

**ดีคลอรีเนชันของขยะพีวีซีในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสด้วยตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบ
อนุภาคนาโนเหล็กประจุศูนย์และอนุภาคเหล็ก (III) ออกไซด์**

**Dechlorination of PVC Waste during Pyrolysis Process using Nanoparticle Fe⁰/Fe₂O₃
Coated on Granular Activated Carbon**

ปฏิภาณ บุญรวม^{1,2} ัญญลักษณ์ ประศรี¹ พรรณภา นวลนัม¹ ปิยฉัตร วัฒนชัย¹ สร้อยพัชรา สร้อยสุวรรณ^{1,2}
และ เสฏฐกรณ์ อุปเสน^{1,2*}

Patiparn Boonruam^{1,2}, Thanyalak Prasri¹, Pannapa Nuannim¹, Piyachat Wattanachai¹
and Settakorn Upasen^{1,2*}

¹ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา 169 ถนนลงหาดบางแสน ตำบลแสนสุข อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี

² หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา 169 ถนนลงหาดบางแสน ตำบลแสนสุข อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี

¹Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Burapha University 169 Long-Hard Bangsaen Road, Saensook Sub-District, Muang District, Chonburi Province, 20131, Thailand

²Research Unit of Developing Technology and Innovation of Alternative Energy for Industries, Burapha University 169 Long-Hard Bangsaen Road, Saensook Sub-District, Muang District, Chonburi Province, 20131, Thailand

E-mail: settakorn@eng.buu.ac.th

Received: 08 Sep 20

Revised: 04 Nov 20

Accepted: 16 Nov 20

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ มุ่งศึกษาการปรับปรุงตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ด้วยอนุภาคเหล็กประจุศูนย์ เพื่อใช้ในกระบวนการดีคลอรีเนชันพลาสติกพีวีซี ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนหรือไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศในไนโตรเจน โดยถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (เกรดอุตสาหกรรม) นำมาชุบเคลือบอนุภาคเหล็กประจุศูนย์ร้อยละ 2.5 (Fe-2.5/GAC) และ 5.0 (Fe-5.0/GAC) โดยน้ำหนัก และถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃/GAC) ร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก การดำเนินการทดลองกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกพีวีซีอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 60 นาที เป็นผลทำให้พลาสติกพีวีซีเกิดการสลายตัวทางความร้อนและมีน้ำหนักลดลงถึงร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนพลาสติกพีวีซี เรียกว่าสารประกอบคลอรีเนต ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยตัวดูดซับของแข็งชนิดต่างๆ ผลการทดลอง พบว่า ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์มีอัตราการดูดซับคิดเป็น 0.737×10⁻³ mg Cl/(g.min) การปรับปรุงตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ด้วยการชุบเคลือบอนุภาคนาโนเหล็กประจุศูนย์ 5 wt.% สามารถเพิ่มอัตราการดูดซับก๊าซผลิตภัณฑ์คลอรีเนตเป็น 1.73 × 10⁻³ mg Cl/(g.min) และให้ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด 0.208 mg/g หรือมีประสิทธิภาพเท่ากับ 70% นอกจากนี้ ผลของการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับของตัวดูดซับชนิด GAC, Fe-2.5/GAC และ Fe-5.0/GAC สามารถอธิบายได้ทั้งแบบจำลองการดูดซับของฟรุนดลิช

คำสำคัญ: อนุภาคนาโนเหล็ก เหล็ก (III) ออกไซด์ ถ่านกัมมันต์ ดีคลอรีเนชัน ไพโรไลซิส พีวีซี

Abstract

This research enhanced the modification of activated carbon adsorbents used for polyvinyl chloride (PVC) dechlorination units. The chlorinated gaseous product was generated via the pyrolysis process of the PVC plastic under an atmosphere of nitrogen gas and a temperature of 400°C. The retention time of adsorption was varied from 30 to 240 minutes. Adsorbents used in this study were granular activated carbon (GAC), ferric (III) oxide coated on activated carbon (Fe₂O₃/GAC), and 2.5 wt.% and 5.0 wt.% of zero-valent iron nanoparticles coated on activated carbon (Fe-2.5/GAC, Fe-5.0/GAC). The batch PVC pyrolysis process at 400°C for 60 minutes resulted in the weight decomposition of 70 wt.%. The dechlorinated experiment unit showed that the GAC adsorbent had increasingly adsorbed the Cl moieties and the adsorption rate yielded approximately in 0.74×10⁻³ mg Cl/(g.min). For the GAC adsorbent coating with 5 wt.% Fe, the adsorption rate was increased to be 1.73×10⁻³ mg Cl/(g.min). The adsorption

capacity as well as its efficiency for the Fe-5.0/GAC sample resulted in 0.208 mg/g and 70%, respectively. The surface characteristics of fresh and spent adsorbents were examined using the SEM-EDX technique. The observation illustrated several white grains deposited on the adsorbent surface for the spent sample. It was considered a component of adsorbed chlorinated. Adsorption isotherm for each tested adsorbents could be explained by the Freundlich adsorption model.

Keywords: zero-valent iron, iron (III) oxide, activated carbon, dechlorination, pyrolysis, PVC

1. บทนำ

พอลิไวนิลคลอไรด์หรือพีวีซีเป็นหนึ่งในวัสดุเทอร์โมพลาสติกที่มีความต้องการในการใช้งานเพิ่มสูงขึ้นทุกปี เนื่องจากพลาสติกพีวีซีมีคุณสมบัติเฉพาะตัว ทนทานต่อการเสื่อมสภาพ ต้นทุนต่ำ สามารถนำมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย [1] เช่น บรรจุภัณฑ์ใส่อาหาร วัสดุทำความสะอาด สิ่งทอ ท่อ กรอบหน้าต่าง ฉนวนสายเคเบิล แผ่นหลังคา วัสดุทางการแพทย์ เป็นต้น พีวีซีมีองค์ประกอบหลักเป็นสารคลอรีน ร้อยละ 57 โดยน้ำหนัก [2] หากนำขยะพีวีซีมากำจัดด้วยการเผาไหม้ (incineration) จะก่อให้เกิดเป็นสารพิษจำพวกพอลิคลอรีเนต ไตเบนโซไดออกซิน (PCDD) หรือไดออกซิน และส่งผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์และสิ่งแวดล้อม การกำจัดขยะพลาสติกพีวีซีด้วยกระบวนการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีทางความร้อนภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนหรือที่เรียกว่าไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นหนึ่งในกระบวนการทางเลือกที่เหมาะสม ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ระบุว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของโมเลกุล HCl ประมาณ 200°C และสลายพันธะระหว่างคาร์บอนในโครงสร้างหลักพีวีซีอยู่ที่ 360°C [2, 3] ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) มีเทน (CH₄) และไฮโดรเจน (H₂) ทั้งนี้ ไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมสามารถกำจัดด้วยกระบวนการดูดซับ (adsorption) ซึ่งปัจจุบันนักวิจัย [2, 4] ได้พัฒนาหน่วยบำบัดไฮโดรเจนคลอไรด์ด้วยตัวดูดซับของแข็งชนิดต่าง ๆ เช่น ถ่านกัมมันต์ ซิลิกา ซีโอไลท์ เป็นต้น

ถ่านกัมมันต์ มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (500 - 1,500 m²/g) [5, 6] มักนำไปใช้สำหรับกระบวนการดูดซับสารโมเลกุลที่ไม่มีขั้วหรือโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีขั้วอ่อน โดยรูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) ภายในอนุภาคคาร์บอนช่วยในการถ่ายโอนโมเลกุลเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็ก (micropores) ซึ่งขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ยังช่วยบ่งชี้ประเภทของการนำไปใช้งาน เช่น ชนิดของถ่านกัมมันต์รูพรุนขนาดใหญ่เหมาะสำหรับงานดูดซับของเหลว ส่วนชนิดรูพรุนขนาดเล็กสำหรับการประยุกต์ใช้งานกับการดูดซับก๊าซ [7, 8] ทำให้มีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนคลอไรด์ได้ดี อีกทั้งหากนำถ่านกัมมันต์มาผ่านกระบวนการกระตุ้นพื้นผิวด้วยกระบวนการกระตุ้นทางเคมี ยกตัวอย่างเช่น การปรับสภาพความขี้ข่วนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกไซด์บนพื้นผิวของวัสดุสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสารอินทรีย์ชนิดที่มีขั้วได้ดียิ่งขึ้น [9, 10] และการเติมโลหะที่มีประจุหรือไม่มีประจุ เช่น

อนุภาคเหล็กประจุศูนย์ เป็นต้น ซึ่งเป็นอนุภาคที่ไม่มีอิเล็กตรอนอิสระบริเวณผิวของอนุภาค มีความสามารถในการแย่งชิงอิเล็กตรอนอิสระจากสารประกอบอื่น ๆ ทำให้รับอิเล็กตรอนอิสระจากสารประกอบอื่นเข้าหาผิวของตัวมันเองได้ดี [11] ส่งผลให้ประสิทธิภาพของการดูดซับสารอินทรีย์และการประกอบโลหะหนักเพิ่มสูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้ ทำการปรับปรุงวัสดุถ่านกัมมันต์ด้วยอนุภาคเหล็กประจุศูนย์ และเหล็กออกไซด์ เพื่อศึกษาผลกระทบของการกระตุ้นพื้นผิวของวัสดุด้วยหมู่ฟังก์ชันและอนุภาคที่ไม่มีประจุที่มีผลต่อการดูดซับสารประกอบไฮโดรคลอไรด์ จากการกำจัดขยะพลาสติกพีวีซีด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับชนิดต่างๆ เป็นเกรดวิเคราะห์ (analytical reagent grade) ได้แก่ เฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (FeCl₃·6H₂O, Merck®, Germany) โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH₄, Merck®, Germany) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด พีแอนด์เอ็น ไฮเทคเคมิคอล

ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (granular activated carbon, GAC) ขนาด 2.36-4.75 มิลลิเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะ 800 m²/g ทำมาจากเปลือกมะพร้าว ได้รับการสนับสนุนโดยบริษัท คาร์โบกาญจน์ (ประเทศไทย) จำกัด และเม็ดพลาสติกพีวีซีขนาด 3-4 มิลลิเมตร เมดิคัลเกรด (VM 4720 NTO) จากบริษัท อุตสาหกรรม วินิลเทค (ประเทศไทย) จำกัด

2.2 การเตรียมตัวดูดซับ

2.2.1 เหล็กประจุศูนย์บนถ่านกัมมันต์

การเตรียมตัวดูดซับเหล็กประจุศูนย์เคลือบบนถ่านกัมมันต์จะใช้วิธีการรีดักชันทางเคมี (chemical reduction method) [12] เริ่มจากเตรียมสารละลายเกลือเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (FeCl₃·6H₂O) หนัก 0.6195 กรัม (สำหรับตัวอย่างเหล็ก 2.5 wt.% เรียกว่า Fe-2.5/GAC) หรือ 1.6133 กรัม (สำหรับตัวอย่าง 5.0 wt.% เรียกว่า Fe-5.0/GAC) ด้วยตัวทำละลายละลายเอทานอลผสมน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ในสัดส่วน 40:10 มิลลิลิตร บรรจุลงในขวดรูปชมพู่ 2 คอ เขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 10 นาที จากนั้นเติมถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (GAC) ปริมาณ 5

กรัม หยดสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ 0.1 โมลาร์ อย่างช้า ๆ (1 หยดต่อวินาที) เพื่อทำการรีดิวซ์เหล็กไอออนประจุ 3+ ให้กลายเป็นประจุศูนย์ (ปริมาตรสารรีดิวซ์ทั้งหมด 100 มิลลิลิตร) ทั้งนี้ สารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองส้มเป็นใสไม่มีสี และเกิดตะกอนแขวนลอยคอนลอยด์สีดำ เขย่าสารคอนลอยด์ผสมอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 10 นาที จากนั้นทำการแยกสารคอนลอยด์ออกจากสารละลายด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็นจำนวน 2 ครั้ง นำถ่านกัมมันต์ที่ซึบเคลือบอนุภาคเหล็กประจุศูนย์มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.2.2 เหล็กออกไซด์บนถ่านกัมมันต์

การเตรียมซึบเคลือบเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) บนถ่านกัมมันต์จะใช้วิธีการตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation method) [13] เริ่มจากเตรียมสารละลายเกลือเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (FeCl₃·6H₂O) เข้มข้น 0.167 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร บรรจุลงในขวดรูปชมพู่ 2 คอ จากนั้นเติมถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (GAC) ปริมาณ 5 กรัม ปรับอุณหภูมิเป็น 50 องศาเซลเซียส พร้อมกวนสารด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5.4 โมลาร์ ปริมาตร 9.3 มิลลิลิตร อย่างช้า ๆ (1 หยดต่อวินาที) กวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 90 องศาเซลเซียส และกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (ติดตั้งชุดเครื่องควบแน่นเพื่อไม่ให้สารละลายระเหยออก) สารละลายจะเกิดการตกตะกอนเป็นสีน้ำตาลของสารประกอบเหล็กไฮดรอกไซด์ (Fe(OH)₃) ค่อยทำการแยกตะกอนออกจากสารละลายด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็นจำนวน 2 ครั้ง นำถ่านกัมมันต์ที่ซึบเคลือบตะกอนเหล็กไฮดรอกไซด์ มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผา (calcination) ตัวอย่างตะกอน ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2.3 ขั้นตอนการทดลอง

ติดตั้งชุดอุปกรณ์ ดังรูปที่ 1 โดยใส่ตัวอย่างพลาสติกพีวีซีปริมาณ 2.5 กรัม ลงในถังปฏิกรณ์ไพโรไลซิส (pyrolysis reactor) ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ปริมาณ 25 กรัม ลงในคอลัมน์ดูดซับ (adsorbent column) และเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในสทริปปเปอร์ (stripper) ป้อนก๊าซไนโตรเจนอัตราการไหล 15 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที เพื่อไล่อากาศออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นทำการเผาพลาสติกพีวีซีภายใต้สภาวะไร้อากาศ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30, 60, 120, 180 และ 240 นาที เก็บตัวอย่างสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ นำไปวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนต่อไป

ดำเนินการทดลองสำหรับตัวดูดซับชนิด Fe-2.5/GAC, Fe-5.0/GAC และ Fe₂O₃/GAC ตามขั้นตอนเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับคลอไรด์ด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ

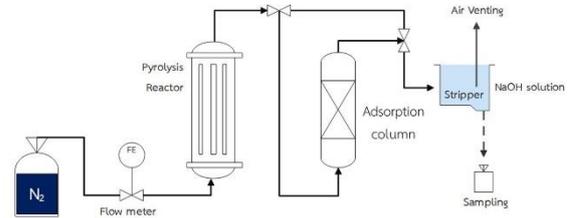


Figure 1 Experimental setup for dechlorination of PVC pyrolysis process

2.4 การวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ ทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ที่ดูดซับบนตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ด้วยวิธีแบบทางอ้อม (indirect method) โดยการไตเตรทหาความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้งก่อนและหลังการใช้ตัวดูดซับ

การไตเตรทด้วยวิธีซิลเวอร์ไนเตรต (argentometric method) เริ่มจากนำตัวอย่างสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 20 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่เติมโพแทสเซียมโครเมตเป็นอินดิเคเตอร์ ปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร จากนั้น ไตเตรทกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.0141 โมลาร์ เมื่อถึงจุดยุติที่สารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นตะกอนสีอิฐ (reddish-brown) จึงทำการบันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต และนำไปคำนวณหาปริมาณความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนจากสมการ

$$n_{Cl^-} \text{ (mol/L)} = \frac{V_{AgNO_3} \times n_{AgNO_3}}{V_{NaOH}} \quad (1)$$

การวิเคราะห์หาความสามารถในการดูดซับคลอไรด์บนตัวดูดซับ 1 กรัม และประสิทธิภาพการดูดซับ สามารถคำนวณได้จากสมการ 2 และ 3

$$\text{Capacity (mol Cl}^- \text{ / g adsorbent)} = \frac{n_{Cl^-}^i - n_{Cl^-}^f}{\text{gram of GAC}} \quad (2)$$

$$\text{Efficiency (\%)} = \frac{\text{mole of Cl}^- \text{ adsorbed on GAC}}{\text{Total mole of Cl}^-} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อ $n_{Cl^-}^i$ และ $n_{Cl^-}^f$ เป็นความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังการใช้ตัวดูดซับ ตามลำดับ

คุณลักษณะพื้นฐานของตัวดูดซับก่อนและหลังการใช้งาน ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ลักษณะสัณฐาน และองค์ประกอบธาตุเคมีบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับ เป็นต้น วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (SEM-EDX) ยี่ห้อ LEO รุ่น LEO1450VP ค่าการ

นำไฟฟ้า 15kV กำลังขยาย 71,000-13,000 เท่า และเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ รุ่น Quantachrome NOVA 1200 โดยการดูดซับ-คายซับก๊าซไนโตรเจน และแสดงผลความแตกต่างความดันสัมพัทธ์ในช่วง 0.05-1.0

3. ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 คุณลักษณะพื้นฐานและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ

ถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 2a) แสดงพื้นผิวระดับจุลภาคมีลักษณะแบบขรุขระ และมีรูพรุนกระจายทั่วพื้นผิว สำหรับตัวอย่างถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบอนุภาคเหล็กนาโนประจุศูนย์ 5 wt.% ก่อนและหลังการดูดซับในกระบวนการตีคลอรีนชั้นพลาสติกพีวีซี (รูปที่ 2b และ 1c ตามลำดับ) มีอนุภาคสีขาวขนาดเล็กเกาะอยู่บริเวณพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งอนุภาคสีขาวที่สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เกิดจากผลกระทบของสารประกอบที่สามารถนำได้ต่อลำแสงอิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งอาจเป็นสารประกอบเกลือคลอไรด์ เช่น NaCl, FeCl₃ เป็นต้น ที่หลงเหลือจากกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบเหล็กประจุศูนย์

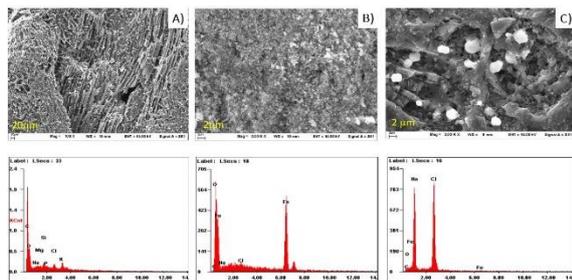


Figure 2 SEM-EDX micrograph of (a) GAC, (b) pre-treatment Fe-5.0/GAC and (c) post-treatment Fe-5.0/GAC.

เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างสารดูดซับ Fe-5.0/GAC ก่อนและหลังการใช้งาน พบว่า ตัวอย่างหลังการดูดซับ (รูปที่ 2c) มีอนุภาคสีขาวขนาดใหญ่เกาะอยู่บริเวณโพรงของพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ซึ่งมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่างก่อนการดูดซับ (รูปที่ 2b) อนุภาคสีขาวดังกล่าวเป็นของสารประกอบคลอไรด์ ที่เกิดจากการดูดซับก๊าซผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกพีวีซี ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเคมีด้วยเทคนิค EDX (รูปที่ 2 ด้านล่าง) สามารถยืนยันได้ว่าตัวดูดซับที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการตีคลอรีนชั้นพลาสติกพีวีซี มีปริมาณองค์ประกอบธาตุคลอไรด์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 42 เท่า (สำหรับตัวอย่าง Fe-2.5/GAC) และ 55 เท่า (สำหรับตัวอย่าง Fe-5.0/GAC)

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน พบว่าตัวดูดซับ GAC มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ที่สูงกว่าตัวอย่างตัวดูดซับ

ชนิดอื่น ๆ กล่าวคือ พื้นที่ผิวจำเพาะตัวอย่าง GAC เท่ากับ 944 m²/g สำหรับตัวอย่าง Fe-5.0/GAC และ Fe₂O₃/GAC มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 873 m²/g และ 527 m²/g ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอนุภาคเหล็กประจุศูนย์และเหล็กออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและปริมาณแตกต่างกัน [8] การชุบเคลือบอนุภาคดังกล่าวลงบนพื้นผิวของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ทำให้ระดับการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกัน โดยเหล็กประจุศูนย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนสามารถอาศัยอยู่ในโพรงรูพรุนเมโซพอร์สของถ่านกัมมันต์ได้อย่างง่าย ระดับพื้นที่ผิวจำเพาะจึงลดลงเพียงเล็กน้อย รูปที่ 3 แสดงผลคุณสมบัติทางพื้นที่ผิวของตัวดูดซับชนิดต่างเมื่อทำการทดสอบการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจน ซึ่งตัวอย่างถ่านกัมมันต์ภายหลังการปรับปรุงด้วยการชุบเคลือบเหล็กประจุศูนย์และเหล็กออกไซด์ยังคงแสดงรูปแบบไอโซเทอมของการดูดซับแบบที่ 1 คล้ายกับตัวอย่างถ่านกัมมันต์ อ้างอิงลักษณะการจำแนกไอโซเทอมของการดูดซับตามระบบ IUPAC นอกจากนี้ การดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของตัวดูดซับ Fe-5.0/GAC และ Fe₂O₃/GAC มีระดับที่ต่ำลง ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะภายหลังการเติมเหล็กประจุศูนย์และเหล็กออกไซด์นั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามการเติมเหล็กประจุศูนย์และเหล็กออกไซด์ลงบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ไม่มีผลต่อโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุถ่านกัมมันต์

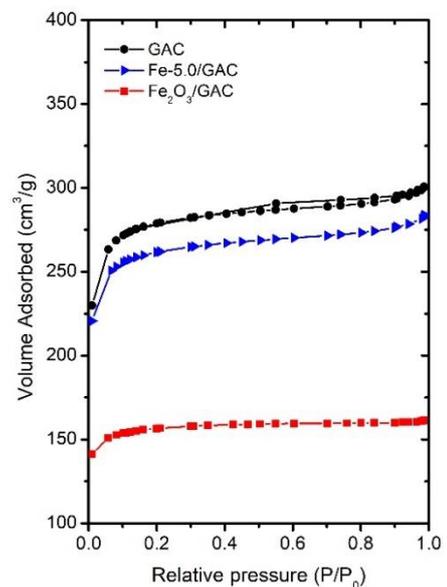


Figure 3 N₂ adsorption-desorption isotherm of GAC, Fe₂O₃/GAC and Fe-5.0/GAC.

3.2 ปริมาณการดูดซับคลอไรด์ไอออน

การหาปริมาณความเข้มข้นคลอรีนไอออน (หน่วยมิลลิโมล) ที่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 250 มิลลิลิตร ที่ได้จากวิเคราะห์โดยการไตเตรทแบบตกตะกอน (argentometric method) ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า กรณิผลการทดลองที่ไม่ใช้ตัวดูดซับ (เส้นปะ) คลอไรด์

ไอออนในสารละลาย NaOH มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ทำการทดลอง ทั้งนี้ ตัวดูดซับ Fe_2O_3/GAC (เส้นทึบสีเทา) มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงปริมาณคลอไรด์ไอออนคล้ายกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวดูดซับ สำหรับตัวดูดซับชนิด GAC (เส้นทึบสีฟ้า) $Fe-2.5/GAC$ (เส้นทึบสีแดง) และ $Fe-5.0/GAC$ (เส้นทึบสีเขียว) มีปริมาณคลอไรด์ไอออนในสารละลาย NaOH คงที่ 0.005 - 0.01 mmol (โดยประมาณ) สามารถระบุได้ว่าสารดูดซับถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงด้วยเหล็กประจุศูนย์มีความสามารถดักจับคลอไรด์ไอออนที่ได้จากการสลายตัวของพลาสติกพีวีซี

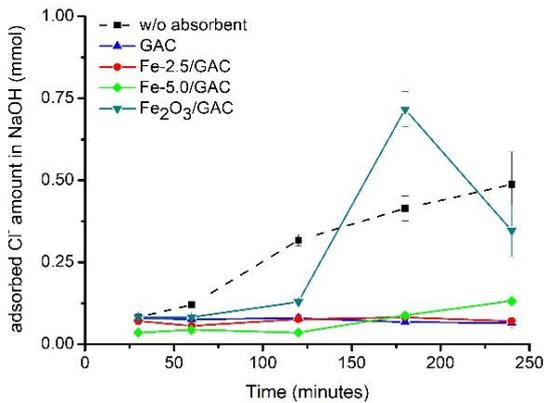


Figure 4 Cl^- amount being trapped by NaOH solution in each running time

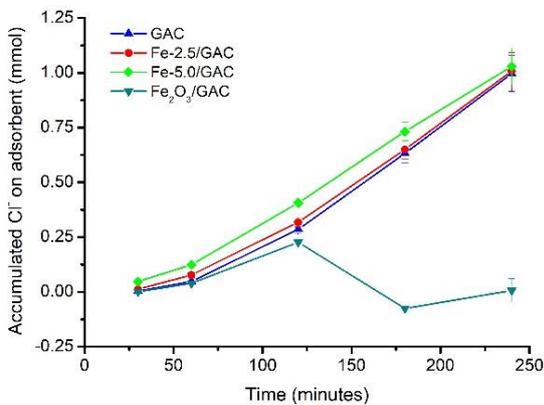


Figure 5 Accumulation amount of adsorbed Cl^- using each adsorbent.

การวิเคราะห์ความแตกต่างปริมาณคลอไรด์ไอออนที่ดักจับด้วยสารละลาย NaOH ระหว่างสภาวะที่ไม่ใช้และใช้ตัวดูดซับชนิดต่างๆ เป็นผลลัพธ์ของปริมาณคลอไรด์ไอออนที่ดูดซับบนสารตัวดูดซับ แสดงผลดังรูป 5 พบว่า ตัวดูดซับชนิด GAC $Fe-2.5/GAC$ และ $Fe-5.0/GAC$ มีความสามารถในการดูดซับปริมาณคลอไรด์ไอออนตลอดระยะเวลาที่ทำการทดลอง (30 - 240 นาที) ในขณะที่ตัวดูดซับชนิด Fe_2O_3/GAC สามารถดูดซับคลอไรด์ไอออนในช่วงระยะเวลา 30 - 120 นาที ตัวดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบเหล็กอนุภาคนาโนนาประจุศูนย์ 5% มีความสามารถในการดูดซับปริมาณคลอไรด์ไอออนสูงสุด ด้วย

อัตราการดูดซับเท่ากับ $1.733 \times 10^{-3} \text{ mg Cl}^-/(\text{g} \cdot \text{min})$ เมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบเหล็กอนุภาคนาโนนาประจุศูนย์ 2.5% ที่มีอัตราการดูดซับปริมาณคลอไรด์ไอออนเท่ากับ $0.737 \times 10^{-3} \text{ mg Cl}^-/(\text{g} \cdot \text{min})$ และ $1.21 \times 10^{-3} \text{ mg Cl}^-/(\text{g} \cdot \text{min})$ ตามลำดับ อีกทั้ง ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ชนิดปรับปรุงด้วยอนุภาคเหล็กประจุศูนย์ มีอัตราการดูดซับของคลอไรด์ไอออนเริ่มต้น (0 - 30 นาที) ที่สูงกว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ 3-4 เท่า (โดยประมาณ) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคเหล็กประจุศูนย์มีส่วนช่วยในการเร่งการดูดซับสารคลอไรด์ได้ดี

สำหรับตัวดูดซับชนิด Fe_2O_3/GAC (รูปที่ 5 เส้นทึบสีเทา) เกิดการดูดซับคลอไรด์ไอออนเพียงเล็กน้อยในช่วงเวลาเริ่มต้น ภายหลังระยะเวลา 120 นาที ปริมาณคลอไรด์ไอออนลดลงอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งเกิดจากการคายซับของคลอไรด์ไอออนบนพื้นผิวของตัวดูดซับ จากงานวิจัยของ Oday H. Ahmed และคณะ [3] ระบุว่า อนุภาคเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพีวีซีในระบบขั้นตอนเดียว (single system) ซึ่งเกิดจากการสลายพันธะ H-Cl ด้วยอนุภาคเหล็กออกไซด์ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เหล็กคลอไรด์ ($FeCl_{2-3}$) เจือปนอยู่ในกากของแข็งไพโรไลซิส

3.3 ประสิทธิภาพการดูดซับ

ประสิทธิภาพการดูดซับคลอไรด์ไอออนของตัวดูดซับชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 1 และรูปที่ 6 พบว่า ตัวดูดซับชนิด GAC และ $Fe-2.5/GAC$ มีประสิทธิภาพในการดูดซับคลอไรด์ไอออนที่ดี ซึ่งมีค่าเท่ากับ 34-36% โดยประมาณ และความสามารถในการดูดซับอยู่ที่ 0.09 - 0.15 $\text{mg Cl}^-/\text{g}$

Table 1 Comparison of dechlorination capacity or efficiency between this study and others

Adsorbent	Capacity	Ref.
GAC	0.09 $\text{mg Cl}^-/\text{g}$	This study
$Fe-2.5/GAC$	0.15 $\text{mg Cl}^-/\text{g}$	This study
$Fe-5.0/GAC$	0.30 $\text{mg Cl}^-/\text{g}$	
6N NaOH/GAC	0.0681 $\text{g HCl}/\text{g}$	[4]
SiO_2	0.0011 $\text{g HCl}/\text{g}$	[4]
Al_2O_3	0.0301 $\text{g HCl}/\text{g}$	[4]
Na_2CO_3-ZnO	71 wt. %	[14]

สำหรับการเพิ่มปริมาณการชุบเคลือบอนุภาคนาโนเหล็กประจุศูนย์เป็น 5 wt.% ประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า (ประสิทธิภาพ 70%) เทียบกับประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ชุบเคลือบเหล็กประจุศูนย์ 2.5 wt.% (ประสิทธิภาพ 36%) การเพิ่มสัดส่วนอนุภาคเหล็กประจุศูนย์ ซึ่งเป็นอนุภาคที่ไม่มีอิเล็กตรอนอิสระบริเวณผิวของอนุภาค มีความสามารถในการแย่งชิงอิเล็กตรอนอิสระจากสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ก๊าซคลอรีเนต (chlorinated gas) ทำให้รับอิเล็กตรอนอิสระเข้าหาผิวของตัว

มันเองได้ดี และเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะเหล็กกับก๊าซผลิตภัณฑ์คลอรีน (chlorinated gas) ได้ดียิ่งขึ้น [9, 10] เช่นเดียวกับงานวิจัยของประภากร และคณะ [4] ที่ทำการปรับปรุงถ่านกัมมันต์ด้วยการชุบเคลือบโลหะอัลคาไลโซเดียม เป็นผลทำให้การดูดซับปริมาณก๊าซไฮโดรคลอไรด์ (HCl) และก๊าซไวนิลคลอไรด์ (vinyl chlorine gas) ได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ชนิดไม่ปรับปรุง

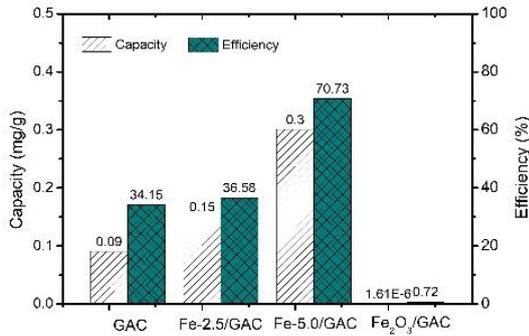


Figure 6 Dechlorination capacity (mg Cl/g adsorbent) and efficiency (%) using various testing adsorbents for dechlorination time of 120 minutes.

เมื่อเปรียบเทียบตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงด้วยโลหะเหล็ก (Fe) และเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) ที่มีค่าประจุที่แตกต่างกัน พบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ไม่สามารถดูดซับก๊าซผลิตภัณฑ์คลอรีน โดยทั่วไปเหล็กออกไซด์มักนิยมนำไปใช้ร่วมในกระบวนการสลายตัวทางความร้อนของพีวีซี หรือที่เรียกว่ากระบวนการไพโรไลซิสร่วม (co-pyrolysis) ทั้งนี้ที่สภาวะอุณหภูมิไพโรไลซิสร่วม สารประกอบ Fe₂O₃ สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบคลอรีนอัลเคนหรืออัลคีนได้ ทั้งในรูปแบบกลไกการสลาย HCl โดยตรงด้วยพลังงานสูง หรือการแตกตัวของหมู่เบตาไฮบริดจ์ (β -Hybridge) ในระดับพลังงานที่ต่ำเพื่อเกิดเป็นสารประกอบโอลิฟิน ทำให้ Fe₂O₃ เป็นตัวส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพีวีซี [3, 15]

3.4 ไอโซเทอมการดูดซับด้วยสมการฟรุนดลิช

สมการฟรุนดลิช (Freundlich) มักเป็นที่นิยมใช้ในการอธิบายการดูดซับสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์บนตัวดูดซับหลายชนิด เช่น ถ่านกัมมันต์ ซึ่งใช้ในการดูดซับทั้งทางเคมีและทางกายภาพ โดยการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) จากรูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของคลอรีนที่หลงเหลือจากการดูดซับ (C_e , mg Cl/L) และปริมาณคลอรีนที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล (q_e , mg Cl/g) โดยใช้แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช ดังสมการต่อไปนี้

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (5)$$

โดยที่ K_F เป็นค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (mg/g) สมดุลการดูดซับฟรุนดลิช และ n เป็นค่าคงที่แสดงการขึ้นตรงกับความเข้มข้นของการดูดซับ

ค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (K_F) ของสมการแบบจำลองฟรุนดลิช (ตารางที่ 2) สำหรับตัวดูดซับชนิด Fe-2.5/GAC และ Fe-5.0/GAC มีค่าเท่ากันคือ 0.05 mg/g และตัวดูดซับชนิด GAC เท่ากับ 5.62×10^{-6} mg/g ค่าคงที่ n ของตัวดูดซับมีความสัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับและความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งตัวดูดซับชนิด Fe-2.5/GAC และ Fe-5.0/GAC มีค่า $1/n$ เท่ากับ 1 อธิบายถึงไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ในขณะที่ตัวดูดซับชนิด GAC มีค่า $1/n$ เท่ากับ 2.73 บ่งบอกบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ

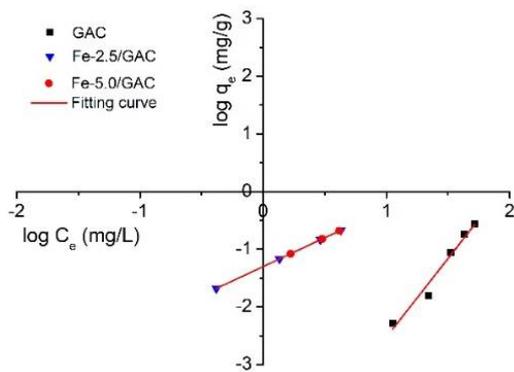


Figure 7 Cl⁻ adsorption isotherm plot using Freundlich equation for GAC, Fe-2.5/GAC, and Fe-5.0/GAC.

Table 2 Parameters result for the Cl⁻ adsorption isotherm prediction using Freundlich equation.

ชนิดตัวดูดซับ	n	K _F	R ²
GAC	0.3663	5.62×10^{-6}	0.9599
Fe-2.5/GAC	1	0.05012	1
Fe5.0/GAC	1	0.05012	1

หมายเหตุ: ตัวอย่าง Fe₂O₃/GAC ไม่ดูดซับก๊าซคลอรีน

4. สรุปผลการวิจัย

การปรับปรุงตัวดูดซับถ่านกัมมันต์เพื่อใช้ในกระบวนการดีคลอรีนชันพลาสติกพีวีซี ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนภายใต้สภาวะไร้อากาศ สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ โดยลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับชนิด GAC, Fe-2.5/GAC และ Fe-5.0/GAC ภายหลังจากใช้งานพบอนุภาคขนาดเล็กสีขาวเกาะ

อยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX สามารถเปรียบเทียบธาตุองค์ประกอบคลอไรด์ภายหลังการใช้งาน ซึ่งตัวดูดซับ Fe-5.0/GAC มีค่าเพิ่มขึ้นสูงถึง 55 เท่า การปรับปรุงตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ด้วยการชุบเคลือบอนุภาคนาโนเหล็กประจุศูนย์ 5 wt.% สามารถเพิ่มอัตราการดูดซับก๊าซผลิตภัณฑ์คลอรีนแทนเป็น 1.73×10^{-3} mg Cl/(g.min) และให้ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด 0.208 mg/g หรือมีประสิทธิภาพเท่ากับ 70% สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ชุบเคลือบด้วยอนุภาคเหล็กออกไซด์ไม่สามารถเกิดการดูดซับผลิตภัณฑ์คลอรีนได้

การทำนายไอโซเทอมของการดูดซับด้วยแบบจำลองฟรันทลิช สามารถอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับสารประกอบคลอไรด์ด้วยตัวดูดซับ GAC, Fe-2.5/GAC และ Fe-5.0/GAC เป็นแบบหลายชั้น (multilayer) โดยตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ชุบเคลือบด้วยอนุภาคเหล็กประจุศูนย์ มีไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ลดพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่มีบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมาก

6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากทุนสร้างนักวิจัยรุ่นกลาง ประเภท (ก) ปีงบประมาณ 2560 คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สัญญาเลขที่ วจพ. 4/2560

7. References

[1] Ji, M., Chen, L., Que, J., Zheng, L., Chen, Z. and Wu, Z. 2020. Effects of Transition Metal Oxides on Pyrolysis Properties of PVC. **Process Safety and Environmental Protection**, 140: 211-220.

[2] Boonruam, P., Wattanachai, P. and Upasen, S. 2018. Study on Chlorinated Gas Adsorption Using Activated Carbon via Polyvinyl Chloride (PVC) Stepwise Pyrolysis Process. **Proceedings**. 2(20): 1-4.

[3] Luekittisup, P., Tanboonchaay, V., Chumee, J., Predapitakkun, S., Kiatkomol, R. W. and Gridanurak, N. 2015. Removal of Chlorinated Chemicals in H₂ Feedstock Using Modified Activated Carbon. **Journal of Chemistry**. 2015: 1-9.

[4] Enniya, I., Rghioui, L. and Jourani, A. 2018. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**. 7: 9-16.

[5] Cheng, S., Zhang, L., Ma, A., Xia, H., Peng, J., Li, C. and Shu, J. 2018. Comparison of Activated Carbon and Iron/Cerium Modified Activated Carbon to Remove Methylene Blue from Wastewater. **Journal of Environmental Sciences**. 65: 92-102.

[6] Solgi, M., Najib, T., Ahmadnejad, S. and Nasernejad, B. 2017. Synthesis and Characterization of Novel Activated Carbon from Medlar Seed for Chromium Removal: Experimental Analysis and Modeling with Artificial Neural Network and Support Vector Regression. **Resource-Efficient Technologies**. 3(3): 236-248.

[7] Kumar, P.S., Prot, T., Korving, L., Keesman, K.J., Dugulan, I., Loosdrecht, M.C.M. and Witkamp G.J. 2017. Effect of Pore Size Distribution on Iron Oxide Coated Granular Activated Carbons for Phosphate Adsorption – Importance of mesopores. **Chemical Engineering Journal**. 326: 231-239.

[8] Lemus, J., Martin-Martinez, M., Palomar, J., Gomez-Sainero, L., Gilarranz, M. A. and Rodriguez, J. J. 2012. Removal of Chlorinated Organic Volatile Compounds by Gas Phase Adsorption with Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**. 211-212: 246-254.

[9] Messele, S.A., Soares, O.S.G.P., Órfão, J.J.M., Bengoa, C., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A. and Font, J. 2015. Effect of Activated Carbon Surface Chemistry on The Activity of ZVI/AC Catalysts for Fenton-like Oxidation of Phenol. **Catalysis Today**. 240: 73-79.

[10] Huang, D., Wang, G., Shi, Z., Li, Z., Kang, F. and Liu, F. 2017. Removal of Hexavalent Chromium in Natural Groundwater using Activated Carbon and Cast Iron Combined System. **Journal of Cleaner Production**. 165: 667-676.

[11] Boonruam, P., Soisuwan, S., Wattanachai, P., Morillas, H. and Upasen, S. 2020. Solvent Effect on Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) Preparation and Its Thermal Oxidation Characteristic. **ASEAN Engineering Journal**. 10(2): 1-12.

- [12] Upasen, S. 2018. Activated Carbon-Doped with Iron Oxide Nanoparticles (α - Fe_2O_3 NPs) Preparation: Particle Size, Shape, and Impurity. **International Journal of ChemTech Research**. 11(10): 33-40.
- [13] Ahmed, O.H., Altarawneh, M., Jiang, Z.T., Al-Harashsheh, M. and Dlugogorski, B.Z. 2017. Reactions of Products from Thermal Degradation of PVC with Nanoclusters of Alpha- Fe_2O_3 (hematite). **Chemical Engineering Journal**. 323: 396-405.
- [14] Torres, D., Jiang, Y., Sanchez-Monsalve, D. A., and Leeke, G. A. 2020. Hydrochloric acid removal from the thermogravimetric pyrolysis of PVC. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 149: 104831.
- [15] Bi, W. Z., Chen, T. J., Zhao, R. D., Wang, Z. Q., Wu, J. L. and Wu, J. H. 2015. Characteristics of a CaSO_4 Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion: Reaction with Polyvinylchloride Pyrolysis Gases in a Two-Stage Reactor. **RCS Advances**. 5(44): 34913-34920.