บทที่ 3
ขั้นตอนและวิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสลายตัวของน้ำยางดำในส่วนของการไพโรไลสิส เพื่อตรวจวัดและเปรียบเทียบการเปลี่ยนรูปของแข็งและค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ของน้ำยางดำที่มาจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษที่ใช้วัตถุดิบต่างชนิดกัน คือ จากไม้ไผ่และจากยูคาลิปตัสด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริค รวมทั้งสร้างแบบจำลองการสลายตัวในส่วนของการไพโรไลสิสของน้ำยางดำเพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง โดยมีขั้นตอนการศึกษาและวิธีทดลองดังนี้

1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย
2. วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัย
3. ขั้นตอนและตัวแปรในการดำเนินงานวิจัย
4. วิเคราะห์ผลงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เตาอบ (Oven)
2. ตะแกรงร่อน (Sieve shaker) และตะแกรงขนาด 80, 140 และ 200 mesh
3. เครื่องเทอร์โมกราวิเมทริคแอนาไลเซอร์ (Mettler Toledo: TGA/SDTA 851^e)
4. ถ้วยอลูมินา-ซิลิกา (Alumina-Silica Crucible) ขนาด 70,150 และ 900 ไมโครลิตร
5. ก๊าซไนโตรเจน
6. เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซ
7. ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้ว
8. เดสซิกเคเตอร์ (Desiccator)
9. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
10. เครื่องดิฟเฟอร์เรนเทียลเทอร์มอลแอนาไลเซอร์

3.2 วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัย

วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ คือ น้ำยางดำโดยเป็นน้ำยางดำหลังจากกระบวนการระเหยซึ่งมีปริมาณความชื้นต่ำหรือมีค่าเปอร์เซ็นต์ของแข็งสูง เนื่องจากงานวิจัยนี้พิจารณาเฉพาะขั้นตอนไพโรไลสิสซึ่งเป็นขั้นตอนหลังจากขั้นตอนการระเหยน้ำของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชั่น โดยได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษของ 2 บริษัท ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 3.1

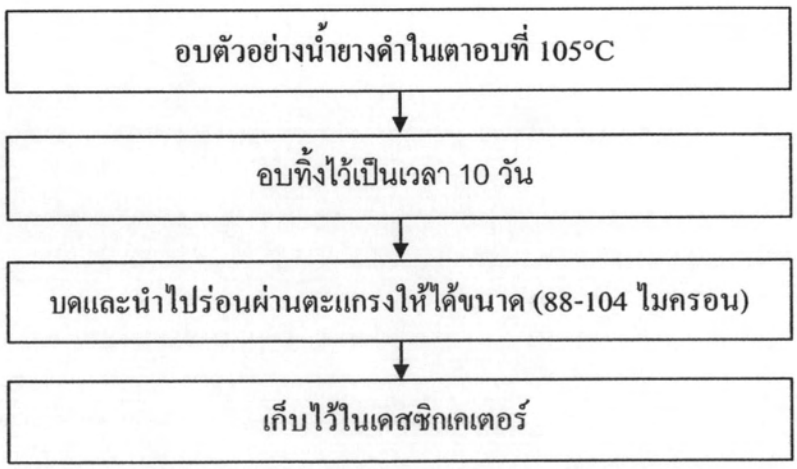
ตารางที่ 3.1 รายละเอียดกระบวนการผลิต วัตถุดิบและสารเคมีของโรงงานผลิตเยื่อกระดาษของ 2 บริษัทที่ใช้ในการวิจัย

บริษัท	กระบวนการ	วัตถุดิบ	สารเคมี
1	คราฟท์ (Kraft)	ยูคาลิปตัส	NaOH, Na_2S
2	คราฟท์ (Kraft)	ไม้ไผ่	NaOH, Na_2S

3.3 ขั้นตอนและตัวแปรในการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์

1. นำตัวอย่างน้ำยางดำไปทำการอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส
2. อบตัวอย่างน้ำยางดำทิ้งไว้เป็นเวลา 10 วัน
3. นำไปบดและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 140 (104 ไมครอน) และ 170 (88 ไมครอน) โดยเก็บตัวอย่างที่ค้างตะแกรงเบอร์ 170
4. นำตัวอย่างที่ผ่านการบดและร่อนแล้วไปเก็บไว้ในเดสซิกเคเตอร์ เพื่อเตรียมนำไปใช้ในการทดลองต่อไป ซึ่งแผนผังแสดงการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์

3.3.2 การศึกษาองค์ประกอบและคุณสมบัติของตัวอย่างน้ำยางดำ

เนื่องจากตัวอย่างน้ำยางดำที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัยมาจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษที่ต่างโรงงานกันอีกทั้งยังใช้วัตถุดิบและสารเคมีในการผลิตเยื่อกระดาษที่ต่างกัน ดังนั้นจึงจำเป็นที่ควรจะทราบถึงองค์ประกอบและคุณสมบัติทางเคมีของตัวอย่างน้ำยางดำที่จะใช้ในการดำเนินงานวิจัย ซึ่งตารางที่ 3.2 ได้สรุปรายการและวิธีวิเคราะห์องค์ประกอบรวมทั้งคุณสมบัติของตัวอย่างน้ำยางดำ

1. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS/O Elemental Analyzer (Perkin Elmer PE2400 Series II) ธาตุที่วิเคราะห์ประกอบด้วย

- คาร์บอน (C)
- ไฮโดรเจน (H)
- ไนโตรเจน (N)
- ซัลเฟอร์ (S)
- ออกซิเจน (O)

2. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA) (รูปที่ ข.71) ค่าที่วิเคราะห์ประกอบด้วย

- ความชื้น (moisture)
- สารระเหย (volatile matter)
- คาร์บอนคงตัว (fixed carbon)
- เถ้า (ash)

3. การวิเคราะห์อื่นๆ

- การวิเคราะห์โซเดียม

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer; AAS โดยต้องทำการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่อง Microwave Digester ก่อน (ภาคผนวก ก)

- ค่าความร้อน (lower heating value; LHV)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Automatic Bomb Calorimeter; Leco model AC-350

ตารางที่ 3.2 รายการและวิธีวิเคราะห์องค์ประกอบและคุณสมบัติทางเคมีของตัวอย่างน้ำยางดำ

รายการวิเคราะห์	วิธีวิเคราะห์
คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์	CHNS/O Elemental Analyzer
โซเดียม	Atomic Absorption Spectrophotometer; AAS
ความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงตัว ขี้เถ้า	TGA/SDTA
ค่าความร้อน	Bomb calorimeter

3.3.3 **การวิเคราะห์ด้วยความร้อน** (Thermal Analysis)

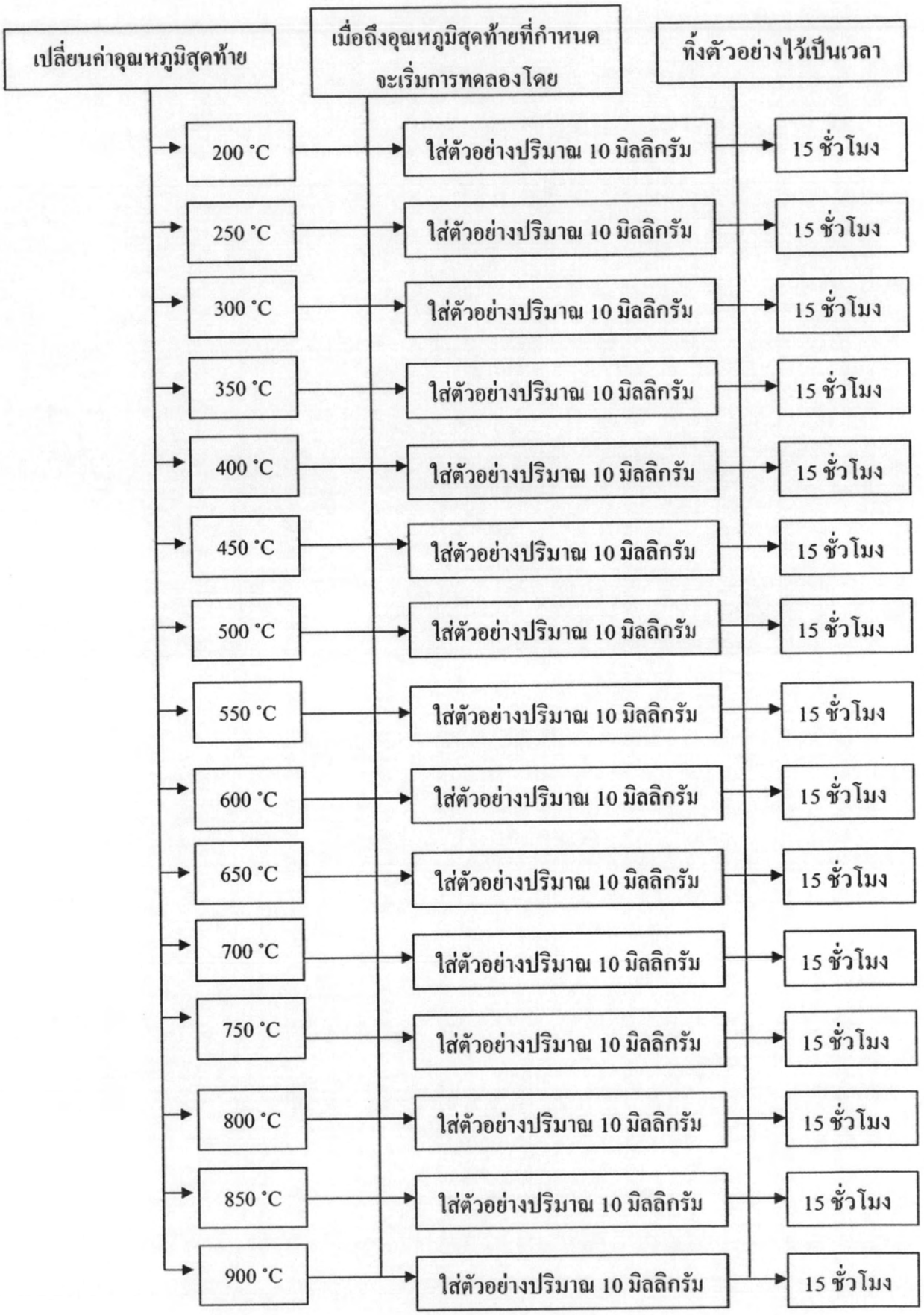
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริค

แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ช่วง คือแบบไอโซเทอร์มอลและแบบไดนามิค เพื่อพิจารณาผลของตัวแปรที่จะส่งผลต่อการไพโรไลสิส ซึ่งได้แก่ อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิสุดท้าย และเวลากักพักตัวอย่าง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ไอโซเทอร์มอล (Isothermal)

- เครื่องเทอร์โมกราวิเมทริคแอนาไลเซอร์จะทำการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนไปถึงที่ค่าอุณหภูมิสุดท้ายที่ตั้งค่าไว้ ซึ่งมีการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิสุดท้ายตั้งแต่ 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส

- หลังจากถึงอุณหภูมิสุดท้ายจึงเริ่มทำการทดลอง โดยจะทำการใส่ตัวอย่างแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เพื่อให้การสลายตัวของตัวอย่างน้ำยางดำเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ซึ่งรูปที่ 3.2 ได้แสดงแผนผังการวิเคราะห์ด้วยความร้อนแบบไอโซเทอร์มอล



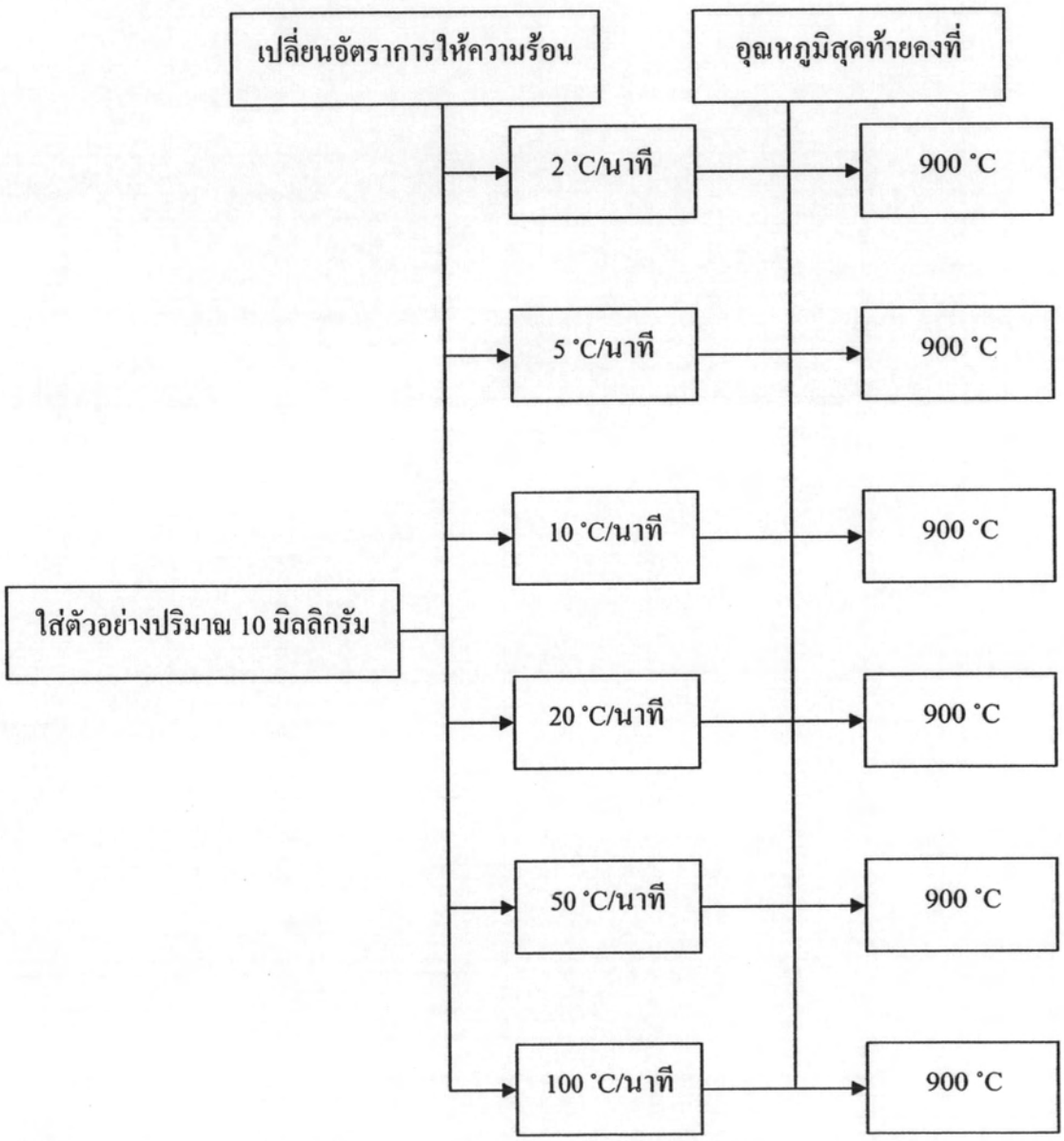
รูปที่ 3.2 แผนผังการวิเคราะห์ด้วยความร้อนแบบไอโซเทอร์มอล

2. ไดนามิค (Dynamic)

- เริ่มการทดลอง โดยใส่ตัวอย่างตั้งแต่เริ่มต้นการทดลอง (อุณหภูมิห้อง)

- เปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนตั้งแต่ 2, 5, 10, 20, 50 และ 100 องศาเซลเซียส/นาที ไปจนถึงอุณหภูมิสุดท้าย โดยให้อุณหภูมิสุดท้ายคงที่ๆ 900 องศาเซลเซียส

- หลังจากถึงอุณหภูมิสุดท้ายแล้ว จะทิ้งตัวอย่างไว้เป็นเวลา 20 นาที ซึ่งรูปที่ 3.3 แสดงแผนผังการวิเคราะห์ด้วยความร้อนแบบไดนามิค



รูปที่ 3.3 แผนผังการวิเคราะห์ด้วยความร้อนแบบไดนามิค

ดิฟเฟอเรนเทียลเทอร์มอลแอนาไลสิส

เป็นการทดลองเพื่อให้ได้ DTA เทอร์โมแกรม ซึ่งสามารถใช้ในการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งบอกถึงค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของช่วงการสลายตัวของตัวอย่างน้ำยางดำได้

- ทำการทดลองโดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเทียลเทอร์มอลแอนาไลเซอร์ (DTA) ที่สถาบันวัสดุศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ โดยใส่ตัวอย่างที่อุณหภูมิห้องคือ ตั้งแต่เริ่มการทดลองไปจนถึงที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนคงที่ๆ 10 องศาเซลเซียส/นาที

3.3.4 ตัวแปรในการศึกษา

ตัวแปรต่างๆ ในการศึกษาการสลายตัวของน้ำยางดำด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริคและดิฟเฟอเรนเทียลเทอร์มอลแอนาไลสิส ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 3.3 ตารางที่ 3.4 และตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.3 สรุปตัวแปรในการศึกษาผลของการสลายตัวของน้ำยางดำด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริค (การทดลองแบบไอโซเทอร์มอล)

ตัวแปรคงที่	ช่วงที่ทำการควบคุม
1. น้ำหนักตัวอย่าง	10 มิลลิกรัม
2. ขนาดของตัวอย่าง	140-170 mesh (105-88 ไมครอน)
3. เวลากักพัก	15 ชั่วโมง
4. สภาวะที่ทำการทดลอง	ภายใต้สภาวะเฉื่อย (ใช้ N_2 เป็นก๊าซพา)
5. อัตราการให้ความร้อน	100 องศาเซลเซียส/นาที
ตัวแปรอิสระ	**ช่วงที่ทำการควบคุม**
1. อุณหภูมิสุดท้าย	200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส(การทดลองแบบไอโซเทอร์มอล)
ตัวแปรตาม	**ค่าที่ทำการวัด**
1. การเปลี่ยนรูปของแข็ง	น้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลง โดยหามาจาก TGA เทอร์โมแกรม ซึ่งเป็นกราฟระหว่างน้ำหนักของตัวอย่างกับเวลา

ตารางที่ 3.4 สรุปตัวแปรในการศึกษาผลของการสลายตัวของน้ำยางดำด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริค (การทดลองแบบไดนามิค)

ตัวแปรคงที่	ช่วงที่ทำการควบคุม
1. น้ำหนักตัวอย่าง	10 มิลลิกรัม
2. ขนาดของตัวอย่าง	140-170 mesh (105-88 ไมครอน)
3. เวลากักพัก	20 นาที
4. สภาวะที่ทำการทดลอง	ภายใต้สภาวะเฉื่อย (ใช้ N_2 เป็นก๊าซพา)
5. อุณหภูมิสุดท้าย	900 องศาเซลเซียส
ตัวแปรอิสระ	**ช่วงที่ทำการควบคุม**
1. อัตราการให้ความร้อน	2, 5, 10, 20, 50 และ 100 องศาเซลเซียส/นาที
ตัวแปรตาม	**ค่าที่ทำการวัด**
1. การเปลี่ยนรูปของแข็ง	น้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลง โดยหามาจาก TGA เทอร์โมแกรม ซึ่งเป็นกราฟระหว่างน้ำหนักของตัวอย่างกับเวลา

ตารางที่ 3.5 สรุปตัวแปรในการศึกษาผลของการสลายตัวของน้ำยางดำด้วยดิฟเฟอเรนเทียลเทอร์มอลแอนาไลสิส

ตัวแปรคงที่	ช่วงที่ทำการควบคุม
1. น้ำหนักตัวอย่าง	10 มิลลิกรัม
2. ขนาดของตัวอย่าง	140-170 mesh (105-88 ไมครอน)
3. สภาวะที่ทำการทดลอง	ภายใต้สภาวะเฉื่อย (ใช้ N_2 เป็นก๊าซพา)
4.อัตราการให้ความร้อน	10 องศาเซลเซียส/นาที
ตัวแปรตาม	**ค่าที่ทำการวัด**
1. ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยหามาจาก DTA เทอร์โมแกรม ซึ่งเป็นกราฟระหว่างการดูดความร้อนและคายความร้อนของตัวอย่างกับอุณหภูมิ

3.4 การวิเคราะห์งานวิจัย

เพื่อเป็นการตรวจสอบเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้ ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องทำการสร้างแบบจำลองตรวจสอบค่าที่ได้จากการทดลองโดยใช้สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius law expression) ดังสมการที่ 3.1

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{3.1}$$

โดยที่ k คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา

A คือ Pre-exponential factor หรือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency factor) ซึ่งมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

E คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ของปฏิกิริยา (kJ/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol-K)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

เรียกแฟกเตอร์ความถี่และพลังงานก่อกัมมันต์ ว่าเป็นพารามิเตอร์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius parameter)

Sánchez และคณะ (2004) พบว่าเนื่องจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneity) ของน้ำยางดำทำให้การสลายตัวด้วยความร้อนของน้ำยางดำที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อนของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ซึ่งทำให้เป็นการยากที่สร้างกลไกของการไพโรไลสิส ด้วยเหตุผลนี้และเพื่อที่จะพยายามทำให้แบบจำลองสำหรับการสลายตัวง่ายขึ้น จึงต้องสมมุติให้ผลของความไม่เป็นเนื้อเดียวกันต่อค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จะเปลี่ยนไปกับทั้งค่าของแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในสมการอาร์เรเนียส โดยให้ความสัมพันธ์ระหว่างแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีความสัมพันธ์กันเป็นแบบเส้นตรง ($y = mx + b$) กับค่าการเปลี่ยนรูปของแข็ง (X_s) ดังสมการที่ 3.2 และ สมการที่ 3.3

$$A = P_1 + P_2 X_S \quad (3.2) \quad \text{และ} \quad E = P_3 + P_4 X_S \quad (3.3)$$

ดังนั้นค่าจลนพลศาสตร์ที่ขึ้นกับค่าของอุณหภูมิ และการเปลี่ยนรูปของแข็งสามารถเขียนออกมาได้ดังสมการที่ 3.4

$$k = (P_1 + P_2 X_S)e^{-(P_3 + P_4 X_S)/T} \tag{3.4}$$

ในการหาค่าพารามิเตอร์ (P_1, P_2, P_3 และ P_4) จะทำโดยการหาค่า k จาก Power-law equation ดังสมการที่ 3.5 [Bilbao และคณะ, 1993] โดยสมมติให้ลำดับของปฏิกิริยา (Reaction order, n) = 1 เนื่องจากกับวัสดุอื่นที่ใกล้เคียงกันที่ทำการทดลองโดย Bilbao และคณะ, 1993 ซึ่งใช้เซลลูโลส และขี้เลื่อยของต้นสน รวมทั้ง Nassar, 1984 ที่ใช้น้ำยางดำจากกระบวนการแบบคราฟท์ก็มีลำดับของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาลำดับ 1 เช่นกัน

$$\frac{dX_S}{dt} = k(A_S - X_S)^n \qquad (3.5)$$

โดยค่า $\frac{dX_S}{dt}$ หามาจากค่าความชัน (Slope), ค่า A_S คือค่า การเปลี่ยนรูปของแข็ง (X_S) สุดท้ายของกราฟระหว่าง X_S กับ เวลา ที่แต่ละค่าอุณหภูมิสุดท้ายของการทดลองแบบไอโซเทอร์มอล

เมื่อแทนค่า k ที่ได้และค่าอุณหภูมิสุดท้ายต่างๆ ในสมการ 3.4 เพื่อแก้สมการหาค่าพารามิเตอร์ P_1, P_2, P_3 และ P_4

เมื่อได้ค่าพารามิเตอร์ P_1, P_2, P_3 และ P_4 จะได้สมการที่สามารถใช้ทำนายหาค่าจลนพลศาสตร์ เพื่อเปรียบเทียบกับค่าจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการทดลองแบบไอโซเทอร์มอล

สำหรับการทดลองแบบไดนามิค ได้มีการศึกษามาก่อนหน้านี้โดย (Bilbao, Millera และ Arauso, 2002) โดยให้ค่า การเปลี่ยนรูปของแข็ง เป็นฟังก์ชั่นของเวลาและอุณหภูมิ ดังสมการที่ 3.6

$$X_S = f(t, T) \qquad (3.6)$$

และเมื่อทำการดิฟเฟอเรนเชียลจะได้เป็น

$$\left(\frac{dX_S}{dt}\right)_\beta = \left(\frac{\partial X_S}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial X_S}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \qquad (3.7)$$

โดย $\frac{dT}{dt} = \beta$, ซึ่งก็คืออัตราการให้ความร้อนของการทดลองแบบไดนามิค

ค่าของ $\left(\frac{\partial X_S}{\partial t}\right)_T$ จะใช้ตามการคำนวณของการทดลองแบบไอโซเทอร์มอล คือ

$$\left(\frac{\partial X_S}{\partial t}\right)_T = k(A_S - X_S)^n$$

โดยเมื่อ n = 1 และ $k = (P_1 + P_2 X_S)e^{-(P_3 + P_4 X_S)/T}$ ตามการทดลองแบบไอโซเทอร์มอล จะได้สมการที่ 3.7 เป็นสมการที่ 3.8

$$\left(\frac{dX_S}{dt}\right)_\beta = (P_1 + P_2 X_S)e^{-(P_3 + P_4 X_S)/T}(A_S - X_S) + \left(\frac{\partial X_S}{\partial T}\right)_t \beta \qquad (3.8)$$

ใช้ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแบบไดนามิคและค่าพารามิเตอร์ P_1, P_2, P_3 และ P_4 คำนวณหาค่า $\left(\frac{\partial X_S}{\partial T}\right)_t$ จากนั้นจะทำการอินทิเกรต (Integrate) สมการ 3.8 โดยใช้ค่า $\left(\frac{\partial X_S}{\partial T}\right)_t$ ที่คำนวณมาได้ ก็จะได้ค่าของ X_S ไปใช้เปรียบเทียบกับค่าของการเปลี่ยนรูปของแข็งที่ได้จากการทดลอง