

การเตรียมถ่านกัมมันต์จากเมล็ดลำไย โดยวิธีกระตุ้นทางกายภาพ และทางเคมี

สุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์¹, ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย^{1*} และ มาลี ตั้งสถิตย์กุลชัย²

Supunnee Junpirom¹, Chaiyot Tangsathitkulchai^{1*} and Malee Tangsathitkulchai². (2007). Preparation of Actiovated Carbons from Longan Seed by Physical and Chemical Activation Method. *Suranaree J. Sci. Technol.* 14(1):63-76.

Received: Sept 13, 2006; Revised: Dec 1, 2006; Accepted: Dec 4, 2006

Abstract

Longan seed is the solid waste that is produced from the fruit cannery in Thailand. This work aims to convert this solid waste into the useful activated carbon adsorbent, the process of which is considered to be a more effective means for waste disposal control. The activated carbons were prepared by two typical methods, physical activation with carbon dioxide and chemical activation by phosphoric acid. The porous properties of the derived activated carbons were characterized using nitrogen adsorption isotherms at -196°C . Activation temperatures in range of $800 - 900^{\circ}\text{C}$ and activation time 30 - 180 min were studied in the physical method. Chemical activation was limited to study only the carbonization temperature in the range of $400 - 900^{\circ}\text{C}$. In physical activation, the increasing in activation temperature or activation time resulted in an increase in the burn-off in the range of 14 - 90%. For increasing burn-off up to 70%, the BET surface area and total pore volume increased and reached a maximum with the values of $1,278 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.81 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively, then they decreased at higher burn-off levels. The correlation between the porous properties such as the BET surface area, total pore volume and micropore volume with the burn-off level could be described by the third-order of polynomial equation. Chemical activation produced the activated carbons with the BET surface area and total pore volume in the range of $651 - 946 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.33 - 0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. These porous properties decreased with increasing in carbonization temperature from 400°C to 700°C , and then tended to increase at higher temperatures.

Keywords: Activated carbon, porosity, adsorption, longan seed

¹ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000. โทรศัพท์ 0-4422-4263; โทรสาร 0-4422-4609; E-mail: chaiyot@g.sut.ac.th

² สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

บทคัดย่อ

เมล็ดลำไยซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานผลไม้กระป๋องในประเทศไทย ได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อเพิ่มมูลค่าและลดปัญหาในการกำจัดทิ้งด้วยการใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตถ่านกัมมันต์โดยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก สมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์โดยวิธีดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียส งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของสภาวะการเตรียมที่มีต่อสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ ขอบเขตของสภาวะในการกระตุ้นทางกายภาพได้แก่ อุณหภูมิกระตุ้นอยู่ในช่วง 800 - 900 องศาเซลเซียส และเวลาการกระตุ้นที่ใช้ได้แก่ 30, 60, 120 และ 180 นาที ส่วนการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกนั้นได้ศึกษาเฉพาะผลของอุณหภูมิการกระตุ้นในช่วง 400 - 900 องศาเซลเซียส พบว่าในการกระตุ้นทางกายภาพผลจากการเพิ่มอุณหภูมิหรือเวลาการกระตุ้นทำให้ร้อยละน้ำหนักที่หายไปในช่วงการกระตุ้นเพิ่มขึ้นมีค่าอยู่ในช่วง 14 - 90 เปอร์เซ็นต์ และมีผลโดยตรงต่อสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยพบว่าเมื่อค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไปมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึง 70 เปอร์เซ็นต์ ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าเพิ่มมากขึ้นโดยได้พื้นที่ผิวมากที่สุดเท่ากับ 1,278 ตารางเมตรต่อกรัมและปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.81 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม แต่ที่ร้อยละน้ำหนักที่หายไปสูงขึ้นกว่านี้สมบัติเหล่านี้มีค่าลดลง ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติความพรุนกับร้อยละน้ำหนักที่หายไปนี้สามารถประมาณค่าได้ด้วยสมการโพลีโนเมียลอันดับสาม สำหรับการกระตุ้นทางเคมีนั้นพบว่าในช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มจาก 400 - 700 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าลดลง และกลับมีค่าเพิ่มขึ้นอีกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 700 - 900 องศาเซลเซียส ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่ได้จากสภาวะการเตรียมทางเคมีในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 651 - 946 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.33 - 0.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

บทนำ

ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุดูดซับชนิดหนึ่งที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูง ทำให้สามารถดูดซับสารต่าง ๆ ได้ในปริมาณมาก ถ่านกัมมันต์จึงถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายและหลากหลายในกระบวนการแยกสารประกอบและการทำให้สารบริสุทธิ์ทั้งในสถานะแก๊สและของเหลว เช่น การแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน การกำจัดแก๊สพิษที่เกิดจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม การกำจัดกลิ่น การดูดซับสารเคมีบางชนิดเพื่อผลิตน้ำดื่ม ใช้เป็นตัวกรองแก๊สพิษที่ออกมาจากการเผาไหม้ของยานยนต์ และใช้เป็นยาเพื่อดูดซับสารพิษที่เข้าสู่ร่างกาย เป็นต้น (Yang, 2003) ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตได้จากวัสดุที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นพบว่ามีวัสดุอยู่มากมายที่สามารถนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ได้รวมทั้งวัสดุชีวมวลที่เป็นของเหลือทิ้งทางเกษตร

และอุตสาหกรรมซึ่งได้มีการนำมาวิจัยแล้ว เช่น กะลาปาล์มน้ำมัน กากปาล์มน้ำมัน (Guo and Lua, 2000) เปลือกถั่วอัลมอนต์ เมล็ดถั่ว (Gergova *et al.*, 1994) เม็ดเชอร์รี่ (Lussier *et al.*, 1994) เปลือกถั่วแมคคาเดเมีย (Tam and Antal, 1999) ชังข้าวโพด (Tseng and Tseng, 2005) และผักตบชวา (Sangpoum, 1999) เป็นต้น

ประเทศไทยมีวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ อยู่มากมาย ซึ่งเมล็ดลำไยคือหนึ่งในวัสดุเหล่านั้นโดยถูกทิ้งจากโรงงานผลไม้กระป๋องจากข้อมูลของปี พ.ศ. 2548 ผลผลิตลำไยสดในประเทศไทยมีประมาณ 7 แสนตัน (สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, 2548) เมื่อคำนวณปริมาณเมล็ดลำไยโดยประมาณจากผลผลิตที่นำเข้าสู่กระบวนการแปรรูปในโรงงานผลไม้กระป๋องในปี พ.ศ. 2548

จะได้น้ำหนักประมาณ 1 หมื่นตัน เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับของเหลือทิ้งและเพื่อช่วยแก้ปัญหาการกำจัดของเหลือทิ้ง ทางคณะผู้วิจัยจึงได้นำเม็ดลำไยมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์เพื่อศึกษาหาสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยคาดหวังว่าเม็ดลำไยจะสามารถผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดีและนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรมได้

การผลิตถ่านกัมมันต์ มีสองวิธีการหลักได้แก่ การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี การกระตุ้นทางกายภาพนั้นประกอบด้วยสองขั้นตอนหลักคือ การคาร์บอนไนซ์วัตถุดิบเพื่อให้ได้ถ่านชาร์ โดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส และการกระตุ้นถ่านชาร์ด้วยแก๊สออกซิไดซ์ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และอากาศ เป็นต้น ที่อุณหภูมิ 800 - 1,100 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการกระตุ้นเรียกว่าแก๊สซิฟิเคชันระหว่างคาร์บอนในอนุภาคของถ่านชาร์กับแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่งผลจากปฏิกิริยานี้ก่อให้เกิดรูพรุนในถ่านกัมมันต์สำหรับการกระตุ้นทางเคมีนั้นมีสองขั้นตอนหลักเช่นเดียวกัน คือการแช่วัตถุดิบในสารละลาย ซึ่งโดยทั่วไปที่นิยมใช้มีดังนี้ กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดไนตริก เป็นต้น จากนั้นทำการคาร์บอนไนซ์วัตถุดิบที่แช่กรดแล้วโดยใช้อุณหภูมิ 400 - 800 องศาเซลเซียส จากนั้นขั้นตอนนี้ผลผลิตที่ได้คือถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนในลักษณะต่าง ๆ ขึ้นกับผลของกลไกของสารเคมี และสภาวะการคาร์บอนไนซ์ที่เลือกใช้ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ และสัดส่วนของสารเคมีที่ใช้ (Bansal *et al.*, 1988)

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการผลิตถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย โดยการกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้กรดฟอสฟอริก และวัดสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ได้ โดยใช้ข้อมูลการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ซึ่งพิจารณาสมบัติความพรุนจากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุน

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

เม็ดลำไยที่ใช้เป็นวัตถุดิบในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลไม้กระป๋องของ บริษัทมาลีสามพราน (มหาชน) จำกัด ตั้งอยู่ที่จังหวัดนครปฐม ขั้นตอนเบื้องต้นของการเตรียมวัตถุดิบก่อนนำไปทดลองในขั้นตอนต่อไปของงานวิจัยนี้ คือนำเม็ดลำไยมาล้างน้ำแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเม็ดลำไยที่อบแห้งแล้วมาบดและคัดขนาดอนุภาคด้วยชุดตะแกรงร่อน ซึ่งงานวิจัยชุดนี้ได้เลือกศึกษาอนุภาคขนาดเฉลี่ย 2.1 มิลลิเมตร (8 x 10 เมช) การเลือกอนุภาคขนาดนั้นได้เลือกตามขนาดอนุภาคที่มีการศึกษาในงานวิจัยอื่น ๆ ที่อยู่ในช่วง 1 - 3 มิลลิเมตร (Lussier *et al.*, 1994; Gergova and Eser, 1996) เนื่องจากเป็นขนาดที่อยู่ในช่วงขนาดที่เหมาะสมกับการใช้งานเพื่อการดูดซับในสถานะแก๊ส ซึ่งมุ่งหมายที่จะศึกษาต่อจากงานวิจัยนี้

การวิเคราะห์ทางความร้อน

นำเม็ดลำไยที่เตรียมไว้แล้วมาศึกษาพฤติกรรม การสลายตัวที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสแบบอุณหภูมิไม่คงที่ (non-isothermal heating) โดยใช้เครื่อง TGA (Thermogravimetric analyzer, model TGA7 series supplied by Perkin Elmer, USA) สภาวะที่เลือกศึกษามีดังนี้ น้ำหนักเม็ดลำไยประมาณ 20 มิลลิกรัม อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิสุดท้ายที่ 650 องศาเซลเซียส

การกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

นำเม็ดลำไยที่เตรียมไว้แล้วประมาณ 10 กรัมมาคาร์บอนไนซ์ในเตาเผาแบบแนวอน (Carbolite, UK) ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที สภาวะการคาร์บอนไนซ์คือ ใช้อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส นานเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ

5 องศาเซลเซียสต่อนาที ถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ถูกนำมาผึ่งร้อนต่อเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ สภาวะการกระตุ้นที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ อุณหภูมิ กระตุ้นที่ 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส เวลาในการกระตุ้นที่แต่ละอุณหภูมิเท่ากับ 30, 60, 120 และ 180 นาที แก๊สที่ใช้ในการกระตุ้นได้แก่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราการไหล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ปริมาณที่เกี่ยวข้องกับผลผลิตถ่านกัมมันต์มีดังนี้

$$\text{ร้อยละผลผลิตรวม} = \frac{W_{ac}}{W_0} \times 100$$

ร้อยละน้ำหนักที่หายไปในช่วงการกระตุ้น

$$(\% \text{Burn-off}) = \frac{W_c - W_{ac}}{W_c} \times 100$$

เมื่อ W_{ac} , W_c , และ W_0 คือน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ ถ่านชาร์ และวัสดุตั้งต้น ตามลำดับ

ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเตรียมในแต่ละสภาวะถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อหาสมบัติความพรุนด้วยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องมือ Accelerated surface area and porosimetry analyzer (ASAP2010, Micromeritics, USA) สมบัติความพรุนที่พิจารณา คือค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก และปริมาตรรูพรุนรวม ขนาดรูพรุนเฉลี่ย รวมทั้งการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ซึ่งคำนวณโดยใช้ทฤษฎี Density functional theory (DFT) (Olivier, 1995)

การวิเคราะห์แบบประมาณ

การวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณสำหรับเม็ดลำไย ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์จากการกระตุ้นทางกายภาพ ได้ศึกษาโดยใช้เครื่อง TGA (Thermogravimetric analyzer, model TGA7 series supplied by Perkin Elmer, USA) ซึ่งเป็นวิธีการที่เทียบเคียงกันกับวิธี ASTM ของการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณในสารชีวมวล (Lua and

Guo, 1998) ในแต่ละการทดลองใช้สารตัวอย่างประมาณ 15 มิลลิกรัม ขั้นตอนการวิเคราะห์มีดังนี้ ขั้นที่ 1 เพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปที่ 110 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อุณหภูมิที่สภาวะแก๊สไนโตรเจนปล่อยไว้ที่สภาวะอุณหภูมินี้จนน้ำหนักคงที่ ซึ่งใช้เวลาประมาณ 30 นาที น้ำหนักที่หายไปในช่วงขั้นที่ 1 คือปริมาณความชื้น ขั้นที่ 2 เพิ่มอุณหภูมิไปที่ 850 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อุณหภูมิที่สภาวะแก๊สไนโตรเจนปล่อยไว้ที่สภาวะอุณหภูมินี้ 7 นาที น้ำหนักที่หายไปในช่วงขั้นที่ 2 คือปริมาณสารระเหย และขั้นที่ 3 เปลี่ยนสภาวะแก๊สไนโตรเจนเป็นอากาศ แล้วลดอุณหภูมิลงไปที่ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการลดของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ปล่อยไว้ที่สภาวะนี้จนน้ำหนักคงที่ ซึ่งน้ำหนักของของแข็งที่เหลืออยู่นี้คือปริมาณเถ้า ส่วนน้ำหนักที่หายไปในช่วงขั้นที่ 3 คือปริมาณคาร์บอนคงตัว

การกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก

นำเม็ดลำไยที่บดและคัดขนาดแล้ว มาแช่ในสารละลายกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในการแช่นั้นใช้สัดส่วนของเม็ดลำไย 20 กรัมต่อปริมาตรสารละลายกรด 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำเม็ดลำไยที่แช่ด้วยกรดแล้วไปอบจนแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ใช้เวลาประมาณ 12 ชั่วโมง แล้วนำไปคาร์บอนไนซ์ต่อเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ สภาวะในการคาร์บอนไนซ์ที่ใช้ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อุณหภูมิที่ 400 - 900 องศาเซลเซียส และเวลาการคาร์บอนไนซ์เท่ากับ 1 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ถ่านกัมมันต์ที่ได้นำไปล้างด้วยน้ำกลั่น จนค่า pH ของน้ำล้างมีค่าประมาณ 7 แล้วจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสใช้เวลาประมาณ 48 ชั่วโมง ผลผลิตถ่านกัมมันต์ที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติความพรุน โดยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจน -196 องศาเซลเซียส เพื่อคำนวณหา

ค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ผลวิเคราะห์ทางความร้อนของเม็ดลำไย

รูปที่ 1 แสดงผลค่าร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ (TGA) และอัตราการหายไปของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (DTG) ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบอุณหภูมิไม่คงที่ (non-isothermal heating) พบว่ามวลของเม็ดลำไยมีการลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยอัตราการลดลงนั้นแตกต่างกันออกไปในแต่ละช่วงอุณหภูมิ โดยสามารถแบ่งตามลักษณะการลดลงของน้ำหนัก ได้เป็นสามช่วงหลัก ๆ ดังนี้ ช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 210 องศาเซลเซียส ในช่วงนี้เกี่ยวข้องกับกระบวนการระเหยของน้ำ การแตกตัวของพันธะอ่อน ๆ บางชนิด ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ปล่อยออกมาเป็นจำพวกไอน้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิต่อมาเท่ากับ 210 - 290 องศาเซลเซียส น้ำหนักลดลงอย่างรวดเร็ว ในช่วงนี้น้ำหนักลดลงมากที่สุดประมาณร้อยละ 40 โดยเกิดจากการสลายตัวของส่วนประกอบจำพวกเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส (Guo and Lua, 2001)

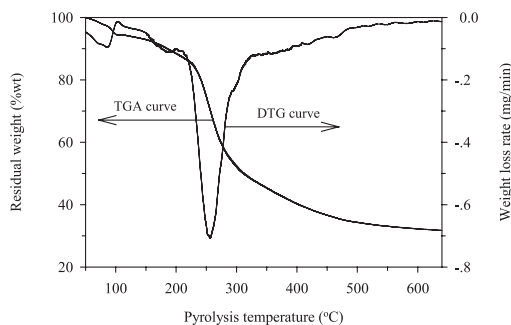


Figure 1. A typical residual weight (TGA curve) and weight loss rate (DTG curve) for the non-isothermal pyrolysis of longan seed conducted in a thermogravimetric analyzer, particle size 2.1 mm and a heating rate 5°C/min

จากนั้นในช่วงอุณหภูมิ 300 - 650 องศาเซลเซียส น้ำหนักลดลงอย่างช้า ๆ จนมีค่าคงที่ประมาณร้อยละ 30 ของน้ำหนักตั้งต้น ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จะมีองค์ประกอบของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น

ผลวิเคราะห์แบบประมาณ

ผลวิเคราะห์แบบประมาณของเม็ดลำไย ถ่านชาร์ และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากการกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงไว้ในตารางที่ 1 พบว่าเม็ดลำไยมีปริมาณร้อยละของคาร์บอนคงตัวเท่ากับ 19.6 ซึ่งใกล้เคียงกับวัสดุชีวมวลชนิดอื่น ๆ เช่น เมล็ดองุ่น (19.0 เปอร์เซ็นต์) (Gergova *et al.*, 1994) และกะลาผลปาล์ม (19.8 เปอร์เซ็นต์) (Guo and Lua, 2001) ซึ่งเป็นปริมาณคาร์บอนคงตัวที่สูงในวัสดุชีวมวลโดยทั่วไป การที่มีคาร์บอนคงตัวสูงถือว่าเป็นสมบัติเบื้องต้นที่ดีของวัตถุดิบที่จะนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ เนื่องจากเมื่อนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันเพื่อให้เกิดการสลายตัวของสารระเหย ถ่านชาร์ที่ได้จะมีเนื้อถ่านที่มีองค์ประกอบคาร์บอนสูงเหมาะต่อการนำไปกระตุ้นต่อเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาตรรูพรุนมาก และมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูง ซึ่งถ่านชาร์จากเม็ดลำไยก็มีปริมาณร้อยละคาร์บอนคงตัวสูงถึงร้อยละ 86.4 จึงเหมาะต่อการนำไปผลิตถ่านกัมมันต์

Table 1. Proximate analyses of longan seed, char and activated carbon

Sample	Proximate analyses		
	Dry basis (% wt)		
	Volatile matters	Ash	Fixed carbon
Longan seed	78.7	1.7	19.6
Longan seed derived char carbonized at 650°C for 2 h	9.4	4.5	86.4
Longan seed derived activated carbon by CO ₂ activation at 850°C for 2 h	6.8	8.7	84.5

ต่อไป เมื่อนำถ่านชาร์ดังกล่าวนี้ไปกระตุ้นต่อด้วย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีคาร์บอนน้ำหนักของคาร์บอนคงตัวลดลงเท่ากับ 84.5 ทั้งนี้ เนื่องมาจากการที่คาร์บอนได้ทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันกับคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อก่อให้เกิดรูพรุนในโครงสร้างของอนุภาคถ่านกัมมันต์นั่นเอง

ผลของสภาวะกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อผลผลิตถ่านกัมมันต์

ผลของสภาวะอุณหภูมิและเวลาในการกระตุ้นที่มีผลต่อร้อยละผลผลิตรวมได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิคงที่การเพิ่มเวลาในการกระตุ้น ทำให้ผลผลิตถ่านกัมมันต์ลดลง และเมื่อเวลาในการกระตุ้นคงที่ การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ผลผลิตถ่านกัมมันต์ลดลงเช่นเดียวกัน โดยในแต่ละอุณหภูมิผลของเวลาต่อร้อยละผลผลิตรวมจะไม่คงที่ เช่นที่อุณหภูมิ 800 และ 850 องศาเซลเซียส ที่เวลา 30 นาที ร้อยละผลผลิตมีค่าใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ร้อยละผลผลิตมีแนวโน้มลดลงและแตกต่างกันมากขึ้น ส่วนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนั้นร้อยละผลผลิตที่เวลา 30 นาที ต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 6 (850 องศาเซลเซียส = 25.1 เปอร์เซ็นต์ และ 900 องศาเซลเซียส = 19.2

เปอร์เซ็นต์) เมื่อเวลากระตุ้นมากขึ้นก็เช่นเดียวกัน ร้อยละผลผลิตรวมมีแนวโน้มต่างกันมากขึ้น ในขั้นตอนการกระตุ้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือแก๊สซิฟิเคชันระหว่างเนื้อคาร์บอนกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งก่อให้เกิดการพัฒนารูพรุนในถ่าน ดังนั้นการหาว่าในแต่ละสภาวะการกระตุ้นปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้มากน้อยเพียงใด ซึ่งพิจารณาได้จากผลของสภาวะกระตุ้นต่อร้อยละน้ำหนักที่หายไปดังแสดงในรูปที่ 3 โดยร้อยละน้ำหนักที่หายไปมีค่าในทางตรงข้ามกับค่าร้อยละผลผลิตในขั้นตอนการกระตุ้น ซึ่งพบว่าผลจากการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการกระตุ้นทำให้ร้อยละน้ำหนักที่หายไปเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ความชันของกราฟที่เวลาใด ๆ จะเป็นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันระหว่างคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์ ตามสมการ

$$-r_G = \frac{d}{dt} \left(\frac{W_{ac}}{W_c} \right) = -\frac{d}{dt} \left(\frac{\% \text{Burn-off}}{100} \right), \text{ min}^{-1}$$

เมื่อ W_{ac} และ W_c คือน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ และถ่านชาร์ตามลำดับ ซึ่งพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากความต้านทานการแพร่ของ CO_2 ภายในรูพรุนของ

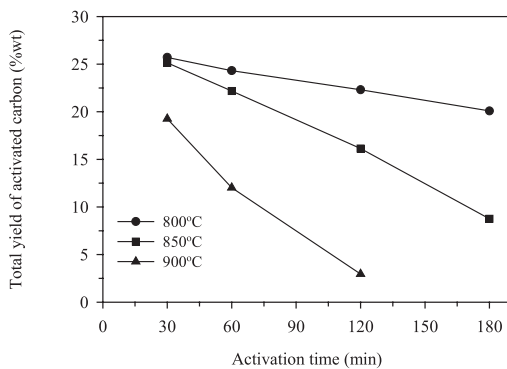


Figure 2. The total yield of activated carbons prepared from different activation time at three activation temperatures

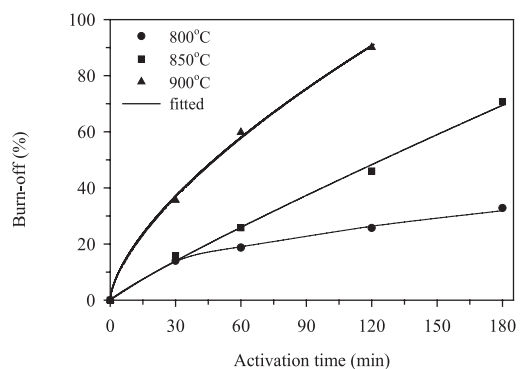


Figure 3. Effects of activation time and temperature on the char burn-off level

ถ่านซาร์มีมากขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่เพิ่มมากขึ้นตามเวลา

ผลของสภาวะกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์

ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียสของถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4 พบว่าที่อุณหภูมิ 800 และ 850 องศาเซลเซียส เมื่อเวลาการกระตุ้นเพิ่มขึ้นในช่วง 30 นาที ถึง 180 นาที ปริมาตรแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าปริมาณรูพรุนเพิ่มมากขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น นอกจากนี้พบว่าที่อุณหภูมิกระตุ้นสองอุณหภูมินี้ที่เวลา 30 นาที ไอโซเทอมเป็นแบบ Type I ตามการจำแนกของ BDDT (Gregg and Sing, 1982) จากผลนี้ทำให้ทราบว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียม

จากสภาวะเหล่านี้มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ (Micropores, < 2 นาโนเมตร) แต่เมื่อเวลาการกระตุ้นเพิ่มมากขึ้นลักษณะไอโซเทอมเปลี่ยนไปเป็นแบบ Type IV และขนาดของ hysteresis loop มีความกว้างขึ้นตามเวลาการกระตุ้น แสดงว่าสัดส่วนของรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ (Mesopores, ระหว่าง 2 และ 50 นาโนเมตร; Macropores, > 50 นาโนเมตร) มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามเวลาในการกระตุ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 900 องศาเซลเซียส ลักษณะไอโซเทอมเริ่มแสดงเป็นแบบ Type IV ตั้งแต่ที่เวลากระตุ้นเท่ากับ 30 นาที และขนาดของ hysteresis loop กว้างขึ้นตามเวลาการกระตุ้น แต่ปริมาตรการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นตามเวลาการกระตุ้นในช่วง 30 - 60 นาที แล้วลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นที่ 120 นาที เมื่อพิจารณาตามผลของอุณหภูมิที่เวลาต่าง ๆ พบว่าปริมาตรการดูดซับเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิยกเว้นที่เวลา 120 นาที ซึ่งมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส

สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่คำนวณจากไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนดังกล่าวข้างต้น ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 451 - 1,278 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.22 - 0.81 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และสัดส่วนของปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีค่ามากกว่าร้อยละ 70 ของปริมาตรรูพรุนรวม (71 - 95 เปอร์เซ็นต์) สำหรับที่อุณหภูมิ 800 และ 850 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนทุกขนาด ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามเวลาการกระตุ้น ส่วนที่ 900 องศาเซลเซียสนั้นสมบัติรูพรุนเหล่านี้เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 30 นาที เป็น 60 นาที แต่กลับลดลงเมื่อเวลาเพิ่มเป็น 120 นาที ยกเว้นแต่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่ยังคงเพิ่มขึ้น จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงและเวลานานมีผลต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์ได้มาก ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่าอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเม็ดคล้าย โดยการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นการเลือกใช้ อุณหภูมิการกระตุ้นต้องมีการพิจารณาเวลาในการ

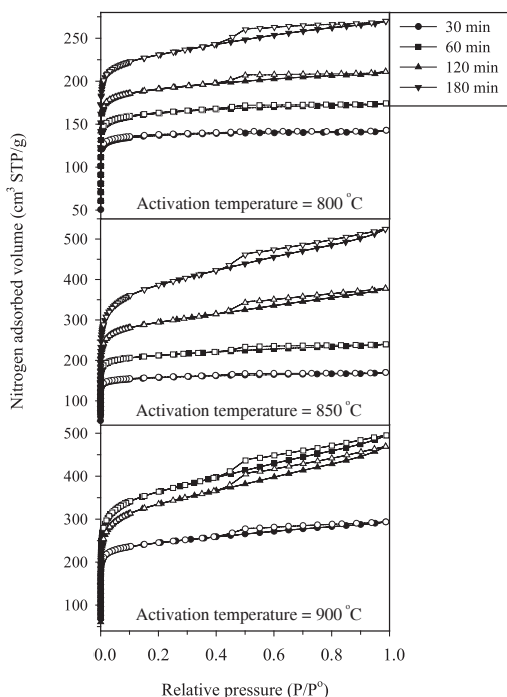


Figure 4. Nitrogen adsorption isotherms at -196°C of activated carbons prepared at different activation conditions

กระตุ้นอย่างเหมาะสมเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติตามต้องการ ตลอดจนการพิจารณาถึงปัจจัยอื่น เช่น พลังงานที่ใช้ และผลผลิตรวมที่ได้ประกอบด้วย สภาพการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ และ ปริมาตรรูพรุนสูงสุดคือที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 180 นาที ที่สภาวะนี้จะให้ผลผลิตถ่านกัมมันต์เป็นร้อยละ 29.3 ในขั้นตอนของการกระตุ้นและร้อยละผลผลิตรวมเท่ากับ 8.7 โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 1,278 ตารางเมตรต่อกรัม และ ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.81 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

ในการอธิบายการเกิดและพัฒนาโครงสร้างรูพรุนในขั้นตอนกระตุ้นนั้น สามารถพิจารณาได้จากความสัมพันธ์ของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรรูพรุนแต่ละขนาด และการกระจายขนาดรูพรุนเทียบกับร้อยละน้ำหนักที่หายไป ในขั้นตอนกระตุ้น (%Burn-off) ซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 5 รูปที่ 6 และรูปที่ 7 ตามลำดับ พบว่าสมบัติรูพรุนดังกล่าวมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไป แต่ลดลงหลังจากถึงจุดสูงสุดที่น้ำหนักหายไปเท่ากับร้อยละ 70.7 ยกเว้นปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่ในรูปที่

6 ซึ่งมีแนวโน้มคงที่ จากผลที่ได้นี้สามารถอธิบายขั้นตอนการพัฒนารูพรุนของถ่านกัมมันต์ได้ดังนี้ ในช่วงเริ่มต้นที่น้ำหนักหายไปอยู่ในช่วงน้อยกว่าร้อยละ 20 รูพรุนที่เกิดขึ้นจะเป็นรูพรุนขนาดเล็ก ดังพบได้จากรูปที่ 6 ว่ามีปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและใหญ่เกิดขึ้นน้อยมากและเห็นได้อย่างชัดเจนจากรูปที่ 7 ว่ารูพรุนโดยส่วนใหญ่มีขนาดน้อยกว่า 20 อังสตรอม ในช่วงที่สองคือระหว่างร้อยละน้ำหนักที่หายไปประมาณ 20 ถึง 70 ในช่วงนี้รูพรุนขนาดเล็กยังคงมีการเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง และมีการเพิ่มขึ้นของรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ โดยรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่นี้พัฒนามาจากการขยายขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อน้ำหนักที่หายไปเพิ่มมากขึ้นเกินร้อยละ 70 รูพรุนขนาดเล็กที่มีปริมาตรลดลงแสดงว่ารูพรุนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นใหม่มีจำนวนลดลงในช่วงนี้ ส่วนรูพรุนขนาด กลางและขนาดใหญ่ยังคงมีการพัฒนามาจากรูพรุนขนาดเล็กที่มีอยู่ และนอกจากนี้ จากที่พบว่าปริมาตรของรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่มีแนวโน้มคงที่โดยไม่ได้มีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งให้เห็นว่าอาจจะเกิดจากการที่รูพรุนใหญ่บางส่วนมีการยุบลงของผนัง ทำให้รูพรุนนั้น ๆ หายไป

Table 2. Porous properties of activated carbons prepared from different activation conditions

Activation condition (Temp.-Time)	Total yield (%)	BO (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{me+ma} (cm ³ /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	D _{av} (nm)
800°C							
800-30	25.7	14.0	451	0.21 (95%)	0.01	0.22	1.96
800-60	24.3	18.7	538	0.25 (92%)	0.02	0.27	2.00
800-120	22.3	25.7	631	0.29 (88%)	0.04	0.33	2.07
800-180	20.1	32.8	766	0.35 (83%)	0.07	0.42	2.18
850°C							
850-30	25.1	15.9	521	0.24 (92%)	0.02	0.26	2.02
850-60	22.2	25.8	705	0.32 (86%)	0.05	0.37	2.10
850-120	16.1	46.0	975	0.45 (82%)	0.10	0.55	2.39
850-180	8.7	70.7	1,278	0.60 (74%)	0.21	0.81	2.54
900°C							
900-30	19.2	35.6	813	0.38 (84%)	0.07	0.45	2.23
900-60	12.0	59.8	1,204	0.56 (74%)	0.20	0.76	2.54
900-120	2.9	90.1	1,108	0.52 (71%)	0.21	0.73	2.62

Bo = Burn-off; S_{BET} = BET surface area; V_{mic} = Micropore volume; V_{me+ma} = Mesopore and Macropore volume; V_{tot} = Total pore volume; D_{av} = Average pore width

สัดส่วนของปริมาตรรูพรุนที่ลดลงจากปรากฏการณ์นี้จึงส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนโดยรวมของรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ไม่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของร้อยละน้ำหนักที่หายไป

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนรวม และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กกับร้อยละน้ำหนักที่หายไปในช่วงตอนกระตุ้นสามารถแสดงความสัมพันธ์เป็นสมการโพลีโนเมียลอันดับสามตามรูปแบบสมการดังนี้ $Y = a_1 + a_2X + a_3X^2 + a_4X^3$ โดย Y เป็นตัวแปรแสดงค่าสมบัติรูพรุนต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์ และ X เป็นตัวแปรแสดงค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไปในช่วงตอนกระตุ้น ค่าคงที่จากสมการความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงในตารางที่ 3 นอกจากนี้ พบว่าจากสมการจะสามารถประมาณค่าสมบัติพื้นผิวของถ่านชาร์ได้ โดยคำนวณจากสถานะที่ค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไปในช่วงตอนกระตุ้นเป็นศูนย์ หรือมีค่าเท่ากับค่าของตัวแปร a_1 นั่นเอง พบว่าถ่านชาร์ที่ใช้เตรียมถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยนี้ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนรวม และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก เท่ากับ 380 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 0.19 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ วิธีนี้ถือว่าเป็นการประมาณค่าสมบัติพื้นผิวถ่านชาร์ที่ดีวิธีการหนึ่ง เนื่องจากสมบัติของถ่านชาร์บางตัวอย่างรวมทั้งในงานวิจัยนี้ไม่สามารถทำการวัดได้โดยวิธีดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้าง

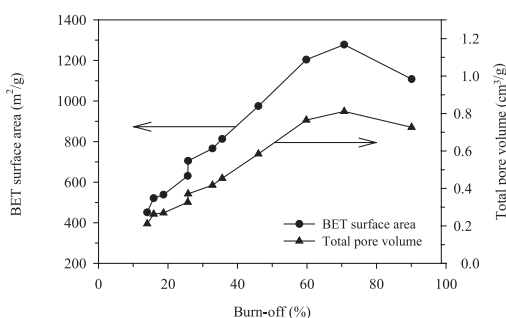


Figure 5. BET surface area and total pore volume of activated carbons prepared with different char burn-offs

รูพรุนเบื้องต้นที่เกิดขึ้นในถ่านชาร์ยังไม่เชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ และส่วนใหญ่เป็นรูพรุนที่มีขนาดเล็กมาก ทำให้โมเลกุลไนโตรเจนไม่สามารถแพร่เข้าไปยังบริเวณดูดซับได้

ผลของสภาวะกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ต่อร้อยละผลผลิต

ผลของสภาวะอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์เตรียมจากความเข้มข้นกรดฟอสฟอริกเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้แสดง

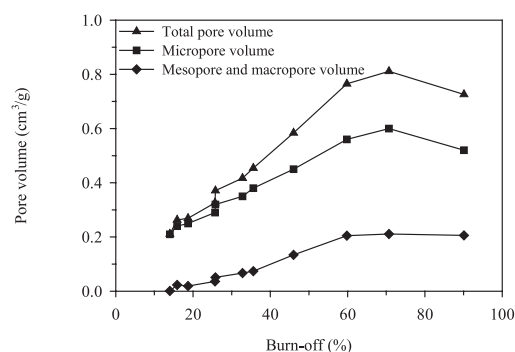


Figure 6. Pore volume of activated carbons prepared with different char burn-offs

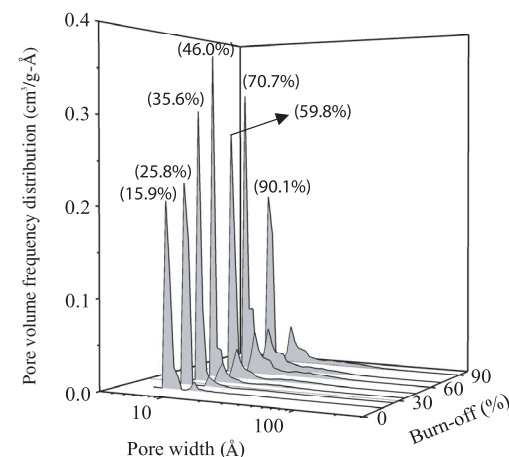


Figure 7. Pore size distribution of activated carbons derived from different degrees of char burn-offs

ไว้ในรูปที่ 8 พบว่าร้อยละผลผลิตมีค่าลดลงอยู่ระหว่างช่วงร้อยละ 41 - 28 ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในช่วง 400 - 900 องศาเซลเซียส ซึ่งผลผลิตที่ลดลงนี้เป็นผลมาจากการสลายตัวทางความร้อนของกลุ่มสารระเหย เป็นที่น่าสังเกตว่า เมื่อนำผลผลิตของถ่านชาร์ซึ่งเตรียมจากวัตถุดิบเมล็ดลำไยโดยการคาร์บอนไนซ์เพียงอย่างเดียวมาเปรียบเทียบกัน พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 400 - 800 องศาเซลเซียส ผลผลิตถ่านกัมมันต์จากการกระตุ้นทางเคมีมีค่าสูงกว่าของถ่านชาร์ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลผลิตถ่านกัมมันต์มีแนวโน้มลดลงมาจนใกล้เคียงกับค่าผลผลิตของถ่านชาร์ แสดงว่าการเติมกรดฟอสฟอริกในวัตถุดิบจะมีผลทำให้กลุ่มสารระเหยบางส่วนสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้น (สลายตัวยากขึ้น) ทำให้ได้ร้อยละผลผลิตที่มากกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริก กับเนื้อคาร์บอนก่อให้เกิดกลุ่มสารชนิดใหม่ที่ทนต่อการสลายตัวทางความร้อนมากขึ้นแต่ในที่สุดเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากก็เกิดการสลายตัวได้ ซึ่งพบว่าสารระเหยที่ถูกเปลี่ยนแปลงเหล่านี้เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยสังเกตได้จากการที่ร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์ลดลงจนมีค่าใกล้เคียงกับของถ่านชาร์ ผลที่พบนี้มีความใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Girgis and El-Hendavy (2002) ที่ได้ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเมล็ดในของผลอินทผาตัด โดยวิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก

Table 3. The fitted parameters obtained from cubic polynomial correlation between the porous properties and the percent burn-off

Parameter	Porous properties		
	BET surface area	Total pore volume	Micropore volume
a_1	380.2	0.20	0.19
a_2	1.47	-2.77×10^{-3}	-4.46×10^{-4}
a_3	0.46	4.06×10^{-4}	2.38×10^{-4}
a_4	-4.30×10^{-3}	-3.44×10^{-6}	-2.13×10^{-6}
R^2	0.993	0.994	0.994

ผลของสถานะกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์

รูปที่ 9 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าลักษณะเส้นไอโซเทอมเป็นแบบ Type I ซึ่งชี้ว่าถ่านกัมมันต์เหล่านี้มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนประกอบหลักในโครงสร้างรูพรุน

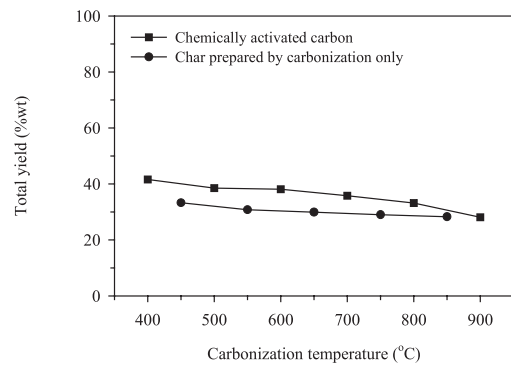


Figure 8. The total yield of chemically activated carbons and the yield of char prepared without pre-impregnation

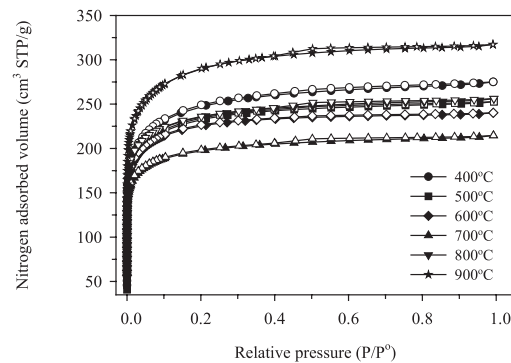


Figure 9. Nitrogen adsorption isotherm at -196°C of chemically activated carbon prepared at different carbonization temperatures

ปริมาณการดูดซับไนโตรเจนของถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิต่าง ๆ เรียงลำดับจากน้อยไปหามากได้ดังนี้ $700 < 600 < 500 < 800 < 400 < 900$ องศาเซลเซียส ซึ่งปริมาณการดูดซับนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติรูพรุน โดยสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่คำนวณจากไอโซเทอมเหล่านี้ ได้แสดงค่าไว้ในตารางที่ 4 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์อยู่ในช่วง 651 - 946 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าเท่ากับ 0.33 - 0.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม สัดส่วนของปริมาณรูพรุนขนาดเล็กมีมากกว่าร้อยละ 90 และขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 2 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติถ่านกัมมันต์จากวัสดุชีวมวลชนิดอื่น เช่น ไม้ยูคาลิปตัส และไม้กระถินณรงค์ (Ngernyen *et al.*, 2006) ที่เตรียมจากขนาดอนุภาค 0.71 มิลลิเมตร แห้ในกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยแห้ในสัดส่วน 1 กรัมของวัสดุติดต่อกับ 1 กรัมของสารละลายกรด และคาร์บอนไนซ์ที่ 400 - 700 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสมีพื้นที่ผิว 1,404 - 1,699 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าเท่ากับ 0.74 - 0.95 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและถ่านกัมมันต์จากไม้กระถินณรงค์ มีพื้นที่ผิว 938 - 1,094

ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าเท่ากับ 0.48 - 0.56 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม จากการที่สภาวะการเตรียมในงานอ้างอิงนี้ และงานวิจัยชุดปัจจุบันนี้แตกต่างกันเล็กน้อยในด้านของอัตราส่วนการแช่วัสดุดิบในสารละลายกรด จึงสามารถเปรียบเทียบข้อมูลกันได้ พบว่าถ่านกัมมันต์จากเมล็ดลำไยมีสมบัติใกล้เคียงกับที่ได้จากไม้กระถินณรงค์ ส่วนไม้ยูคาลิปตัสให้ถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติพื้นผิวสูงสุด

ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน รวมทั้งปริมาตรรูพรุนขนาดต่าง ๆ กับอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้น ได้แสดงในรูปที่ 10 และ 11 ตามลำดับ พบว่าในช่วงอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าลดลง จากนั้นสมบัติพื้นผิวเหล่านี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ สภาวะอุณหภูมิที่ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมสูงสุดคือที่ 900 องศาเซลเซียส สำหรับผลของปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก และปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับปริมาตรรูพรุนรวมดังแสดงในรูปที่ 11 จากผลการวิจัยนี้แสดงว่า ที่อุณหภูมิค่าประมาณ 400 องศาเซลเซียส สมบัติรูพรุนมีการพัฒนาได้ดีพอสมควร ซึ่งก็มีการพบในงานวิจัยที่ผ่านมาว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมถ่านกัมมันต์

Table 4. Porous properties of activated carbons prepared from different activation conditions by chemical activation

Activation condition			Yield (%)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{me+ma} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	D_{av} (nm)
Temp. (°C)	Time (min)	H ₃ PO ₄ concn. (%wt)						
400	60	50	41.6	808	0.38 (90%)	0.08	0.42	2.10
500	60	50	38.5	761	0.36 (92%)	0.03	0.39	2.05
600	60	50	38.1	739	0.35 (95%)	0.02	0.37	2.00
700	60	50	35.8	651	0.31 (94%)	0.02	0.33	2.03
800	60	50	33.2	774	0.36 (92%)	0.03	0.39	2.04
900	60	50	28.1	946	0.44 (90%)	0.05	0.49	2.07

S_{BET} = BET surface area; V_{mic} = Micropore volume; V_{me+ma} = Mesopore and Macropore volume; V_{tot} = Total pore volume; D_{av} = Average pore width

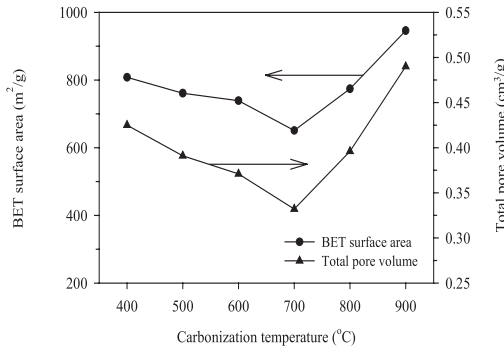


Figure 10. BET surface area and total pore volume of chemically activated carbons prepared at different carbonization temperatures

จากสารชีวมวลโดยการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก มีค่าประมาณ 450 องศาเซลเซียส Jagtoyen and Derbyshire (1988) ได้เสนอว่า ที่อุณหภูมิประมาณนี้สารกลุ่มฟอสเฟตที่เพิ่มเข้าไปทำให้เกิดโครงข่ายเชื่อมโยงระหว่าง Biopolymer fragments ที่เป็นโครงสร้างสารชีวมวลทำให้อ่างกัมมันต์ได้มีรูพรุนสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 500 - 700 องศาเซลเซียส ความคงทนต่อความร้อนของสารกลุ่มฟอสเฟตนั้นก็กลับลดลง ทำให้เกิดการหดตัวและมีความหนาแน่นในอนุภาคสูงขึ้นเป็นผลให้ปริมาตรรูพรุนลดลง สำหรับการเพิ่มขึ้นของปริมาตรรูพรุนในช่วงอุณหภูมิ 800 - 900 องศาเซลเซียส ที่พบในงานวิจัยนี้นั้นคาดว่าอาจเป็นผลมาจากการที่สารกลุ่มฟอสเฟตดังกล่าวสลายตัวออกมาจากโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ซึ่งเห็นได้ว่าในช่วงนี้ค่าร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทำให้ปริมาตรรูพรุนในอนุภาคถ่านกลับมาเพิ่มมากขึ้น ถ้ากลไกที่เสนอโดย Jagtoyen and Derbyshire (1988) ในการอธิบายการพัฒนาารูพรุนมีความเป็นไปได้ การเพิ่มความเข้มข้นและปริมาณของสารเคมีในขั้นตอนการกระตุ้น ก็อาจช่วยให้ร้อยละผลผลิตที่ได้เมื่อกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงไม่ลดลงมาก เมื่อเทียบกับการใช้ความเข้มข้นต่ำ ในขณะที่เดียวกันก็ยังสามารถได้ถ่านกัมมันต์ที่ยังมีพื้นที่ผิวสูงอยู่ ดังนั้น งานวิจัยที่

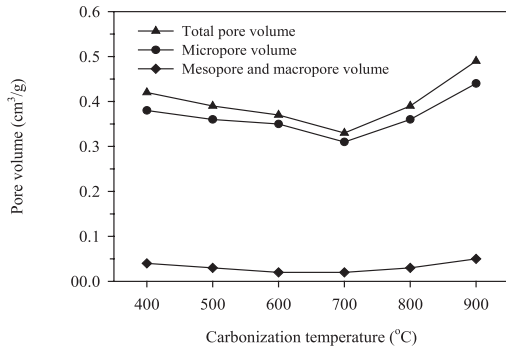


Figure 11. The pore volumes of chemically activated carbons prepared at different carbonization temperatures

ควรศึกษาต่อไป ได้แก่ การศึกษาผลของความเข้มข้นชนิดของสารเคมี และเวลาการกระตุ้นต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์เพิ่มเติม

บทสรุป

จากงานวิจัยนี้พบว่าเมล็ดลำไยซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งสามารถนำมาใช้ผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดีได้โดยสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และวิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากการกระตุ้นทางกายภาพที่สภาวะอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และเวลาการกระตุ้น 180 นาที มีค่าพื้นที่ผิวสูงสุดเท่ากับ 1,278 ตารางเมตรต่อกรัมและปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.81 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ส่วนสภาวะของการกระตุ้นทางเคมีที่ใช้เตรียมถ่านกัมมันต์ได้สมบัติพื้นที่ผิวสูงสุดคือที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 900 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที ค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 946 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

ในการกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งอุณหภูมิและเวลาการกระตุ้นที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้การเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเพิ่มขึ้น ซึ่งวัดได้จากค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไปในการ

กระตุ้นที่เพิ่มขึ้น และมีค่าอยู่ในช่วง 14 - 90 เปอร์เซ็นต์ ค่าสมบัติพื้นผิวทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไปในช่วง 14 - 70 เปอร์เซ็นต์ แต่หลังจากนั้นสมบัติพื้นผิวมีค่าลดลง ดังนั้นกลไกการเกิดรูพรุนสามารถอธิบายได้ด้วยสามกลไกหลักที่เกิดขึ้นเป็นขั้นตอนต่อเนื่องและพร้อม ๆ กันแต่จะมีหนึ่งกลไกหลักที่มีบทบาทสำคัญในแต่ละช่วงของค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไป ดังนี้ ในช่วงเริ่มต้นน้อยกว่า 20 เปอร์เซ็นต์ คือการสร้างรูพรุนขนาดเล็ก ในช่วง 20 - 70 เปอร์เซ็นต์ คือการขยายขนาดของรูพรุนเล็กเป็นขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเพิ่มมากขึ้นเกิน 70 เปอร์เซ็นต์ คือการพังทลายของผนังรูพรุนใหญ่เชื่อมเป็นรูพรุนใหญ่ขึ้นหรือทำให้รูพรุนหายไป ส่วนการพัฒนารูพรุนในการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกนั้นในช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร กลุ่มฟอสเฟตกับสารองค์ประกอบของวัสดุชีวมวล ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนในโครงสร้าง ถ่านกัมมันต์และมีการหดตัวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 800 - 900 องศาเซลเซียส สารกลุ่มนี้จะสลายตัว ทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีความพรุนเพิ่มมากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้สนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2545 - 2546 สำหรับโครงการวิจัยนี้ (รหัสโครงการ SUT7-706-45-24-11)

เอกสารอ้างอิง

สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. (2548). ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตรที่สำคัญ. สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, ประเทศไทย: www.oae.go.th.

Bansal, R.C., Donnet, J-B., and Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*. 1st ed. Marcel Dekker, NY, p. 4-23.

Gergova, K., and Eser, S. (1996). Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon*, 34:879-888.

Gergova, K., Petrov, N., and Eser, S. (1994). Adsorption properties and micro-structure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*, 32:693-702.

Girgis, B.S., and El-Hendawy, A-N.A. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 52:105-117.

Gregg, S.J., and Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. Academic Press, London, p. 2-4.

Guo, J., and Lua, A.C. (2000). Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon*, 38:1,089-1,097.

Guo, J., and Lua, A.C. (2001). Kinetic study on pyrolysis process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model. *Biomass and Bioenergy*, 20: 223-233.

Jagtoyen, M., and Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 36:1,085-1,097.

Lua, A.C., and Guo, J. (1998). Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*, 30:1,663-1,670.

Lussier, M.G., Shull, J.C., and Miller, D.J. (1994). Activated carbon from cherry stones. *Carbon*, 32:1,493-1,498.

Ngernyen, Y., Tangsathitkulchai, C., and Tangsathitkulchai, M. (2006). Unpublished results, Suranaree University of Technology. Nakhon Ratchasima, Thailand.

Olivier, J.P. (1995). Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *J. Porous Mater.*, 2:9-17.

Sangpoum, C. (1999). Adsorption of benzene, toluene, and o-xylene vapours on activated carbons prepared from water

- hyacinth activated by zinc chloride, [Ph.D. thesis]. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University. Bangkok, Thailand, p. 3-4.
- Tam, M.S., and Antal, M.J.Jr. (1999). Preparation of activated carbons from macadamia nut shell and coconut shell by air activation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:4,268-4,276.
- Tseng, R-L., and Tseng, S-K. (2005). Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *J. Colloid Interface Sci.*, 287:428-437.
- Yang, R.T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. 1st ed. John Wiley & Sons, New jersey, p. 1-7.