรี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีและนวัตกรรมวัสดุ

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

[1] Naruemon Apinyakul, Sirayu Chanpee, Napat Kaewtrakulchai, Narathon Khemasiri, Apiluck Eiad-ua and Pornsawan Assawasaengrat, Synthesis of nanoporous carbon from brewer waste by hydrothermal carbonization assisted chemical activation for carbamazepine adsorption (Accepted)

ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

[1] Naruemon Apinyakul, Jutamas Thongjean, Chonlakarn Harikunsawad, Rawipon Chotenoparat, Napat Kaewtrakulchai, Anuchit Jaruvanawat, Sutee Chutipaijit, Gasidit Panomsuwan, Pramote Puengjiinda, Nuwong Chollacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, High efficiency sorbent derived from natural rubber and carbon fiber from cattail flower for emergent removal of oil spill, The 5th International Conference on Smart Material, and Nanotechnology, December 1-4, 2020, Pattaya, Thailand (Poster Presentation)

[2] Naruemon Apinyakul, Sirayu Chanpee, Napat Kaewtrakulchai, Apiluck Eiad-ua and Pornsawan Assawasaengrat, Eco-friendly preparation of biomass-derived nanoporous carbon via hydrothermal carbonization, The 4th Material Research Society of Thailand International Conference, February 28th - March 4th, 2023, Ubon Ratchathani, Thailand (Poster Presentation)

[3] Sirayu Chanpee, Naruemon Apinyakul, Napat Kaewtrakulchai, Narathon Khemasiri, Apiluck Eiad-ua and Pornsawan Assawasaengrat, Nanoporous carbon from oil palm leaves via hydrothermal carbonization combined microwave-assisted NaOH activation for Tetracycline

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

removal: study of adsorption mechanism and performance, 12th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN), December 12th, 2023, Bangkok, Thailand (Poster Presentation)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

1. Ouyang, J.; Zhou, L.; Liu, Z.; Heng, J.Y.Y.; Chen, W. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review. *Separation and Purification Technology* **2020**, *253*, doi:10.1016/j.seppur.2020.117536.
2. Lonappan, L.; Rouissi, T.; Kaur Brar, S.; Verma, M.; Surampalli, R.Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresour Technol* **2018**, *249*, 386-394, doi:10.1016/j.biortech.2017.10.039.
3. Chen, D.; Xie, S.; Chen, C.; Quan, H.; Hua, L.; Luo, X.; Guo, L. Activated biochar derived from pomelo peel as a high-capacity sorbent for removal of carbamazepine from aqueous solution. *RSC Advances* **2017**, *7*, 54969-54979, doi:10.1039/c7ra10805b.
4. Liang, G.; Hu, Z.; Wang, Z.; Yang, X.; Xie, X.; Zhao, J. Effective removal of carbamazepine and diclofenac by CuO/Cu₂O/Cu-biochar composite with different adsorption mechanisms. *Environ Sci Pollut Res Int* **2020**, *27*, 45435-45446, doi:10.1007/s11356-020-10284-3.
5. Zeko-Pivac, A.; Tisma, M.; Znidarsic-Plazl, P.; Kulisic, B.; Sakellaris, G.; Hao, J.; Planinic, M. The Potential of Brewer's Spent Grain in the Circular Bioeconomy: State of the Art and Future Perspectives. *Front Bioeng Biotechnol* **2022**, *10*, 870744, doi:10.3389/fbioe.2022.870744.
6. Sui, Q.; Huang, J.; Lu, S.; Deng, S.; Wang, B.; Zhao, W.; Qiu, Z.; Yu, G. Removal of pharmaceutical and personal care products by sequential ultraviolet and ozonation process in a full-scale wastewater treatment plant. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2013**, *8*, 62-68, doi:10.1007/s11783-013-0518-z.
7. Joss, A.; Zabczynski, S.; Gobel, A.; Hoffmann, B.; Löffler, D.; McArdell, C.S.; Ternes, T.A.; Thomsen, A.; Siegrist, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res* **2006**, *40*, 1686-1696, doi:10.1016/j.watres.2006.02.014.
8. Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* **2009**, *35*, 402-417, doi:10.1016/j.envint.2008.07.009

9. Li, S.; Wang, Z.; Zhao, X.; Yang, X.; Liang, G.; Xie, X. Insight into enhanced carbamazepine photodegradation over biochar-based magnetic photocatalyst Fe₃O₄/BiOBr/BC under visible LED light irradiation. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *360*, 600-611, doi:10.1016/j.cej.2018.12.002.
10. Rico, A.; Oliveira, R.; McDonough, S.; Matser, A.; Khatikarn, J.; Satapornvanit, K.; Nogueira, A.J.; Soares, A.M.; Domingues, I.; Van den Brink, P.J. Use, fate and ecological risks of antibiotics applied in tilapia cage farming in Thailand. *Environ Pollut* **2014**, *191*, 8-16, doi:10.1016/j.envpol.2014.04.002.
11. aus der Beek, T.; Weber, F.A.; Bergmann, A.; Hickmann, S.; Ebert, I.; Hein, A.; Kuster, A. Pharmaceuticals in the environment--Global occurrences and perspectives. *Environ Toxicol Chem* **2016**, *35*, 823-835, doi:10.1002/etc.3339.
12. Osasona, I.; Aiyedatiwa, K.; Johnson, J.; Faboya, O.L. Activated Carbon from Spent Brewery Barley Husks for Cadmium Ion Adsorption from Aqueous Solution. *Indonesian Journal of Chemistry* **2018**, *18*, doi:10.22146/ijc.22422.
13. Asif, M.; Muneer, T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 1388-1413, doi:10.1016/j.rser.2005.12.004.
14. Field, C.B.; Campbell, J.E.; Lobell, D.B. Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends Ecol Evol* **2008**, *23*, 65-72, doi:10.1016/j.tree.2007.12.001.
15. Gan, Y.X. Activated Carbon from Biomass Sustainable Sources. *C* **2021**, *7*, doi:10.3390/c7020039.
16. Titirici, M.M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 103-116, doi:10.1039/b819318p.
17. Miura, M.; Kaga, H.; Sakurai, A.; Kakuchi, T.; Takahashi, K. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *71*, 187-199, doi:10.1016/s0165-2370(03)00087-1

18. Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 1126-1140, doi:10.1016/j.rser.2015.12.185.
19. Hu, B.; Wang, K.; Wu, L.; Yu, S.H.; Antonietti, M.; Titirici, M.M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv Mater* **2010**, *22*, 813-828, doi:10.1002/adma.200902812.
20. Reza, M.S.; Yun, C.S.; Afroze, S.; Radenahmad, N.; Bakar, M.S.A.; Saidur, R.; Taweekun, J.; Azad, A.K. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* **2020**, *27*, 208-238, doi:10.1080/25765299.2020.1766799.
21. Heidarinejad, Z.; Dehghani, M.H.; Heidari, M.; Javedan, G.; Ali, I.; Sillanpää, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2020**, *18*, 393-415, doi:10.1007/s10311-019-00955-0.
22. Dopfer, K.; Foster, J.; Potts, J. Micro-meso-macro. *Journal of Evolutionary Economics* **2004**, *14*, 263-279, doi:10.1007/s00191-004-0193-0.
23. Reza, M.T.; Andert, J.; Wirth, B.; Busch, D.; Pielert, J.; Lynam, J.G.; Mumme, J. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Applied Bioenergy* **2014**, *1*, doi:10.2478/apbi-2014-0001.
24. Khan, M.A.; Otero, M.; Kazi, M.; Alqadami, A.A.; Wabaidur, S.M.; Siddiqui, M.R.; Alothman, Z.A.; Sumbul, S. Unary and binary adsorption studies of lead and malachite green onto a nanomagnetic copper ferrite/drumstick pod biomass composite. *J Hazard Mater* **2019**, *365*, 759-770, doi:10.1016/j.jhazmat.2018.11.072.
25. Che Zain, M.S.; Lee, S.Y.; Teo, C.Y.; Shaari, K. Adsorption/Desorption Characteristics and Simultaneous Enrichment of Orientin, Isoorientin, Vitexin and Isovitexin from Hydrolyzed Oil Palm Leaf Extract Using Macroporous Resins. *Processes* **2021**, *9*, doi:10.3390/pr9040659.
26. Villabona-Ortiz, A.; González-Delgado, Á.; Tejada-Tovar, C. Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Chromium (VI) Adsorption on Inert Biomasses of *Dioscorea rotundata* and *Elaeis guineensis*. *Water* **2022**, *14*, doi:10.3390/w14060844.

27. Rasmey, A.-H.; Aboseidah, A.; Youssef, A. Phenotypic and molecular characterization of a novel isolate of *Pseudomonas aeruginosa* applicable for biosorption of Pb^{2+} from waste water: Application of biosorption isotherm models. *Egyptian Journal of Microbiology* **2018**, *0*, 0-0, doi:10.21608/ejm.2018.2998.1050.
28. Cherdchoo, W.; Nithettham, S.; Charoenpanich, J. Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. *Chemosphere* **2019**, *221*, 758-767, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.100.
29. Chu, K.H. Revisiting the Temkin Isotherm: Dimensional Inconsistency and Approximate Forms. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, *60*, 13140-13147, doi:10.1021/acs.iecr.1c01788.
30. Ebelegi, A.N.; Ayawei, N.; Wankasi, D. Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry* **2020**, *10*, 166-182, doi:10.4236/ojpc.2020.103010.
31. Thaligari, S.K.; Srivastava, V.C.; Prasad, B. Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2016**, *18*, 1021-1030, doi:10.1007/s10098-015-1090-y.
32. Chen, J.; Zhang, D.; Zhang, H.; Ghosh, S.; Pan, B. Fast and slow adsorption of carbamazepine on biochar as affected by carbon structure and mineral composition. *Sci Total Environ* **2017**, *579*, 598-605, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.052.
33. Aghababaei, A.; Azargohar, R.; Dalai, A.K.; Soltan, J.; Niu, C.H. Effective adsorption of carbamazepine from water by adsorbents developed from flax shives and oat hulls: Key factors and characterization. *Industrial Crops and Products* **2021**, *170*, doi:10.1016/j.indcrop.2021.113721.
34. Conrad, A.O.; Rodriguez-Saona, L.E.; McPherson, B.A.; Wood, D.L.; Bonello, P. Identification of *Quercus agrifolia* (coast live oak) resistant to the invasive pathogen *Phytophthora ramorum* in native stands using Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy. *Front Plant Sci* **2014**, *5*, 521, doi:10.3389/fpls.2014.00521.

35. Kaur, P.; Kaur, P.; Kaur, K. Adsorptive removal of imazethapyr and imazamox from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *244*, doi:10.1016/j.jclepro.2019.118699.
36. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J Hazard Mater* **2006**, *134*, 257-267, doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.052.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้