ภาคผนวก

ภาคผนวก ก การศึกษาพฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาค ของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂

การศึกษาการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ scCO₂ พฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาคระหว่างตัวถูกละลายหรือ พาราฟินแว็กซ์เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของกระบวนการดังกล่าว โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการ ประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂ โดยได้ทำการศึกษาสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ scCO₂ ทำการศึกษาโดยใช้สมการสภาวะของ Peng-Robinson [15, 20]

ในกระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเพียร์และกระบวนการไมโครเอนแคปซูเลชันด้วย เทคนิค RESS กลไกสำคัญของกระบวนการนี้ คือการละลายของวัสดุหรือสารในวัฏภาคของ scCO₂ ซึ่งมีผลต่อการกำหนดสภาวะในการดำเนินการ เพื่อให้เข้าใจกลไกดังกล่าว จึงได้ศึกษาสมดุลวัฏภาค ระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ scCO₂โดยสมดุลวัฏภาคสามารถเขียนในรูปของสมดุลฟูกาซิตี้ (Fugacity) ได้ดังสมการที่ (n.1)

$$f_i^{wax} = f_i^{vapor} \tag{n.1}$$

โดย f_i^{wax} คือ ฟูกาซิตี้ของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์ f^{vapor} คือ ฟูกาซิตี้ของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์ในไอหรือวัฏภาค คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ฟูกาซิตี้ของพาราฟินแว็กซ์ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (ก.2)

$$f_i^{wax} = P_i^{sub} \phi_i^{wax} \exp\left[\frac{v_i^{wax} (P - P_i^{sub})}{RT}\right]$$
(n.2)

โดย
$$P_i^{sub}$$
 คือ ความดันย่อยของพาราฟินแว็กซ์ (bar) ที่อุณหภูมิ T (K) $v_i^{\ wax}$ คือ ปริมาตรเชิงโมลของพาราฟินแว็กซ์ (cm³/mol) $\phi_i^{\ wax}$ คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี้ของพาราฟินแว็กซ์ (-)

ฟูกาซิตี้ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตสามารถเขียนได้ดังสมการ (ก.3)

$$f_i^{vapor} = y_i \phi_i^{vapor} P \tag{(n.3)}$$

โดย _{yi} คือ ค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์
เหนือวิกฤต
\$\overline{\mu}_i^{vapor}\$
คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี้ของพาราฟินแว็กซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์
เหนือวิกฤต

เมื่อแทนค่าสมการ (ก.2) และ (ก.3) ลงในสมการ (ก.4) จะได้สามารถประมาณ ค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในวัฏภาค scCO₂ ได้ดังสมการที่ (ก.4)

$$y_{i} = \frac{Pisub}{\phi_{i}^{vapor}P} \exp\left[\frac{v_{i}^{wax}(P - P_{i}^{sub})}{RT}\right]$$
(1.4)

เนื่องจากความดันในระบบของ scCO₂ มีความดันสูงจึงไม่สามารถพิจารณาวัฏภาคแก๊สเป็น แก๊สอุดมคติได้ ดังนั้นจึงใช้สมการสภาวะของแก๊สจริงในการประมาณค่า ϕ_i^{vapor} สมการสภาวะ Peng-Robinson สามารถทำนายค่าการละลายของไฮโดรคาร์บอนใน scCO₂ ได้แม่นยำ โดยมีความ ผิดพลาดร้อยละ 10-20 เนื่องจากค่าการละลายของไฮโดรคาร์บอนใน scCO₂ มีค่าน้อยมาก จึงกำหนดให้การละลายของไฮโดรคาร์บอนใน scCO₂ เป็นสารละลายเจือจางอนันต์ (Infinite Dilution) โดยสามารถเขียน ϕ_i^{vapor} หรือ ϕ_2 จากสมการสภาวะ Peng-Robinson ได้ดังสมการที่ (ก.5) ถึง (ก.13) ดังนี้

$$\ln \phi_2 = \frac{b_2}{b_1} (Z_1 - 1) - \ln \left[Z_1 - \frac{b_1 P}{RT} \right] - q_1 I_1 \left[2 \frac{(a_1 a_2)^{0.5}}{a_1} (1 - k_{12}) - \frac{b_2}{b_1} \right]$$
(n.5)

โดย

$$q_1 = \frac{a_1}{2RT\sqrt{2b_1}} \tag{n.6}$$

$$I_{1} = \ln \left[\frac{Z_{1} + (1 + \sqrt{2})(\frac{b_{1}P}{RT})}{Z_{1} + (1 - \sqrt{2})(\frac{b_{1}P}{RT})} \right]$$
(n.7)

เมื่อ a และ b คือ ค่าคงที่ของสมการสภาวะ Peng-Robinson, Z คือ แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility Factor) คำนวณได้จากสมการที่ (2.18) ถึง (2.23) และ k_{12} คือ ค่าพารามิเตอร์ ปรับแก้อันตรกิริยาคู่ (Binary Interaction Parameter) ตัวเลขห้อย 1 คือ พาราฟินแว็กซ์บริสุทธิ์ และตัวเลขห้อย 2 คือ พาราฟินแว็กซ์ที่ละลายใน scCO₂

$$a_i = 0.45724 (\frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}) \psi$$
 (n.8)

$$\psi = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - \sqrt{T_r}\right]^2 \tag{n.9}$$

$$b_i = 0.077 \, \Re(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}}) \tag{(1.10)}$$

โดยที่ ω คือ อะเซนทริกแฟกเตอร์ (Acentric Factor) ของสารบริสุทธิ์ และ T_r คือ อุณหภูมิ ลดที่อุณหภูมิ T ใดๆ โดยมีค่าเท่ากับ $T_r = \frac{T}{T}$

$$Z^{3} - (1-B)Z^{2} + (A - 3B^{2} - 2B)Z - (AB - B^{2} - B^{3}) = 0$$
 (n.11)

$$A = \frac{aP}{R^2 T} \tag{n.12}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \tag{n.13}$$

การศึกษานี้ใช้โปรแกรม Matlab [15] ในการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ scCO₂ ตัวอย่างการประมาณค่าการละลายแสดงได้ดังรูปที่ ก.1 ที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C ความดันประมาณ 200-270 bar พบว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂ มีค่ามากขึ้น โดยมีค่าการละลายน้อยกว่า 5-10 wt%



รูปที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂ ที่อุณหภูมิคงที่ 70°C

ทั้งนี้เนื่องจากค่า _{k₁₂} เป็นค่าพารามิเตอร์ปรับแก้อันตรกิริยาคู่ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นจึงได้ศึกษา การนำค่าการละลาย เพื่อหาค่าความสัมพันธ์ระหว่าง _{k₁₂} และอุณหภูมิ นำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้ใน การประมาณค่า _{k₁₂} ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่า _{k₁₂} มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอุณหภูมิ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่า _{k₁₂} จะมีค่าลดลงหรือมีอันตรกิริยาลดลงดังแสดงดังรูปที่ ก.2



รูปที่ ก.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าพารามิเตอร์ปรับแก้อันตรกิริยาคู่

ภาคผนวก ข การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาค SP-M

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคไมโครเอนแคป-ซูเลชันของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) โดยมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ดังนี้

1. การทำแห้งสารด้วยโถแก้วดูดความชื้น



รูปที่ ข.1 โถดูดความชื้นชนิดแก้ว



2. การเคลือบทองด้วยเครื่องเคลือบทอง (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto)

รูปที่ ข.2 เครื่องเคลือบทอง (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto)

3. การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค SP-M และองค์ประกอบของธาตุกำมะถัน ในอนุภาค SP-M ด้วยเครื่อง SEM-EDX (SEM-EDX CAI ZEIs ZEISS EVO MA 10) ดังรูปที่ ข.3 โดยเครื่องมือดังกล่าวมีการเพิ่มฟังก์ชัน EDX ภายในเครื่อง SEM ดังรูปที่ ข.4



ร**ูปที่ ข.3** เครื่อง SEM-EDX (SEM-EDX CAI ZEIS ZEISS EVO MA 10)



ร**ูปที่ ข.4** องค์ประกอบของระบบเครื่อง SEM-EDX

3.1. ส่วนของเครื่อง SEM



รูปที่ ข.5 ส่วนของเครื่อง SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ ข.4 จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิด อิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิด จะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้จำนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่ หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจาก นั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็น สัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพ จากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย ดังแสดงอยู่ในรูปที่ ข.5 และ ข.6



ร**ูปที่ ข.6** ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคจากเครื่อง SEM

3.2. ส่วนของ EDX

หลักการของเครื่องวิเคราะห์หาธาตุด้าน X – Ray ดังแสดงในรูปที่ ข.7 สามารถวิเคราะห์ได้ ตั้งแต่ ธาตุคาร์บอนถึงธาตุยูเรเนียม นำไปใช้งานได้กว้างขวาง ทดสอบได้ทั้งของแข็ง ของเหลว หรือ เป็นผง สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ธาตุโซเดียมจนถึงธาตุยูเรเนียมทั้งในเชิงภาพและเชิงปริมาณ หลัก การของเทคนิคนี้ คือ ให้รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดเข้าไปชนสารตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์จะทำให้ อิเล็กตรอนในวงในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป อิเล็กตรอนในวงถัดมาจะเข้ามาแทนที่ และคายพลังงานส่วนเกินออกมาในลักษณะของเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งจะมีค่าพลังงานเป็นค่า เฉพาะของตัวของธาตุนั้นเป็นพื้นฐานการวิเคราะห์ เชิงคุณภาพ และความเข้มข้นของเอ็กซ์เรย์ ฟลูออเรสเซนส์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพื้นฐานการ วิเคราะห์เชิงปริมาณ ตัวอย่างการวิเคราะห์ EDX ดังรูปที่ ข.8







ร**ูปที่ ข.8** ภาพค่าพลังงานเฉพาะตัวของธาตุวิเคราะห์จากเครื่อง EDX

ภาคผนวก ค

การวัดขนาดอนุภาคของ SP-M

การวัดขนาดอนุภาคโดยใช้โปรแกรม Image – J ด้วยขั้นตอนดังนี้

เปิดโปรแกรม Image - J จากนั้นเลือกภาพ SEM ที่ต้องการวัดขนาด โดยเข้าไปที่
File > Open ดังรูปที่ ค.1 และ รูปที่ ค.2



รูปที่ ค.1 การเปิดภาพด้วยโปรแกรม Image – J



รูปที่ ค.2 ภาพ SEM

 2. ใช้เครื่องมือ Magnifying glass เพื่อขยายภาพ และใช้เครื่องมือ Straight Line คลิกลาก ทับไปที่เส้นขนาด ดังรูปที่ ค.3 จากนั้นไปที่ Analyze > Set Scale ใส่ค่า Known Distance: 2 ใส่หน่วย Unit of length : um จากนั้นคลิกเลือก global แล้วกด OK ดังรูปที่ ค.4

2	μm*
-	
⊢	
	I

รูปที่ ค.3 Scale ของภาพ SEM

🛓 Set Scale	
Distance in Pixels: 78.00 Known Distance: 2 Pixel Aspect Ratio: 1.0 Unit of Length: um Scale: 39 pixels/um	
Global	
OK Cancel	

รูปที่ ค.4 การตั้งค่า Set Scale

 3. วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค SP-M โดยเลือก เครื่องมือ Straight Line ลากลง บนภาพให้เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่ต้องการวัดขนาด ดังรูปที่ ค.5 หลังจากนั้นเลือก Analyze > Measure (ctrl + M) โปรแกรมจะวัดขนาดและแสดง คอลัมน์ length



รูปที่ ค.5 การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค



รูปที่ ค.6 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

ภาคผนวก ง เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ภาชนะทนความดันสูงขนาด 15 ml (Taiatsu Techno)



รูปที่ ง.1 ภาชนะทนความดันสูง



 แผงควบคุมความดันโดยการเปิดวาล์วดังรูปที่ ง.2 เพื่อส่งผ่านแก๊ส CO₂ ไปยังปั๊มอัด แรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D) ดังรูปที่ ง.3

รูปที่ ง.2 แผงควบคุมความดัน



ร**ูปที่ ง.3** ปั๊มอัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D)

3. ชุดดักเก็บอนุภาค



รูปที่ ง.4 ชุดดักเก็บอนุภาค

4. โถแก้วดูดความชื้นภายในบรรจุซิลิกาเจล



รูปที่ ง.5 โถแก้วดูดความชื้น