

ถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยโดยวิธีกระตุ้นทางเคมีและการกำจัดโครเมียมจากสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์

ณัฐยา พูนสุวรรณ¹, ชัยยศ ตั้งสติษฐ์กุลชัย^{2*} และมาลี ตั้งสติษฐ์กุลชัย³

Natthaya Punsuwan¹, Chaiyot Tangsathikulchai^{2*} and Malee Tangsathikulchai³. (2006). Chemically Activated Carbon from Bagasse and the Removal of Chromium from Aqueous Solution with Activated Carbon. Suranaree J. Sci. Technol. 13(2):143-158.

Received: Sept 20, 2005; Revised: Jan 25, 2006; Accepted: Jan 25, 2006

Abstract

Highly porous activated carbon was prepared from sugar-mill bagasse by chemical activation with phosphoric acid in a tubular furnace. Effects of preparation conditions including, chemical-to-precursor ratio, time and temperature of activation on the porous properties of activated carbon were investigated. The maximum in BET surface area of 1,574 m²/g of carbon was achieved with a chemical weight ratio of 1 : 1, and time and temperature of 120 min and 400°C, respectively. The potential use of the prepared activated carbon for the removal of chromium (VI) from potassium dichromate solution was studied. Maximum removal efficiency of chromium (~82%) by adsorption at 30°C occurred at pH 2.5, where the oxyanion HCrO₄⁻ was the dominant adsorbed species. The adsorption capacity of chromium was favored by an increase in the adsorption temperature over the range of 30 - 40°C. Langmuir type of adsorption isotherm was found to fit the adsorption of chromium by activated carbon reasonably well. The adsorption kinetics of chromium from solution can be best described by the second-order rate model, with the value of the rate constant being 11 x 10⁻⁵ g/mg-min.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, chromium removal, adsorption

¹ นักวิจัยและพัฒนากระบวนการผลิต บริษัท J.M.T. Laboratories จำกัด ตำบลโตนด อำเภอโนนสูง จังหวัดนครราชสีมา 30160

² สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000 โทรศัพท์: 0-4422-4263; โทรสาร: 0-4422-4609; E-mail: chaiyot@sut.ac.th

³ สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์ความพรุนสูงจากขานอ้อยซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานน้ำตาล โดยใช้วิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกในเตาเผาแบบท่อ ได้ศึกษาผลกระทบของสภาวะการเตรียม ได้แก่ อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบ เวลา และอุณหภูมิ ต่อสมบัติโครงสร้างรูพรุนภายในของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ พบว่าได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 1,574 ตารางเมตรต่อกรัมที่สภาวะอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบเท่ากับ 1 : 1 โดยน้ำหนัก เวลา 120 นาทีและอุณหภูมิการกระตุ้น 400 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปใช้กำจัดโครเมียม (VI) โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตเป็นตัวแทนโดยอาศัยหลักการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากงานวิจัยนี้ เมื่อทดสอบการดูดซับโครเมียมที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าได้ประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุดเท่ากับ 82 เปอร์เซ็นต์ ที่ค่าความเป็นกรด่างของสารละลาย 2.5 ซึ่งโครเมียมในสารละลายส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของไอออน HCrO_4^- และพบว่าความสามารถในการดูดซับโครเมียมของถ่านกัมมันต์ที่เพิ่มตามอุณหภูมิของการดูดซับในช่วงตั้งแต่ 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส สมการแลงเมียร์สามารถใช้อธิบายไอโซเทิร์มการดูดซับโครเมียมจากสารละลายโดยถ่านกัมมันต์ได้ดี และพบว่าจลนพลศาสตร์ของการดูดซับโครเมียมจากสารละลายสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองอัตราเร็วอันดับสองโดยมีค่าคงที่ของสมการอัตราเร็วเท่ากับ 11×10^{-5} กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที

บทนำ

ถ่านกัมมันต์จัดเป็นประเภทหนึ่งของคาร์บอนอสัณฐาน ซึ่งผลิตได้จากการนำวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมาผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ (activation) ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูพรุนจำนวนมาก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวภายในเพิ่มมากขึ้น จึงเป็นวัสดุพิเศษที่มีความสามารถในการดูดซับสูงและถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารดูดซับในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ อย่างหลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมน้ำตาล อาหารและเครื่องดื่ม ตลอดจนอุตสาหกรรมชุบเคลือบโลหะ สิ่งทอ และอื่นๆ อีกมาก

กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปมีสองวิธี ได้แก่ วิธีใช้อุณหภูมิสูง (800 - 1,000 องศาเซลเซียส) ด้วยกระบวนการออกซิเดชัน เรียกว่าวิธีกระตุ้นทางกายภาพ โดยสารออกซิไดซ์ที่ใช้มากได้แก่ ไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนอีกวิธีหนึ่งเป็นวิธีใช้อุณหภูมิต่ำ (400 - 600 องศาเซลเซียส) ด้วยกระบวนการดีไฮเดรชัน เรียกว่า วิธีกระตุ้นทางเคมี สารเคมีที่ใช้มากได้แก่

ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ตัวอย่างวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ได้แก่ ถ่านหิน ไม้ ขานอ้อย และกะลามะพร้าว เป็นต้น ประเทศไทยมีการใช้ถ่านกัมมันต์ในปริมาณมากและมีแนวโน้มในการนำเข้าเพิ่มขึ้นทุกปี ตัวอย่างเช่น ในปี พ.ศ. 2547 มีการนำเข้าถ่านกัมมันต์คิดเป็นมูลค่ารวม 540 ล้านบาท โดยนำเข้าจากประเทศสหรัฐอเมริกามากที่สุดคิดเป็นสัดส่วน 32 เปอร์เซ็นต์ (The Customs Department, 2005)

นักวิจัยหลายกลุ่มอาทิเช่น Valix *et al.* (1999); Castro *et al.* (2000); Selvi *et al.* (2001); Girgis *et al.* (2002) และ Kobya (2004) ได้รายงานผลงานวิจัยว่า ขานอ้อยและวัสดุชีวมวลเป็นวัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้เตรียมถ่านกัมมันต์ได้ดี โดยส่วนใหญ่ใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก ทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติการดูดซับที่ดี จากการสำรวจข้อมูลพบว่า ในแต่ละปีมีขานอ้อยเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตน้ำตาลทรายของ

โรงงานน้ำตาลทั่วประเทศ 46 แห่ง เป็นปริมาณประมาณ 15 ล้านตันต่อปี (คิดที่ความชื้น 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ถึงแม้ว่าร้อยละ 85 ของชานอ้อยจะถูกนำไปใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานหรือนำไปใช้ทำเอ็กกระดาช ปริมาณที่เหลือก็ยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ ได้อีก เช่น การนำไปผลิตเป็นถ่านกัมมันต์เพื่อเป็นวัตถุดิบที่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตหรือการบำบัดมลพิษจากอากาศและน้ำ เป็นต้น

มลพิษจากโลหะหนัก เช่น แคดเมียม ตะกั่ว นิกเกิล โครเมียม และอื่น ๆ ซึ่งปนเปื้อนอยู่ในน้ำทิ้งจากโรงงานประเภทต่าง ๆ เช่น โรงงานชุบเคลือบโลหะ โรงงานผลิตเหล็กกล้า โรงงานผลิตสี โรงงานฟอกย้อม และโรงงานสิ่งทอ เป็นต้น เป็นปัญหาที่ส่งผลกระทบต่ออย่างรุนแรงต่อสภาพแวดล้อม หากไม่มีการบำบัดและควบคุมให้อยู่ในมาตรฐานของทางราชการ ในประเทศไทยเฉพาะในเขตกรุงเทพมหานครมีโรงงานชุบเคลือบโลหะมากกว่า 2,000 โรงงาน ซึ่งมีน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนโครเมียมในปริมาณมากถึง 1,000 ลูกบาศก์เมตรต่อวัน (Punsuwan, 2002) โครเมียมที่พบในน้ำมีอยู่สองรูปแบบคือ โครเมียม (III) และ โครเมียม (VI) เนื่องจากโครเมียม (VI) มีความสามารถในการละลายน้ำสูง จึงมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตได้มาก โดยความเป็นพิษอาจเป็นแบบเฉียบพลันหากได้รับในปริมาณมาก หรือแบบสะสมทีละน้อยเป็นเวลานาน สำหรับกระบวนการกำจัดโครเมียมออกจากน้ำทิ้งมีอยู่หลายวิธี (Punsuwan, 2002) ได้แก่ การทำให้ตกตะกอนโดยวิธีทางไฟฟ้าและวิธีทางเคมี การบำบัดทางชีวภาพ การแลกเปลี่ยนไอออน การกรองผ่านเยื่อแผ่นสังเคราะห์ และการดูดซับ เป็นต้น ทั้งนี้แต่ละวิธีการมีข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกันไป เช่น การตกตะกอนทำให้มีปัญหาการกำจัดกากตะกอนที่เกิดขึ้น การแลกเปลี่ยนไอออน หรือการใช้เยื่อแผ่นมีต้นทุนที่สูง ส่วนการดูดซับจะมีประสิทธิภาพสูงได้ต้องมีสถานะการใช้งานที่เหมาะสม หรือต้องเลือกใช้สารดูดซับที่มีประสิทธิภาพและมีราคาถูกเป็นต้น

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จะขึ้นกับสมบัติทางกายภาพของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและการกระจายขนาดของรูพรุน รวมถึงโครงสร้างทางเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ชนิดและปริมาณของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัตถุดิบชนิดเดียวกันอาจให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีพื้นผิวที่แตกต่างกันได้ ทั้งนี้ขึ้นกับวิธีการเตรียมและสภาวะการเตรียม ที่แตกต่างกัน สมบัติทางโครงสร้างทางกายภาพเช่นความพรุนจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการดูดซับ ในขณะที่ลักษณะโครงสร้างทางเคมีพื้นผิวจะมีผลต่ออันตรกิริยาระหว่างถ่านกัมมันต์และสารที่ถูกดูดซับชนิดมีขั้วและไม่มีขั้ว Ouki and Neufeld (1997) ได้รายงานผลการวิจัยว่าในการใช้ถ่านกัมมันต์เพื่อดูดซับโครเมียมจากสารละลายนั้น มีปรากฏการณ์เกิดขึ้นสองอย่างภายใต้สภาวะที่สารละลายในน้ำมีค่าความเป็นกรดต่ำ ได้แก่ การดูดซับไอออนโครเมียมบนพื้นผิวที่ว่องไว และปฏิกิริยารีดักชันของ โครเมียม (VI) ไปเป็นโครเมียม (III) กลไกดังกล่าวได้ถูกสรุปไว้ในรายงานวิจัยของ Selomulya *et al.* (1999) ว่ากลไกการกำจัดโครเมียมจากสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์จะขึ้นกับชนิดของถ่านกัมมันต์ ค่าความเป็นกรดของสารละลายและปริมาณโครเมียมที่มีอยู่ในสารละลาย โดยค่าความเป็นกรดที่เกี่ยวกับประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมนั้นต้องพิจารณาทั้งจากโครงสร้างทางเคมีพื้นผิวและปฏิกิริยารีดักชันจากโครเมียม (VI) ไปเป็นโครเมียม (III) ด้วย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากชานอ้อยโดยการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก สภาวะที่ศึกษา ได้แก่ ปริมาณสารกระตุ้น อุณหภูมิ และเวลาของการกระตุ้น ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้างรูพรุนภายใน นอกจากนี้ยังศึกษาการนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปใช้กำจัดโครเมียมจากสารละลาย ปัจจัยที่ศึกษาคือ ค่าความเป็นกรดของสารละลาย ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมในสารละลายและอุณหภูมิของการดูดซับ

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

การวิเคราะห์องค์ประกอบของขานอ้อย

ใช้วิธีวิเคราะห์สองวิธี ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) ตามวิธีการ ASTM (American Standard for Testing Materials) เพื่อหาปริมาณร้อยละของความชื้น (ASTMD2867-95, 1998) สารระเหย (ASTM D5832-95, 1998) เถ้า (ASTM D2866-95, 1998) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (by difference) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (C, H, O, N, S analyzer, LECO)

การเตรียมถ่านกัมมันต์

ขานอ้อยที่นำมาเป็นวัตถุดิบในงานวิจัยนี้ ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทน้ำตาลวังขนาย อำเภอแก่งสำมนาง จังหวัดนครราชสีมา ขึ้นแรกนำขานอ้อยที่ล้างและอบแห้งสนิทแล้วมาวัดการกระจาย ขนาดโดยใช้ชุดตะแกรงร่อนพบว่าขานอ้อยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.80 มิลลิเมตร จากนั้นนำขานอ้อยน้ำหนักประมาณ 10 กรัม มาผสมกับกรดฟอสฟอริกความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โดยปรับให้ได้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเนื้อกรดต่อวัตถุดิบ เท่ากับ 0.5 : 1.0, 1.0 : 1.0 และ 1.5 : 1.0 แล้วแช่ทิ้งไว้เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกระตุ้นในเตาเผาแบบท่อที่ควบคุมอุณหภูมิได้ (Carbolite, U.K.) โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 25 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่ไหลด้วยอัตรา 100 มิลลิตรต่อนาที อุณหภูมิการกระตุ้นที่ศึกษา ได้แก่ 300, 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส โดยศึกษาผลของเวลากระตุ้นที่ 60 และ 120 นาที ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้นำมาล้างด้วยน้ำจนวัดค่าความเป็นกรดค้างได้มากกว่า 6.5 จากนั้นนำไปอบจนได้น้ำหนักคงที่ แล้วคำนวณหาร้อยละผลผลิต (yield) ของถ่านกัมมันต์ที่ได้

การวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์

วัตถุดิบขานอ้อยและถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ จะนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบโดยวิธีวิเคราะห์แบบ

ประมาณ (proximate analysis) และวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างรูพรุน เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และการกระจายขนาดของรูพรุน โดยใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวหือ Micromeritics รุ่น ASAP 2010 โดยมีรายละเอียดเพิ่มเติมดังนี้

- ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณด้วยสมการของ BET (Do, 1998)

- ปริมาตรรูพรุนรวมคำนวณจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ค่าความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.98

- ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (< 2 นาโนเมตร) คำนวณโดยใช้สมการของ Dubinin-Radushkevich (Rouque rol et al., 1999)

- ปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง (2 - 50 นาโนเมตร) คำนวณด้วยสมการ BJH (Allen, 1999)

- ปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่ (> 50 นาโนเมตร) คำนวณจากปริมาตรรูพรุนรวมลบด้วยปริมาตรของรูพรุนขนาดกลางและขนาดเล็ก

- ขนาดรูพรุนเฉลี่ยคำนวณจาก 4V/A โดยที่ V คือปริมาตรรูพรุนรวมและ A คือ พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area)

การดูดซับโครเมียม

ถ่านกัมมันต์ที่นำไปใช้ศึกษาการดูดซับโครเมียมจากสารละลายเป็นถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อยด้วยกรดฟอสฟอริกที่สภาวะอัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบเท่ากับ 1 : 1 อุณหภูมิการกระตุ้น 500 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที โดยศึกษาเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เกรดการค้า ซึ่งเตรียมจากกะลามะพร้าวโดยการกระตุ้นทางกายภาพด้วยไอน้ำ (ผลิตภัณฑ์ของบริษัทซีไอแกนติก จำกัด จังหวัดนครราชสีมา)

สารละลายโครเมียมที่ใช้ศึกษา เตรียมจากโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm) ก่อนนำไปศึกษาการดูดซับโครเมียมจากสารละลาย

ถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดจะถูกบดและคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงร่อนให้ได้ขนาดเล็กกว่า 150 ไมโครเมตร (-100 เมช)

การศึกษาสมมูลการดูดซับโครเมียมใช้การศึกษาในระบบกะ (Batch) โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต ปริมาณ 200 มิลลิกรัม ผสมกับถ่านกัมมันต์ 0.20 กรัม จากนั้นปรับสารละลายให้มีค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 2.5 แล้วนำไปเขย่าที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องเขย่าแบบควบคุมอุณหภูมิ ใช้อัตราการเขย่า 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ซึ่งเป็นระยะเวลาที่ระบบการดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล ส่วนการศึกษาผลของความเป็นกรดต่างของสารละลายใช้สารละลายโครเมียมที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรสารละลาย 200 มิลลิตร และปรับค่าความเป็นกรดต่างเป็น 2, 2.5, 3, 4, 5, 6 และ 7 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ สำหรับการศึกษาผลของอุณหภูมิได้ใช้อุณหภูมิการดูดซับที่ 30, 35 และ 40 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์ปริมาณของโครเมียมทั้งหมดที่เหลือในสารละลายภายหลังการดูดซับใช้วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM (ASTM D1687-92, 1998) ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) ปริมาณการดูดซับโครเมียมทั้งหมดโดยถ่านกัมมันต์คำนวณได้จากผลต่างของความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นในสารละลายที่สภาวะสมดุลภายหลังการดูดซับ ในงานวิจัยนี้ไม่ได้วิเคราะห์โครเมียมไอออนในสารละลายที่อยู่ในรูปต่าง ๆ

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ผลการเตรียมถ่านกัมมันต์

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุของชานอ้อยแสดงในตารางที่ 1 พบว่ามีคาร์บอนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งการมีคาร์บอนในเปอร์เซ็นต์ที่สูง ชี้ว่าชานอ้อยมีความเหมาะสมในการนำไปพัฒนาให้เป็นถ่านกัมมันต์ได้ดี ส่วนผล

การวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณของชานอ้อยและของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ แสดงในตารางที่ 2 พบว่าชานอ้อยมีปริมาณสารระเหยค่อนข้างสูง (88 เปอร์เซ็นต์) แต่ปริมาณคาร์บอนคงตัวค่อนข้างต่ำ แต่เมื่อนำชานอ้อยมาผ่านกระบวนการถ่านกัมมันต์จะพบว่าที่ทุกสภาวะการเตรียมจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณสารระเหยลดลงและมีปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นมากเกือบถึงร้อยละ 80 เมื่อไม่คิดค่าความชื้น ผลการศึกษาที่ทุกสภาวะของอัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบพบว่าในช่วงอุณหภูมิจาก 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีปริมาณสารระเหยลดลงและมีปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้นไปตามอุณหภูมิอย่างชัดเจน แต่การเตรียมในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นจาก 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีปริมาณสารระเหยและคาร์บอนคงตัวค่อนข้างคงที่ แสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์ที่สลายตัวได้ง่ายส่วนใหญ่ได้ระเหยออกไปแล้วตั้งแต่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิการกระตุ้นสูงสุดที่ควรใช้จึงไม่ควรเกิน 500 องศาเซลเซียส เมื่อคำนึงถึงประสิทธิภาพของการใช้พลังงาน นอกจากนี้ผลการทดลองยังชี้ว่าการเพิ่มเวลาหรือการเพิ่มอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบไม่ทำให้สารระเหยและคาร์บอนคงตัวเปลี่ยนแปลงมากนัก

สำหรับผลของร้อยละผลผลิตซึ่งแสดงในตารางที่ 2 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการกระตุ้นมีผลทำให้ร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์ลดลง เนื่องจากมีการสูญเสียน้ำหนักของวัตถุดิบมากขึ้นขณะมีการกระตุ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตรา

Table 1. Ultimate analysis of raw bagasse

Elements	Weight %
C	48.1
H	7.5
N	0.3
S	0.02
O	44.1

ส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้แตกต่างกันไม่มาก ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบต่ำสุดที่ใช้ในการทดลองอาจเป็นปริมาณที่พอเพียงแล้ว สำหรับร้อยละผลผลิตมากที่สุดประมาณ 54 เปอร์เซ็นต์ ได้จากสภาวะการเตรียมที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที และอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบเท่ากับ 1.5 : 1.0

ตัวอย่างกราฟไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยแสดงในรูปที่ 1 พบว่าที่อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำ (300 องศาเซลเซียส) หรือใช้อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบต่ำ (0.5 : 1.0) เส้นกราฟไอโซเทิร์มแสดงลักษณะเป็นแบบที่ 1 (Type I) ตามระบบการจำแนกของ IUPAC (Gregg and Sing, 1982) แสดงว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ภายใต้สภาวะดังกล่าวประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็ก (< 2 นาโนเมตร) เป็นส่วนใหญ่ สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเตรียมโดยใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นหรือใช้อัตราส่วนสารกระตุ้น

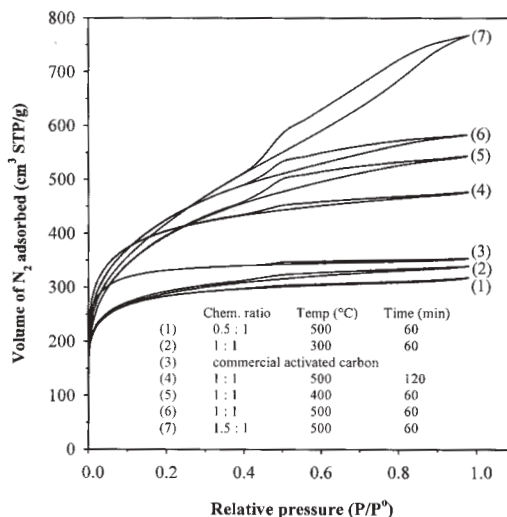


Figure 1. Equilibrium isotherms for N_2 adsorption (-196°C) of chemically activated carbon from bagasse

Table 2. Proximate analyses of bagasse and activated carbon and percentage yield of the prepared activated carbon

Activation conditions			Carbon yield (wt%)	Proximate analysis (wt%)			Moisture content (wt%)
H ₃ PO ₄ : Bagasse (wt : wt)	Time (min)	Temp (°C)		Ash	Volatile matter	Fixed carbon	
0.5	60	300	50.2	6	37	57	12
		400	41.8	5	21	74	12
		500	41.5	5	19	76	11
		600	39.2	10	15	75	21
1.0	60	300	48.2	6	37	57	12
		400	44.3	5	25	70	12
		500	42.7	9	19	72	21
		600	41.5	8	19	73	11
1.5	60	300	53.9	5	33	62	12
		400	42.0	6	18	76	8
		500	41.1	7	16	77	12
		600	39.7	7	16	77	15
1.0	120	400	35.3	6	25	69	24
		500	32.3	5	20	75	28
		600	31.0	11	21	68	24
Bagasse			-	2	88	10	9

ต่อวัฏดุบสูงขึ้นเป็นลำดับ (1.0 : 1.0, 1.5 : 1.0) เส้นกราฟไอโซเทิร์มมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเป็นแบบที่ 2 (Type II) กล่าวคือเส้นกราฟมีความชันมากขึ้นและยังเกิด hysteresis loop ระหว่างเส้นการดูดซับขาขึ้นและขาลง ในลักษณะที่มีความกว้างมากขึ้นด้วย ซึ่งชี้ให้เห็นว่าถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้นหรือใช้สัดส่วนของสารกระตุ้นที่มากขึ้น จะทำให้เกิดปริมาตรของรูพรุนขนาดกลาง (2 - 50 นาโนเมตร) ที่เพิ่มขึ้นด้วย

ผลของสภาวะกระตุ้นที่มีต่อค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน แสดงสรุปไว้ในตารางที่ 3 และในรูปที่ 2 ถึง 4 ตามลำดับ สำหรับถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัฏดุบต่ำ (0.5 : 1.0) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 400 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีการเพิ่มปริมาตรของรูพรุนทุกขนาด แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มไปที่ 500 องศาเซลเซียส ทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนเริ่มมีค่าลดลง โดยที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะมีค่าลดลงจนใกล้

เคียงกับค่าที่ 300 องศาเซลเซียส ส่วนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัฏดุบที่สูงขึ้น (1.0 : 1.0 และ 1.5 : 1.0) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 ไปที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนยังคงมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิกระตุ้น 600 องศาเซลเซียส ถ่านกัมมันต์เตรียมที่อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัฏดุบ 1 : 1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนลดลง ในขณะที่การใช้อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัฏดุบ 1.5 : 1.0 ยังคงให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สำหรับผลของระยะเวลาในการกระตุ้น พบว่าการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัฏดุบ 1 : 1 การใช้เวลาการกระตุ้นนานขึ้นจาก 60 เป็น 120 นาที ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจาก 1,399 เป็น 1,574 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม (เพิ่ม 12.5 เปอร์เซ็นต์) และจาก 0.84 เป็น 0.95 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (เพิ่ม 13.1 เปอร์เซ็นต์) ตามลำดับ แต่ถ้ากระตุ้นที่

Table 3. Porous characteristics of activated carbon prepared from bagasse under different activation conditions

Activation conditions			Average pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)			Total	Surface area (m ² /g)
H ₃ PO ₄ : Bagasse (wt : wt)	Time (min)	Temp (°C)		Micropore (<2 nm)	Mesopore (2-50 nm)	Macropore (>50 nm)		
0.5	60	300	855	0.26	0.11	0.05	0.42	1.97
		400	1,279	0.39	0.15	0.08	0.62	1.92
		500	1,008	0.28	0.13	0.08	0.49	1.95
		600	901	0.28	0.10	0.05	0.43	1.91
1.0	60	300	1,024	0.27	0.18	0.07	0.52	2.05
		400	1,399	0.12	0.53	0.19	0.84	2.42
		500	1,500	0.13	0.56	0.21	0.90	2.40
		600	1,294	0.18	0.38	0.16	0.72	2.23
1.5	60	300	1,002	0.25	0.19	0.07	0.51	2.05
		400	1,527	0.06	0.87	0.20	1.13	2.98
		500	1,467	0.05	0.96	0.18	1.19	3.24
		600	1,474	0.04	0.97	0.21	1.22	3.30
1.0	120	400	1,574	0.18	0.58	0.19	0.95	2.42
		500	1,434	0.33	0.27	0.13	0.73	2.06
		600	1,294	0.17	0.40	0.17	0.74	2.30

อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส การใช้เวลากระตุ้นนานขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมต่างกันน้อยมาก (ลดลง ~2 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และค่อนข้างคงที่ ที่ 600 องศาเซลเซียส)

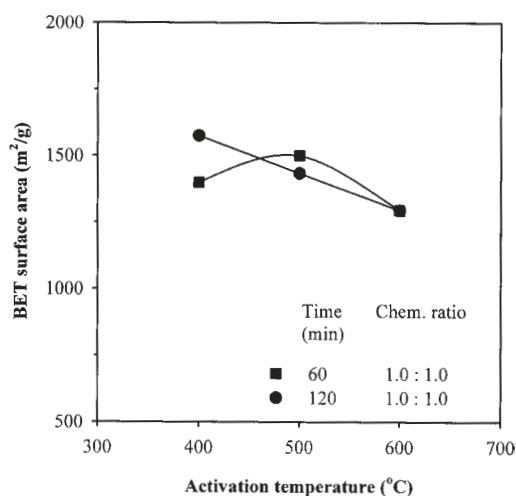
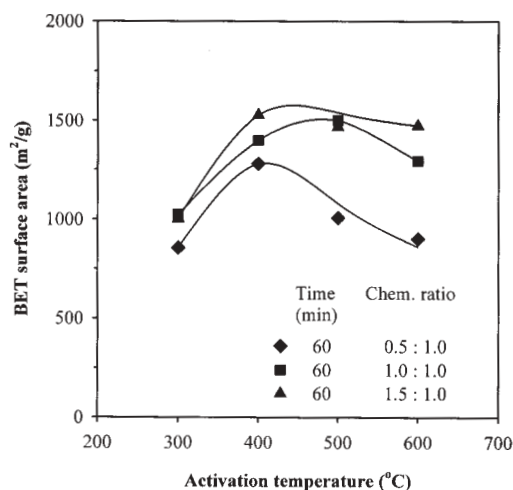


Figure 2. Effect of activation condition on BET surface area of prepared activated carbon

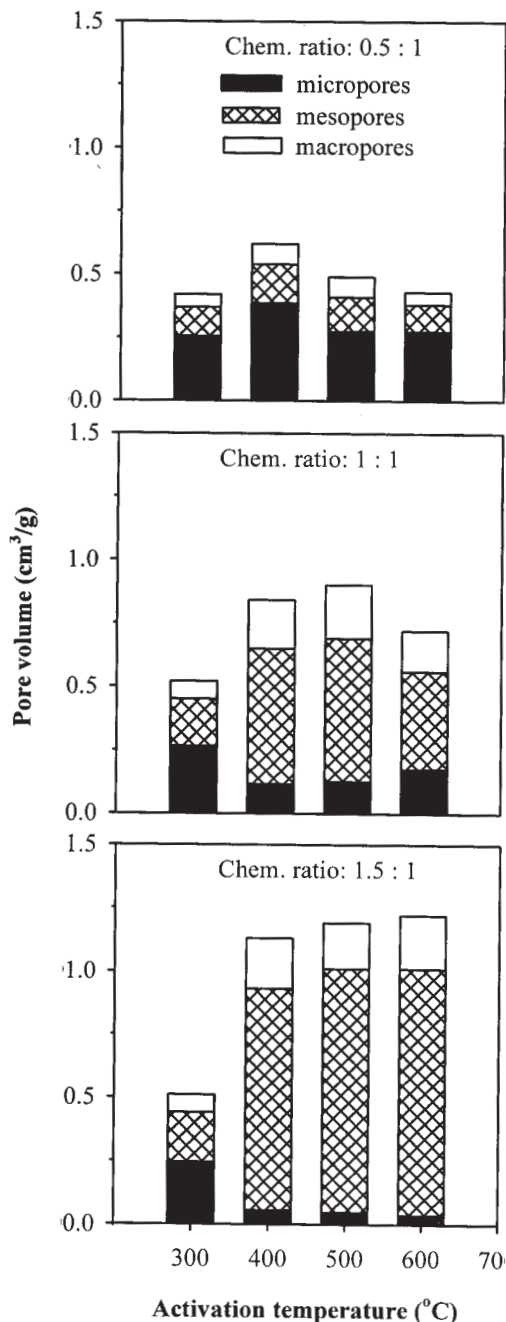


Figure 3. Effects of activation temperature and chemical ratio on pore volume of prepared activated carbon (activation time : 60 min)

จากผลวิจัยที่ได้พบว่าการใช้อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบที่มากจะช่วยให้กรดฟอสฟอริกสามารถทำปฏิกิริยากับขานอ้อยได้มากทำให้สารอินทรีย์ต่าง ๆ ในวัตถุดิบหลุดออกไปในรูปของเหลวและแก๊สได้มาก มีผลทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วยและยังทำให้โครงสร้างรูพรุนขนาดกลางมีปริมาณมากขึ้น ส่วนผลของอุณหภูมินั้นสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิการกระตุ้นสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส

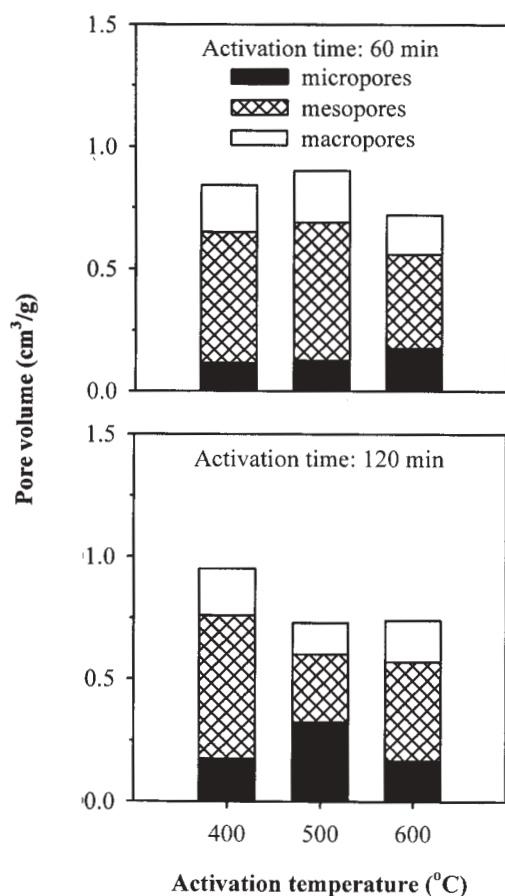


Figure 4. Effects of activation temperature and time on pore volume of prepared activated carbon (chemical ratio: 1.0 : 1.0)

จะไม่มีผลมากนักต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์เตรียมที่อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบที่สูง (1.5 : 1.0) แต่มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงในถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของสารกระตุ้นที่ต่ำ (0.5 : 1.0) ผลที่ได้นี้อาจอธิบายได้ว่าการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงสำหรับขานอ้อยที่ใช้กรดฟอสฟอริกในปริมาณมากจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงโครงสร้างฟอสเฟตเอสเทอร์ (Phosphate ester) ในขานอ้อยได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดโครงสร้างแบบบริจิดเมทริกซ์ (Rigid matrix) (Jagtoyen and Derbyshire, 1998) ซึ่งจะช่วยลดการหดตัวของโครงสร้างรูพรุนในถ่านกัมมันต์ ขณะเดียวกันยังทำให้โครงสร้างรูพรุนถ่านออกโดยฟอสเฟตเอสเทอร์สามารถกำจัดออกได้โดยการล้าง ทำให้ความพรุนของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้น เกิดเป็นรูพรุนขนาดกลางที่มากขึ้นด้วย ส่วนในขานอ้อยที่มีกรดฟอสฟอริกอยู่น้อยเมื่ออุณหภูมิสูง โครงสร้างถ่านกัมมันต์จะเกิดการหดตัวมาก ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงได้

รูปที่ 5 แสดงภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวรูพรุนของวัตถุดิบขานอ้อยและถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อย โดยการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเมื่อผ่านการกระตุ้นแล้วจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีความพรุนสูงและเมื่อเพิ่มปริมาณสารเคมีที่ใช้กระตุ้นในช่วง 0.5 : 1.0 ถึง 1.5 : 1.0 พบว่าจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีขนาดและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น

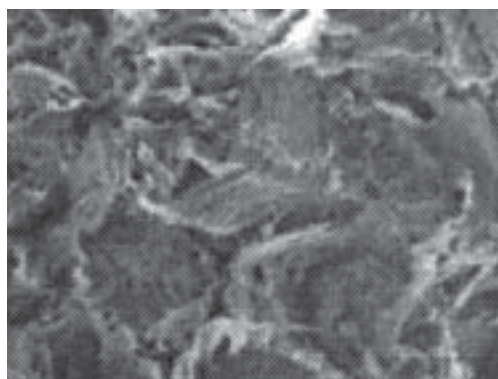
การดูดซับโครเมียมด้วยถ่านกัมมันต์

ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น

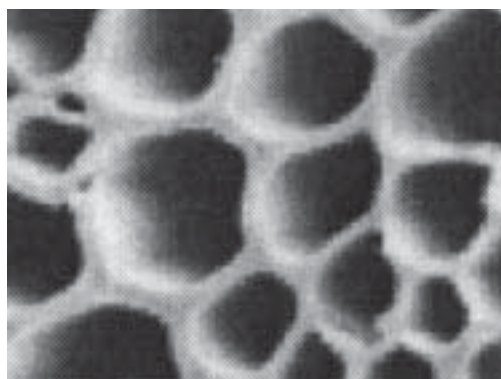
ถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยที่นำไปศึกษาการดูดซับโครเมียมจากสารละลายเป็นตัวอย่างถ่านกัมมันต์เตรียมที่อัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบ 1.0 : 1.0 อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และเวลา 60 นาที ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1,500 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนรวม 0.90 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม รูปที่ 6 แสดงผลของเวลาต่อการลดลงของความเข้มข้นของโครเมียมในสารละลาย

ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับถ่านกัมมันต์เกรดการค้า (พื้นที่ผิว 1,180 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนรวม 0.60 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) และถ่านกัมมันต์จากขานอ้อย (พื้นที่ผิว 1,500 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนรวม 0.90 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม) พบว่าความเข้มข้นของโครเมียมจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 20 ชั่วโมงแรกของการดูดซับและใช้เวลาประมาณ 50 ชั่วโมง จึงเข้าสู่สภาวะสมดุล ผลที่ได้พอสรุปได้ว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายทั้งสองค่าไม่มีผลต่อเวลาที่เข้าสู่

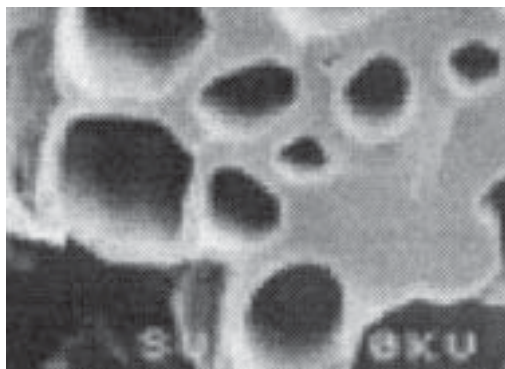
สมดุลการดูดซับ เป็นที่สังเกตว่าความเข้มข้นเริ่มต้นจะมีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมจากสารละลายโดยเมื่อใช้น้ำหนักของถ่านกัมมันต์คงที่พบว่าที่สภาวะสมดุลถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยสามารถกำจัดโครเมียมจากสารละลายด้วยประสิทธิภาพเท่ากับ 75 และ 40 เปอร์เซ็นต์ สำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมเท่ากับ 100 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ และถ่านกัมมันต์เกรดการค้ามีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมดีกว่าถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยโดยเฉลี่ยประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์



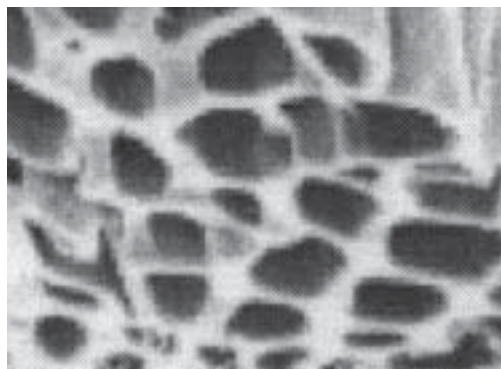
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. SEM micrographs of bagasse (a) and bagasse derived activated carbon: (b) chem. ratio 0.5 : 1/500°C/60 min; (c) 1.0 : 1.0/500°C/60 min, (d) 1.5 : 1.0/500°C/60 min

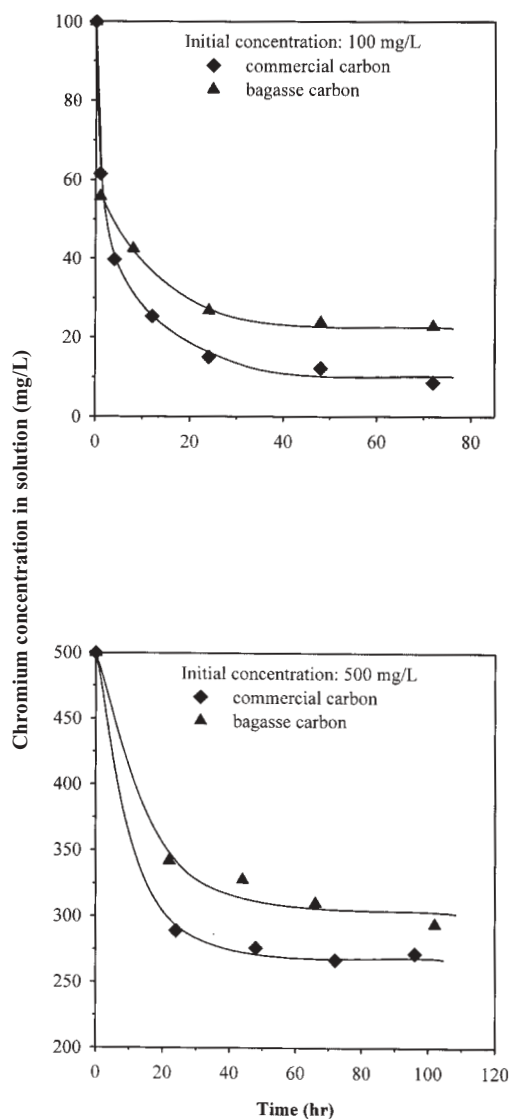


Figure 6. Variation of chromium concentration in solution on adsorption with activated carbon at two initial chromium concentrations (temperature: 30°C, pH = 2.5, volume of solution: 200 cm³, carbon weight: 0.20 g)

ผลของความเป็นกรดต่าง

ผลของความเป็นกรดต่างของสารละลายต่อความสามารถในการดูดซับโครเมียมของถ่านกัมมันต์แสดงในรูปที่ 7 ผลการศึกษาพบว่าความเป็นกรดต่างของสารละลายมีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียม ทั้งจากการใช้ถ่านกัมมันต์เกรดการค้าและถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อย โดยถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดสามารถกำจัดโครเมียมได้มากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อความเป็นกรดต่างของสารละลายมีค่าต่ำกว่า 3.0 โดยมีร้อยละการกำจัดโครเมียมสูงสุด (82 และ 90 เปอร์เซ็นต์ สำหรับถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยและถ่านกัมมันต์เกรดการค้าตามลำดับ) ที่ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายเท่ากับ 2.5 อธิบายได้ว่าที่สถานะสารละลายมีความเป็นกรดต่างต่ำนั้น Cr(VI) ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ HCrO_4^- (Selomulya *et al.*, 1999) ซึ่งสามารถถูกดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์

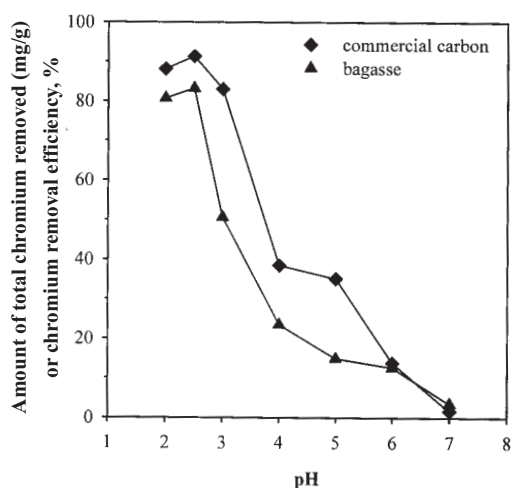
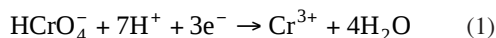


Figure 7. Effect of pH on the removal of chromium from solution by activated carbons (temperature: 30°C, initial chromium concentration: 100 mg/L, volume of solution: 200 cm³, carbon weight: 0.20 g)

ได้โดยตรงและยังมีบางส่วนเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Cr (VI) ไปเป็น Cr (III) ดังสมการ



โดย Cr^{3+} ที่เกิดขึ้นสามารถถูกดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ได้เช่นกัน ปฏิกิริยารีดักชันดังกล่าวเกิดขึ้นได้เนื่องจาก Cr (VI) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงและสารละลายต้องมีความเป็นกรดต่ำ มีโปรตรอน (H^+) ในปริมาณมาก แต่ในสถานะที่มีค่าความเป็นกรดต่ำสูงขึ้นโปรตรอนจะมีปริมาณน้อยลงจนเกือบไม่มีปฏิกิริยารีดักชัน นอกจากนี้ Cr (VI) ยังอยู่ในรูป CrO_4^{2-} และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ได้ด้วย ดังนั้นเมื่อไอออนลบเหล่านี้ถูกดูดซับบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์บางส่วนแล้วจะเกิดการกีดกันซึ่งกันและกัน เนื่องจากแรงผลักของไอออนชนิดเดียวกัน นอกจากนั้นสารละลายยังมีปริมาณ OH^- อยู่มาก ซึ่งอาจเข้าแย่งพื้นที่ในการดูดซับได้ด้วย ปัจจัยทั้งหมดนี้อาจประกอบกันเข้าส่งผลให้การดูดซับโครเมียมเกิดขึ้นได้น้อยในสถานะที่สารละลายมีค่าความเป็นกรดต่ำสูงขึ้น

ไอโซเทิร์มของการดูดซับ

รูปที่ 8 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับโครเมียมด้วยถ่านกัมมันต์จากขานอ้อย พบว่าปริมาณการดูดซับโครเมียมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก จากนั้นปริมาณการดูดซับมีแนวโน้มคงที่ ซึ่งลักษณะของไอโซเทิร์มที่ได้นี้จะอธิบายได้ด้วยสมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ซึ่งมีรูปแบบของสมการเป็นดังนี้

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

ซึ่งสามารถจัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้เป็น

$$C_e/q_e = (1/bq_m) + (C_e/q_m) \quad (3)$$

เมื่อ C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

q_e = ปริมาณดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัมคาร์บอน)

q_m = ปริมาณการดูดซับสูงสุดสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (มิลลิกรัมต่อกรัมคาร์บอน)

b = ค่าคงที่ของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)⁻¹

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e กับ C_e ได้กราฟเป็นเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 9 ซึ่งแสดงว่าสมการแลงเมียร์สามารถใช้อธิบายลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับโครเมียมได้ ค่า q_m และ b ที่คำนวณจากความชันและจุดตัดแกนของกราฟแสดงในตารางที่ 4 พร้อมกับค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (regression coefficient, r^2) จะเห็นว่าความสามารถในการดูดซับโครเมียมในรูปของ q_m มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการดูดซับในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส ดังนั้นสรุปได้ว่าการดูดซับโครเมียมด้วยถ่านกัมมันต์เป็นการดูดซับแบบดูดความร้อน และเกี่ยวข้องกับการดูดซับทางเคมีมากกว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพเพียงอย่างเดียว ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการศึกษาโดย Singh and Tiwari (1997)

Table 4. Langmuir constants for adsorption of chromium from solution by bagasse activated carbon at three different temperatures (pH of solution = 2.5)

Temperature (°C)	q_m (mg/g)	b (mg/L) ⁻¹	r^2
30	103	0.1638	0.999
35	213	0.0434	0.995
40	250	0.0362	0.996

จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

นอกจากศึกษาสมดุลการดูดซับโครเมียมจากสารละลายแล้ว งานวิจัยนี้ยังได้วิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของการดูดซับโครเมียม (ข้อมูลการดูดซับโครเมียมก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุล) โดยใช้รูปแบบของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับ n (Hamadi *et al.*, 2000) ดังสมการ

$$\frac{dq}{dt} = k_n (q_e - q)^n \quad (4)$$

เมื่อ q = ปริมาณการดูดซับที่เวลา t ไค q
(มิลลิกรัมต่อกรัม)

k = ค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับ

n = อันดับของสมการอัตราเร็ว

ถ้าให้จลนพลศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามสมการ

อัตราเร็วแบบอันดับหนึ่งจะได้

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (5)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (5) แล้วจัดสมการให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้

$$\log (q_e - q) = \log q_e - (k_1 t / 2.303) \quad (6)$$

โดยที่ k_1 คือค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับและหาค่าได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (q_e - q)$ กับเวลา (t)

ถ้าอัตราเร็วการดูดซับเป็นไปตามสมการอัตราเร็วแบบอันดับสอง สมการ (4) เขียนได้เป็น

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (7)$$

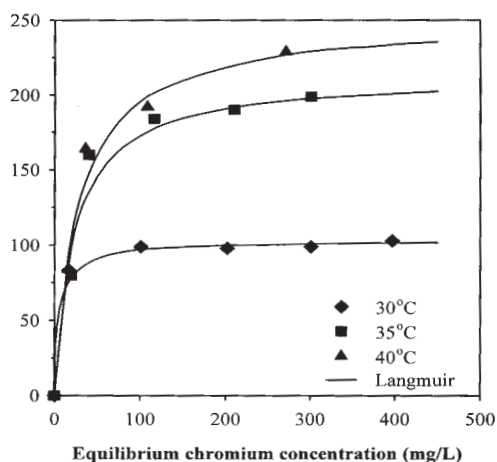


Figure 8. Effect of temperature on equilibrium isotherms for adsorption of chromium from solution by bagasse activated carbon (pH = 2.5, initial chromium concentration = 100 mg/L)

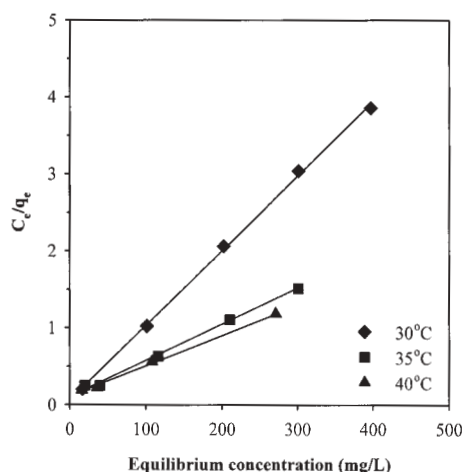


Figure 9. Langmuir isotherm plots for the adsorption of chromium from solution by bagasse activated carbon (pH = 2.5)

หลังจากอินทิเกรตและจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงจะได้

$$(t/q) = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (8)$$

โดยที่ k_2 คำนวณได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q กับเวลา (t)

จากการทดสอบรูปแบบของสมการอัตราเร็วทั้งสองแบบกับการดูดซับโครเมียมที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดค้างของสารละลาย 2.5 และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 100 มิลลิกรัมโครเมียมต่อลิตรโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากขานอ้อย พบว่าสมการอัตราเร็วแบบอันดับสองสามารถอธิบายข้อมูลจลนพลศาสตร์ของการดูดซับได้ดีที่สุด (รูปที่ 10) และค่า k_2 ที่คำนวณได้เท่ากับ 11×10^{-5} กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที่ สำหรับถ่านกัมมันต์เกรดการค้าได้ค่า k_2 เท่ากับ 7.8×10^{-5} กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที่ ค่า k_2 ที่หาได้นี้มีค่าอยู่ในช่วงเดียวกับค่าที่รายงานโดย Kobya (2004) $k_2 = 7 \times 10^{-5}$ กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที่ ซึ่งได้ศึกษาการกำจัดโครเมียมโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเปลือกของ Hazelnut โดยวิธีกระตุ้นด้วยกรดซัลฟิวริก ความแตกต่างของค่า k_2 เป็นผลมาจากความแตกต่างของลักษณะโครงสร้างรูพรุนภายในของถ่านกัมมันต์ ซึ่งขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบและวิธีและสภาวะการเตรียม

บทสรุป

ขานอ้อยเป็นวัตถุดิบตั้งต้นที่มีศักยภาพสูงในการนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก โดยสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมที่ทำให้ได้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 1,574 ตารางเมตรต่อกรัม ได้แก่ ที่สภาวะอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบ 1.0 : 1.0 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและระยะเวลา 120 นาที การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาของการกระตุ้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ทำให้ร้อยละผลผลิตที่ได้ลดลงสำหรับการเพิ่มอัตราส่วนของสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบพบว่าไม่มีผลต่อร้อยละผลผลิตแต่มีผลทำให้พื้นที่ผิว

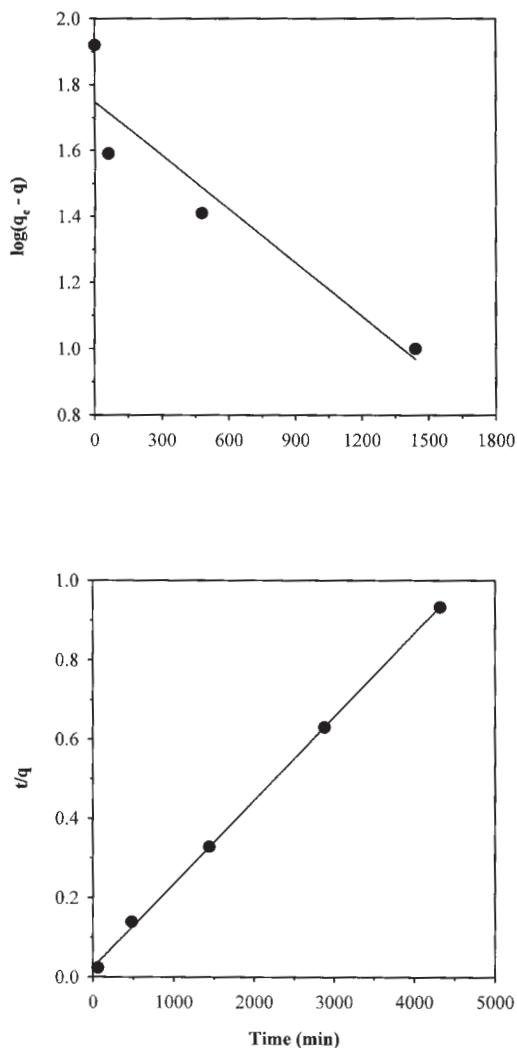


Figure 10. Testing of first- and second- order rate model for the adsorption kinetics of chromium in solution by bagasse activated carbon (adsorption temperature: 30°C, pH=2.5, initial chromium concentration: 100 mg/L, volume of solution: 200 cm³, carbon weight: 0.20 g)

จำเพาะเพิ่มขึ้นและทำให้เกิดรูพรุนขนาดกลางมากขึ้นด้วย การใช้อุณหภูมิกระตุ้นที่สูงกว่า 400 องศาเซลเซียสไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมากนัก แต่การใช้อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบที่ต่ำมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงได้

สำหรับการนำถ่านกัมมันต์ไปใช้กำจัดโครเมียมจากสารละลายโดยกระบวนการดูดซับนั้น ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อยมีประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมได้ดีเกือบเท่าถ่านกัมมันต์เกรดการค้า โดยการกำจัดโครเมียมเกิดได้ดีเมื่อสารละลายมีค่าความเป็นกรดต่ำเท่ากับ 2.5 และกำจัดได้มากขึ้นในสภาวะอุณหภูมิของสารละลายที่สูงขึ้น สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) สามารถใช้อธิบายไอโซเทิร์มการดูดซับโครเมียมจากสารละลายได้ดี สำหรับจลนพลศาสตร์ของการดูดซับโครเมียมจากสารละลายด้วยถ่านกัมมันต์พบว่า เป็นแบบอัตราเร็วอันดับสองโดยมีค่าคงที่ของอัตราเร็วการดูดซับเท่ากับ 7.8×10^{-5} และ 11×10^{-5} กรัมต่อมิลลิกรัม-นาทีก สำหรับถ่านกัมมันต์เกรดการค้าและถ่านกัมมันต์จากขานอ้อยตามลำดับ เนื่องจากประสิทธิภาพการดูดซับขึ้นกับอุณหภูมิของการดูดซับ งานที่ควรศึกษาต่อไปคือ การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อจลนพลศาสตร์ของการดูดซับโครเมียม หรือศึกษาการดูดซับโครเมียมโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัตถุดิบประเภทต่าง ๆ หรือศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวทางเคมีของถ่านกัมมันต์ต่อการกำจัดโครเมียม เป็นต้น

กิตติกรรมประกาศ

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

เอกสารอ้างอิง

Annual Book of ASTM Standards. (1998). Standard Test Method for Moisture in

Activated Carbon-D2867-95. 15.01. 709-711. United States of America, p. 856.

Annual Book of ASTM Standards. (1998). Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon D5832-95. 15.01.782. United States of America, p. 856.

Annual Book of ASTM Standards. (1998). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon-D2866-94. 15.01.707-708. United States of America, p. 856.

Annual Book of ASTM Standards. (1998). Standard Test Methods for Chromium in Water-D1687-92. 11.01. United States of America,

Allen, T. (1999). Particle Size Measurement, volume 2: Surface Area and Pore Size Determination. 5th ed. Kluwer Academic Publishers, p. 122-130.

Castro, J., Bonelli, R., Cerrella, G., and Cukierman, L. (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: Influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. Ind. Eng. Chem. Res., 39:4,166-4,172.

Do, D.D. (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, UK, p. 91-92.

Girgis, S., Yunis, S., and Soliman, M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. Materials Letters, 57: 164-172.

Gregg, S.J., and Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. Academic Press, p. 37-38.

Hamadi, K., Chen, X.D., Farid, M., and Lu, G.Q. (2000). Adsorption kinetics for the removal of Chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chem. Eng. J., 84: 95-105.

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

- Koby, M. (2004). Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) by hazelnut shell activated carbon. *Adsorption Science & Technology*, 22(1):51-64.
- Ouki, S.K., and Neufeld, R.D. (1997). Use of activated carbon for the recovery of chromium from industrial wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70:3-8.
- Punsuwan, N. (2002). Preparation and characterization of activated carbon from lignite coal and bagasse by chemical activation method, [M. Eng. thesis]. School of Chemical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, p. 112.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., and Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, London, UK, p. 110-112.
- Selomulya, C., Meeyoo, V., and Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 74:111-122.
- Selvi, K., Pattabhi, S., and Kadirvelu, K. (2001). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80: 87-89.
- Singh, K., and Tiwari, N. (1997). Removal and recovery of Chromium (VI) from industrial wastewater. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69:376-382.
- The Customs Department, Ministry of Finance. (2005). Import/Export Statistics. Available from: <http://www.customs.go.th/Statistic/Statistic/Index.jsp>. Accessed date : Sep 10, 2005.
- Valix, M., Siliezar, J., and Zhang, K. (1999). The influence of the properties of activated bagacillo on Cr (VI) adsorption. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.*, 7(5/6): 537-549.