

SRIT
SURANAREE
JOURNAL OF
SCIENCE AND
TECHNOLOGY

ENGINEERING

ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์โดยวิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

นภารัตน์ จิวาลักษณ์¹, ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย^{2*} และ มาลี ตั้งสถิตย์กุลชัย³

Naparatt Jiwalak¹, Chaiyot Tangsathitkulchai^{2} and Malee Tangsathitkulchai³ (2006). Activated Carbon from Lignite Coal by Chemical Activation with Potassium Hydroxide. Suranaree J. Sci. Technol. 13(3):207-218.*

Received: Oct 4, 2005; Revised: Nov 29, 2005; Accepted: Dec 8, 2005

Abstract

This work focussed on the preparation and characterization of activated carbon from indigenous lignite using the chemical activation technique by impregnation with potassium hydroxide solution. The variables studied included temperature, time and chemical-precursor ratio. The prepared activated carbon products were analyzed for their composition (proximate analysis) and the porous structure such as surface area and pore volume distribution. Among the variables studied, temperature and chemical ratio appeared to have the largest effect on the adsorption and porous properties of the carbons. The maximum BET surface area of 2,236 m²/g of carbon was obtained for activated carbon prepared at the activation temperature of 900°C, activation time of 60 min and chemical-precursor weight ratio of 1.0 : 1.0, but with product yield of only about 20%. Activated carbon obtained from lignite by chemical activation showed better adsorption capacity as compared to that prepared by physical activation, due principally to much higher specific surface area and larger pore volume.

Keywords: Activated carbon, adsorption, chemical activation, lignite coal

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงการเตรียมและวัดสมบัติของถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์โดยใช้วิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สภาวะการเตรียมที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของน้ำหนักสารเคมีต่อวัตถุดิบ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบแบบประมาณและวัดสมบัติโครงสร้างรูพรุน ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายขนาดของรูพรุน ผลการศึกษาพบว่า

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 202 ถนนโชตนา ตำบลช้างเผือก อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50300

² สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000 โทรศัพท์: 0-4422-4490; โทรสาร: 0-4422-4220; E-mail: chaiyot@sut.ac.th

³ สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

ตัวแปรทั้งสามมีผลโดยตรงต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์ แต่อุณหภูมิและปริมาณของสารกระตุ้นจะมีผลมากที่สุดในช่วงสภาวะการทดลองที่ศึกษาพบว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้พื้นที่ผิวสูงสุดเท่ากับ 2,236 ตารางเมตรต่อกรัม โดยเตรียมที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เวลากระตุ้น 60 นาที และอัตราส่วนของสารเคมีต่อวัตถุดิบเท่ากับ 1.0 : 1.0 โดยมีร้อยละผลผลิตที่สภาวะนี้เท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์ และพบว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากถ่านหินลิกไนต์โดยวิธีกระตุ้นทางเคมีจะมีความสามารถในการดูดซับที่สูงกว่าถ่านกัมมันต์จากการกระตุ้นทางกายภาพ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนที่สูงกว่ามาก

บทนำ

ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นสารดูดซับความพรุนสูงซึ่งเตรียมได้จากวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ โดยผ่านกระบวนการกระตุ้นหรือก่อกัมมันต์ ทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กขึ้นเป็นจำนวนมาก ถ่านกัมมันต์ถูกนำไปใช้ในการดูดสี ดูดกลิ่น รวมทั้งสารปนเปื้อนต่าง ๆ ออกจากอากาศ แก๊สพิษ และสารละลาย ตลอดจนถูกใช้ในกระบวนการแยกสารในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง สำหรับประเทศไทยมีการนำเข้าถ่านกัมมันต์จากต่างประเทศที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องทุกปี (The Customs Department, 2005) ทั้งนี้เนื่องจากโรงงานที่ผลิตถ่านกัมมันต์ในประเทศยังมีไม่มาก และถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้ยังมีคุณภาพค่อนข้างจำกัด ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนางานวิจัยให้สามารถผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดี มีสมบัติการดูดซับที่หลากหลาย โดยมีเป้าหมายเพื่อพัฒนาองค์ความรู้ขึ้นใช้เองในประเทศและช่วยให้เกิดการใช้วัตถุดิบที่หาได้ในประเทศให้เกิดประโยชน์ที่คุ้มค่าอีกทางหนึ่งด้วย สำหรับแหล่งวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการนำมาใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ ได้แก่ วัสดุชีวมวลประเภทต่าง ๆ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรหรือโรงงานแปรรูปผลิตผลทางการเกษตรโดยเฉพาะกะลามะพร้าวและกะลาปาล์ม ซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตถ่านกัมมันต์ในเชิงพาณิชย์ นอกเหนือจากชีวมวลแล้วถ่านหินลิกไนต์ก็เป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการนำมาผลิตเป็นถ่าน

กัมมันต์ได้ดี เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนสูงและเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ยังมีปริมาณสำรองอยู่อีกมากประมาณ 2,000 ล้านตัน (Department of Mineral Fuels, 2005) ในแต่ละปีมีการใช้ถ่านหินประมาณ 20 ล้านตัน โดย 80 เปอร์เซ็นต์ ถูกนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เกรดของถ่านหินถูกจัดแบ่งเป็นสี่ประเภทใหญ่ ๆ ตามศักย์ (rank) โดยพิจารณาจากองค์ประกอบคาร์บอนและค่าความร้อนทางเชื้อเพลิง โดยแบ่งจากศักย์สูงไปหาต่ำ ได้แก่ แอนทราไซต์ บิทูมินัส ซับบิทูมินัส และลิกไนต์ ถ่านหินทั้งสี่ชนิดสามารถนำมาใช้เพื่อวัตถุประสงค์ตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ได้ แต่ก็มีข้อจำกัดที่แตกต่างกันไป โดยถ่านหินบิทูมินัสได้รับความนิยมในการนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์มากที่สุด เนื่องจากให้ถ่านกัมมันต์ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูง มีความหนาแน่นและความแกร่งสูงและใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นที่ไม่สูงจนเกินไป (Sun et al., 1997) กระบวนการหลักในการผลิตถ่านกัมมันต์มีอยู่สองวิธีได้แก่ วิธีกระตุ้นทางกายภาพ ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการเตรียมถ่านชาร์ (char) โดยการไล่สารระเหยออกจากถ่านหินโดยการให้ความร้อนในสภาพไร้ออกซิเจน ตามด้วยการกระตุ้นโดยใช้ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือออกซิเจน ภายใต้อุณหภูมิสูง (Walker, 1996; Teng et al., 1997) และวิธีกระตุ้นทางเคมีโดยผสมถ่านหินกับสารเคมี เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซิงค์คลอไรด์ หรือกรดฟอสฟอริก เป็นต้น แล้วให้ความร้อนภายใต้

บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (Ahmadpour and Do, 1996)

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์ (แหล่งแม่เมาะ จังหวัดลำปาง) โดยใช้วิธีกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากงานวิจัยการนำถ่านหินลิกไนต์มาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์มีไม่มากนัก และงานวิจัยที่ผ่านมา (ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย, 2542) พบว่าการเตรียมถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์แหล่งเดียวกัน ด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพโดยใช้ไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพปานกลาง โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะไม่สูงมากนัก (น้อยกว่า 500 ตารางเมตรต่อกรัม) ซึ่งการใช้วิธีกระตุ้นทางเคมีเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยให้เกิดการพัฒนารูพรุนภายในถ่านกัมมันต์ได้มากขึ้น

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

การเตรียมถ่านกัมมันต์

ตัวอย่างถ่านหินที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมถ่านกัมมันต์เป็นถ่านหินจากแหล่งแม่เมาะ โดยได้รับความอนุเคราะห์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง การทดลองเริ่มจากการนำถ่านหินมาบดและคัดขนาด โดยใช้ชุดตะแกรงร่อนให้อยู่ในช่วง 600 - 850 ไมโครเมตร (20 × 30 เมช) แล้วอบถ่านหินที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง จากนั้นนำถ่านหินมาผสมกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนักแล้วกวนให้เข้ากัน นานเป็นเวลา 5 นาที ปริมาณสารละลายที่ใช้จะคำนวณจากอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และถ่านหินโดยศึกษาที่อัตราส่วนสารเคมีสองค่าได้แก่ 0.5 : 1.0 และ 1.0 : 1.0 นำถ่านหินที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ แล้ว

นำไปกระตุ้นต่อโดยการให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อที่ควบคุมอุณหภูมิได้ (ยี่ห้อ Vectar รุ่น VCTF4) โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อากาศบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.95 ของบริษัท Linde) ที่ไหลในอัตรา 100 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ศึกษาอยู่ในช่วง 600 - 900 องศาเซลเซียสและเวลากระตุ้นที่ศึกษาเท่ากับ 60 และ 120 นาที ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง จนน้ำหนักที่ได้ไม่มีสี แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นที่ผ่านการต้มให้ร้อนหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งน้ำที่ผ่านการล้างถ่านกัมมันต์มีค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับของน้ำกลั่น (ประมาณ 6 - 7) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบจนน้ำหนักคงที่นำมาชั่งหาน้ำหนักสุดท้าย เพื่อคำนวณหาร้อยละผลผลิตและนำไปทำการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ต่อไป การวัดสมบัติของถ่านกัมมันต์

ถ่านหินแม่เมาะที่ศึกษาจะนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ส่วนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณค่าร้อยละผลผลิต ค่าการดูดซับไอโอดีน และวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนภายในได้แก่ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area, S_{BET}) ปริมาตรของรูพรุนขนาดต่าง ๆ ปริมาตรรูพรุนรวม (V) และขนาดรูพรุนเฉลี่ยซึ่งคำนวณจาก $4V/S_{BET}$ โดยใช้ข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส (77 องศาเคลวิน) ซึ่งวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2010 และศึกษาลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะนำไปเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากลิกไนต์แหล่งเดียวกัน โดยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และถ่าน

กัมมันต์เกรดการค้าซึ่งเตรียมจากกะลามะพร้าวโดยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยไอน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของบริษัทซีไอแกนติก จำกัด อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบ

ตารางที่ 1 และ 2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของถ่านหินลิกไนต์ โดยวิธีวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (ultimate analysis) ตามลำดับ พบว่า ถ่านหินแม่เมาะซึ่งจัดอยู่ในสัคย์ลิกไนต์มีปริมาณเถ้าค่อนข้างสูง (ร้อยละ 23 โดยน้ำหนัก) เมื่อเทียบกับวัสดุชีวมวลซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ได้เช่นกัน พบว่ามีร้อยละของเถ้า น้อยกว่ามาก ตัวอย่างเช่น Raveendran and Ganesh (1998) ได้รายงานค่าร้อยละของเถ้าของวัสดุชีวมวลประเภทต่าง ๆ ดังนี้ ชานอ้อย (ร้อยละ 2.9) เปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (ร้อยละ 2.2) กาบมะพร้าว (ร้อยละ 0.9) กะลามะพร้าว (ร้อยละ 0.7) ชังข้าวโพด (ร้อยละ 2.8) และฟางข้าว (ร้อยละ 11.2) เป็นต้น การที่มีร้อยละของเถ้าที่สูงทำให้ถ่านหินลิกไนต์มีปริมาณคาร์บอนคงตัวค่อนข้างต่ำ ซึ่งจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ลดลงตามไปด้วย โดยหลักการแล้วจึงอาจมีความจำเป็นที่ต้องลดปริมาณเถ้าในถ่านหินก่อนจะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ตัวอย่างเช่น การใช้เทคนิคการลอยแร่ (froth flotation) (Rivera-Utrilla

et al., 1996) หรือใช้การแยกอนุภาคในตัวกลางของเหลว (dense media separation) (Aktas et al., 1998) เป็นต้น

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นสารกระตุ้นภายใต้สภาวะต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 3 พบว่าปริมาณคาร์บอนคงตัวในถ่านกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าปริมาณคาร์บอนคงตัวของถ่านหินดิบที่ทุกสภาวะการเตรียม โดยการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อการเพิ่มของคาร์บอนคงตัวมากที่สุด ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิสูง 80 องศาเซลเซียสจะมีปริมาณคาร์บอนคงตัวอยู่ระหว่าง 70 - 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณสารระเหยที่ลดลงมากที่สุดสภาวะดังกล่าว อย่างไรก็ตามถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ยังมีปริมาณคาร์บอนคงตัวน้อยกว่าถ่านกัมมันต์เกรดการค้าซึ่งเตรียมจากกะลามะพร้าวโดยวิธีทางกายภาพที่ใช้ไอน้ำเป็นสารกระตุ้นปริมาณคาร์บอนคงตัวที่แตกต่างกันนี้อาจเป็นผลมาจากความแตกต่างในธรรมชาติของโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของถ่านหินและกะลามะพร้าว ตลอดจนวิธีการกระตุ้นและสภาวะการกระตุ้นที่แตกต่างกัน เป็นที่สังเกตว่าปริมาณเถ้าของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากถ่านหินมีค่าลดลงมากเมื่อเทียบกับปริมาณเถ้าที่มีอยู่ในถ่านหินตั้งต้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 2 - 5 เปอร์เซ็นต์ ผลที่ได้นี้เกิดจาก KOH ซึ่งมีสมบัติเป็นเบสเมื่อแทรกอยู่ในถ่านหินและถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง สามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในโครงสร้างของถ่านหินและยังสามารถปลดปล่อยและสลายอนินทรีย์วัตถุ (mineral matters) ออกจากโครงสร้างของถ่านหินในขั้นตอนการ

Table 1. Proximate analysis of lignite from Maemoh seam in Lampang Province

Composition	wt %
Moisture content	5.5
Volatile matter	37.1
Ash	22.6
Fixed carbon (by diff.)	34.8

Table 2. Ultimate analysis of lignite coal

Composition	wt %
C	50.8
H	4.1
N	2.2
S	1.9
O (by diff.)	41.0

กระตุ้นทำให้ปริมาณอนินทรีย์วัตถุที่วิเคราะห์ออกมาในรูปของเถ้า (ash) ในถ่านกัมมันต์มีค่าลดลงลงไป (Lolja, 1999) ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่า นอกจากจะทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นทำให้เกิดการพัฒนาโครงสร้างรูพรุนภายในอนุภาคถ่านหินแล้ว KOH ยังมีบทบาทในการลดปริมาณเถ้าในถ่านหินได้อีกด้วย ซึ่งช่วยให้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีความจุในการดูดซับสารต่อหน่วยน้ำหนักที่เพิ่มมากขึ้น

ร้อยละผลผลิตและสมบัติของถ่านกัมมันต์

รูปที่ 1 แสดงผลของสภาวะกระตุ้นต่อร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์ พบว่าร้อยละผลผลิตมีค่าลดลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิในทุกสภาวะการเตรียมที่อัตราส่วนของสารกระตุ้นคงที่ 1.0 : 1.0 การเพิ่มเวลาการกระตุ้นส่งผลให้ร้อยละผลผลิตลดลงเช่นเดียวกับผลของการเพิ่มอุณหภูมิโดยสัดส่วนการลดลงของร้อยละผลผลิตเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มว่าจะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้กระตุ้นสำหรับผลของอัตราส่วนสารกระตุ้นที่ใช้พบว่าที่เวลาการกระตุ้นคงที่ 60 นาที และกระตุ้นที่อุณหภูมิต่ำ (600 องศาเซลเซียส) การใช้ KOH มากขึ้นมีผลน้อยมากต่อค่าร้อยละผลผลิต แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการกระตุ้นให้สูงขึ้น การใช้ KOH ในปริมาณที่มากขึ้นทำให้ร้อยละผลผลิตลดลง โดยสัดส่วนของการลดลงจะเพิ่มตามอุณหภูมิ ตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละผลผลิตลดลงประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์ แต่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะ

ลดลงประมาณ 24 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า KOH สามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับคาร์บอนในถ่านหินได้มากขึ้นตามการเพิ่มของสารเคมีที่อุณหภูมิสูง และจากผลของสภาวะการเตรียมสรุปได้ว่าการใช้อุณหภูมิสูง เวลานาน และใช้ KOH ในปริมาณมากนั้นมีผลทำให้ร้อยละผลผลิตมีค่าลดลงอย่างชัดเจน

รูปที่ 2 แสดงตัวอย่างของลักษณะไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส (77 องศาเคลวิน) ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยใช้ KOH ภายใต้สภาวะต่าง ๆ พบว่าถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส มีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบ Type I ตามการจำแนกของ IUPAC (Gregg and Sing, 1982) ซึ่งแสดงว่าถ่านกัมมันต์มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นแบบรูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) และความสามารถในการดูดซับ N_2 มีมากขึ้นในถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น (กราฟ 1 กราฟ 3 และกราฟ 5) และเมื่ออุณหภูมิกระตุ้นสูงถึง 900 องศาเซลเซียส เส้นกราฟไอโซเทอมมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเป็นแบบ Type II ซึ่งแสดงว่ารูพรุนมีการกระจายขนาดที่กว้างขึ้น กล่าวคือมีการพัฒนารูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างรูพรุนที่แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งพบว่าที่เวลาและอัตราส่วนสารกระตุ้นคงที่

Table 3. Proximate analysis of activated carbon prepared under different conditions

Activation conditions			Proximate analysis (wt %)			
Temp. (°C)	Time (min)	KOH : coal (wt ratio)	Moisture	Volatiles	Ash	Fixed carbon
600	60	0.5 : 1.0	4	33	5	58
800	60	0.5 : 1.0	8	14	4	74
600	60	1.0 : 1.0	5	31	2	62
800	60	1.0 : 1.0	1	17	1	81
600	120	1.0 : 1.0	9	35	2	54
800	120	1.0 : 1.0	12	16	2	70
commercial activated carbon			4	6	2	88

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและค่าดูดซับ ไอโอดีนจะมีค่ามากขึ้นไปตามอุณหภูมิการกระตุ้นที่เพิ่มขึ้น ส่วนผลการวิเคราะห์ปริมาณรูพรุนซึ่งแสดงในรูปที่ 3 พบว่าปริมาณรูพรุนขนาดเล็ก (<2 นาโนเมตร) ปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ (>2 นาโนเมตร) และปริมาณรูพรุนรวมมีค่าเพิ่มตามอุณหภูมิเช่นเดียวกัน โดยปริมาณรูพรุนขนาดเล็กมีค่ามากขึ้นในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส แต่กลับเพิ่มขึ้นไม่มากที่อุณหภูมิสูงมากขึ้น (800 - 900 องศาเซลเซียส) โดยเฉพาะสัดส่วนร้อยละของรูพรุนขนาดเล็กกลับมีค่าลดลงจากค่า 79 เปอร์เซ็นต์ที่ 800 องศาเซลเซียสเป็น 65 เปอร์เซ็นต์ที่ 900 องศาเซลเซียส (ดูข้อมูลการกระตุ้นที่เวลา 60 นาทีและอัตราส่วนสารกระตุ้น 1.0 : 1.0 ในตารางที่ 4) ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก แต่ในขณะเดียวกันส่วนหนึ่งของรูพรุนเหล่านี้เกิดการรวมตัวกลายเป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ซึ่งอาจเกิดจากการยุบตัวของผนังรูพรุนขนาดเล็กที่มีมากขึ้นและอยู่ติดกัน ทำให้เกิดการเชื่อมต่อของรูพรุนเหล่านี้กลายเป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นนั่นเอง (Molina - Sabio *et al.*, 1996)

สำหรับผลของเวลาในการกระตุ้นต่อสมบัติต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำ (600 - 700 องศาเซลเซียส) เวลากระตุ้นที่นานขึ้น (จาก 60 นาทีเป็น 120 นาที) แทบไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ ค่าการดูดซับไอโอดีน ปริมาตรรูพรุนขนาดต่าง ๆ และขนาดรูพรุนเฉลี่ย แต่ที่อุณหภูมิสูง (800 องศาเซลเซียส) เวลาที่นานขึ้นมีผลทำให้ค่าดูดซับไอโอดีน ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาณรูพรุนรวม มีค่ามากขึ้นไปตามเวลาที่นานขึ้นแต่เพิ่มในสัดส่วนที่ไม่สูงมากนัก (ประมาณร้อยละ 5) ในขณะที่ปริมาณรูพรุนขนาดเล็กและขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าคงที่ ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงและเวลาที่นานจะมีผลต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์ได้มาก

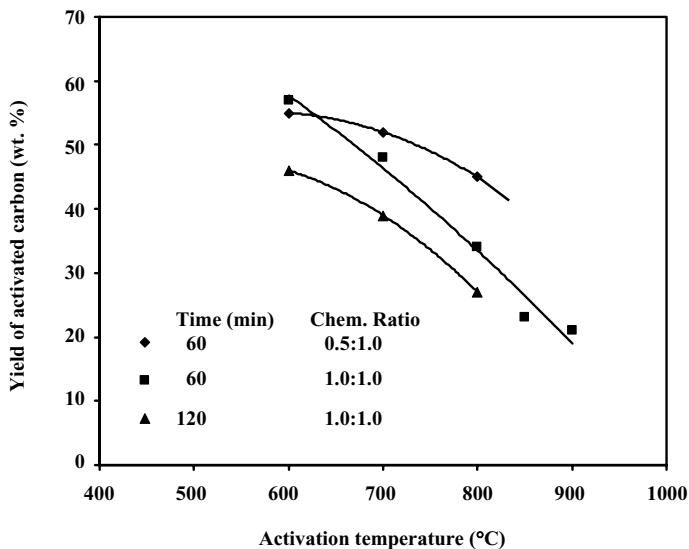


Figure 1. Effect activation conditions on percentage yield of activated carbon prepared by KOH activation

ในส่วนผลของอัตราส่วนระหว่างสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบ พบว่ามีผลที่ชัดเจนต่อสมบัติต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ รูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าการใช้อัตราส่วนสารกระตุ้นที่เพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่

ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้นที่ทุกอุณหภูมิ รูปที่ 5 ซึ่งว่าปริมาณรูพรุนขนาดเล็กและปริมาณรูพรุนรวมเพิ่มตามปริมาณสารเคมีที่ใช้เช่นเดียวกัน แต่ปริมาณรูพรุนขนาดใหญ่ค่อนข้างคงที่ ยกเว้นใช้อุณหภูมิ

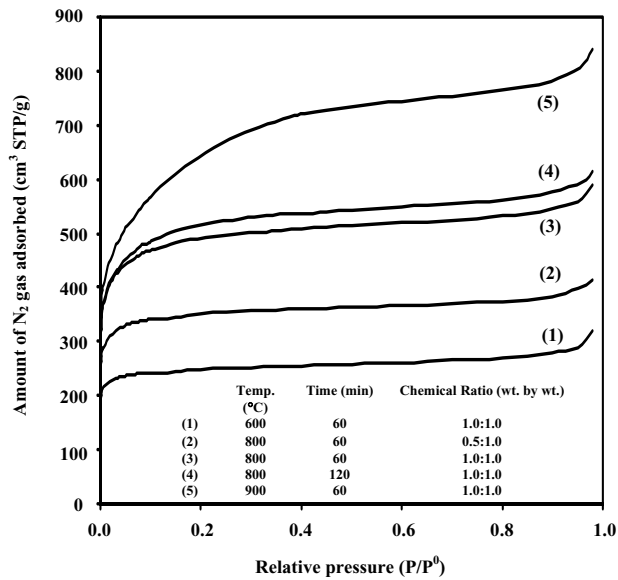


Figure 2. Typical N₂ adsorption isotherms of activated carbon prepared by KOH activation

Table 4. Porous properties of prepared activated carbon from lignite by KOH activation

Activation conditions			Iodine number (mg/g)	Surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g carbon)	mesopore & macropore volume (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
Temp. (°C)	Time (min)	KOH : coal (wt : wt)						
600	60	0.5 : 1.0	494	691	0.29(76%)	0.10	0.38	2.22
700	60	0.5 : 1.0	906	1,041	0.43(80%)	0.11	0.54	2.07
800	60	0.5 : 1.0	1,226	1,286	0.53(83%)	0.11	0.64	2.00
600	60	1.0 : 1.0	754	910	0.38(77%)	0.11	0.49	2.17
700	60	1.0 : 1.0	1,157	1,368	0.57(83%)	0.12	0.69	2.02
800	60	1.0 : 1.0	1,616	1,781	0.72(79%)	0.19	0.91	2.05
850	60	1.0 : 1.0	1,654	1,912	0.74(75%)	0.25	0.99	2.08
900	60	1.0 : 1.0	1,842	2,236	0.84(65%)	0.46	1.30	2.33
600	120	1.0 : 1.0	799	917	0.38(76%)	0.12	0.50	2.18
700	120	1.0 : 1.0	1,263	1,349	0.56(82%)	0.12	0.68	2.01
800	120	1.0 : 1.0	1,699	1,856	0.73(77%)	0.22	0.95	2.05
Commercial activated carbon			1,090	1,197	0.48(87%)	0.07	0.55	1.83

กระตุ้นที่ 800 องศาเซลเซียสที่ทำให้ปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่เพิ่มตามอัตราส่วนของสารกระตุ้นที่เพิ่มขึ้น ผลของการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงบทบาทของสารเคมี KOH ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

โดยเฉพาะอิทธิพลของความเข้มข้นของสารเคมีที่มากจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นได้มาก จากผลของงานวิจัยพบว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่า 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม

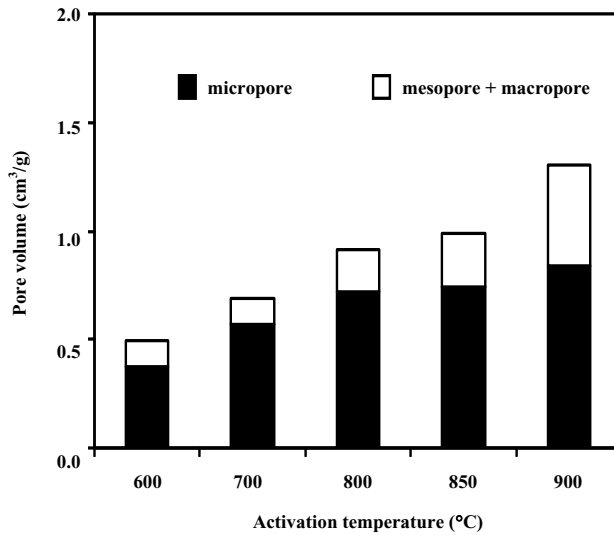


Figure 3. Effect of activation temperature on the development of pore volume in activated carbon from lignite by KOH activation (activation time: 60 min, chemical ratio: 1.0:1.0)

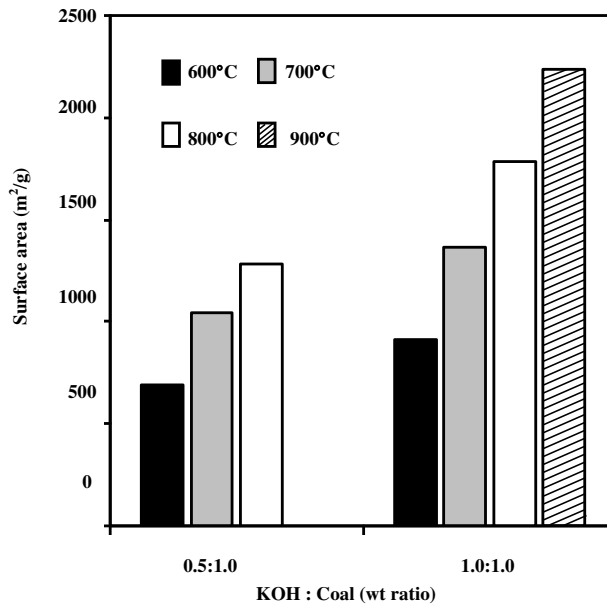


Figure 4. Effect of chemical-precursor ratio on specific surface area of prepared activated carbon (activation time: 60 min, particle size: 20 × 30 mesh)

เมื่อเตรียมโดยใช้สภาวะอุณหภูมิที่สูงกว่า 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป โดยให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ 2,236 ตารางเมตรต่อกรัมของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะการเตรียมดังนี้ อุณหภูมิกระตุ้น 900 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที และอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบเท่ากับ 1.0 : 1.0 แต่ค่าร้อยละผลผลิตที่ได้ก็มีค่าค่อนข้างต่ำเพียง 20 เปอร์เซ็นต์เมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะการเตรียมถ่านกัมมันต์จากถ่านหินแหล่งเดียวกันด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพโดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย, 2542) พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่ามากเพียง 400 ตารางเมตรต่อกรัมของถ่านกัมมันต์ และเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เกรดการค้าพบว่าถ่านกัมมันต์เกรดการค้า (ตารางที่ 4) มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าเช่นกัน คือ ประมาณ 1,200 ตารางเมตรต่อกรัมของถ่านกัมมันต์ แต่ถ่านกัมมันต์เกรดการค้ามีส่วนของรูพรุนขนาดเล็กมากกว่า (~87 เปอร์เซ็นต์) และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กกว่า (1.83 นาโนเมตร)

ตัวอย่างลักษณะพื้นผิวของถ่านหินและถ่านกัมมันต์จากภาพถ่าย SEM แสดงในรูปที่ 6

จะเห็นว่าเมื่อผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมีด้วย KOH แล้วถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จะเกิดรูพรุนขึ้นมาก โดยเห็นได้ชัดเจนทั้งปริมาณและขนาดของรูพรุนที่เพิ่มขึ้นมาก เมื่อสภาวะของอุณหภูมิ เวลาและอัตราส่วนของสารกระตุ้นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์ที่ได้อภิปรายมาแล้ว

กลไกการกระตุ้นด้วย KOH

ผลของการกระตุ้นวัตถุดิบด้วย KOH เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงที่ผ่านมามีรายงานไว้โดย Marsh and Yan (1984) ต่อมาได้มีผู้วิจัยได้รายงานว่าสามารถเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงมากถึงประมาณ 3,000 ตารางเมตรต่อกรัม โดยใช้ KOH (Ottawa *et al.*, 1993; Lozano - Castello *et al.*, 2001) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงกว่าการกระตุ้นด้วยสารเคมีชนิดอื่น โดย Ottawa *et al.* (1993) และ Hsu and Teng (2000) ได้เสนอกลไกการกระตุ้นด้วย KOH ไว้ว่า เนื่องจาก KOH เป็นเบสแก่จึงมีความสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับอะตอมของคาร์บอนได้มากและอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดรูพรุนขึ้น ส่งผลให้การเกิดทาร์ (Tar) หรือน้ำมันดิน จากการสลายตัว

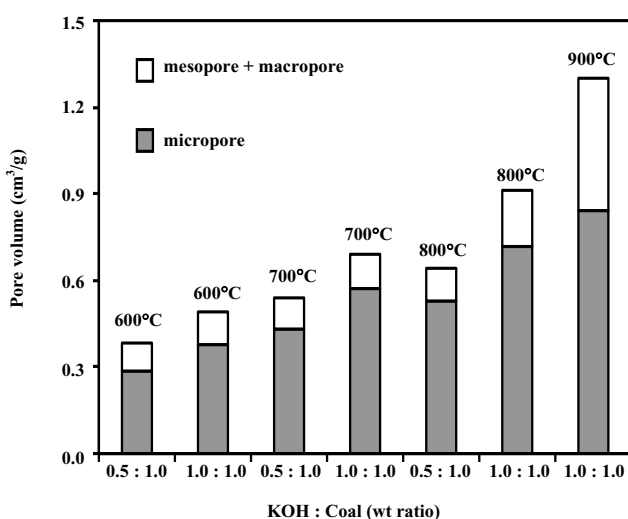


Figure 5. Effect of chemical-precursor ratio on pore volume of activated carbon (activation time: 60 min, particle size: 20 × 30 mesh)

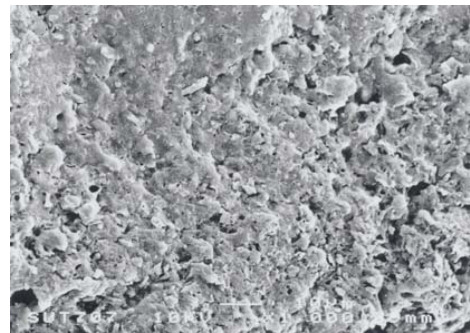
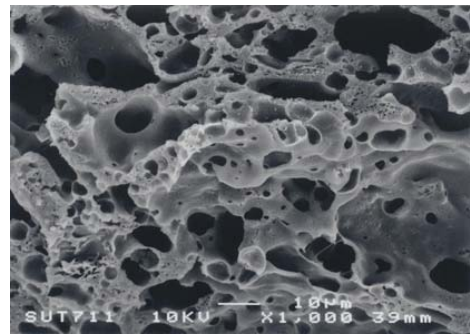
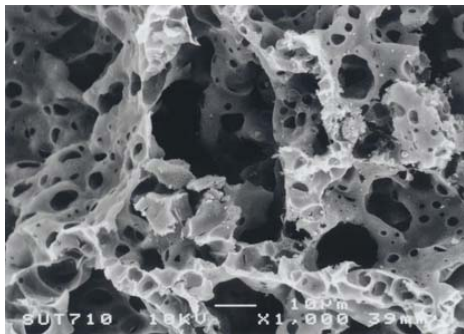
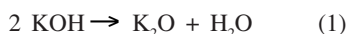
**Lignite coal****600°C / 60 min / 0.5:1.0****600°C / 60 min / 1.0:1.0****600°C / 120 min / 1.0:1.0****800°C / 60 min / 1.0:1.0****800°C / 120 min / 1.0:1.0**

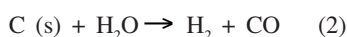
Figure 6. SEM micrographs of lignite coal and the prepared activated carbons using KOH as an activating agent under different activation condition

ของโครงสร้างด้วยกระบวนการทางความร้อนมี
น้อยลงปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

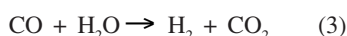
1. การเกิด K_2O โดยปฏิกิริยา dehydration ของ
KOH ดังนี้



2. การเกิด water-gas reaction ระหว่างไอน้ำ
และคาร์บอน ดังนี้



CO ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับไอน้ำ
ต่อไปดังนี้



การเกิดปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 ทำให้เกิดรูพรุน
ขึ้นอย่างรวดเร็วและได้มากเนื่องจากอะตอมของ
คาร์บอนถูกทำปฏิกิริยาได้โดยตรงกับสารเคมีที่มีอยู่
นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 700 องศาเซลเซียส
จะเกิดโลหะโพแทสเซียม (K) ขึ้นจากปฏิกิริยา
รีดักชันของ K_2O ด้วย H_2 หรือ C ดังสมการ



และ $\text{K}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{K} + \text{CO} \quad (5)$

โลหะ K ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงสามารถ
เคลื่อนที่เข้าไปแทรกอยู่ในระหว่างชั้นของโครงสร้าง
คาร์บอนทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นโครงสร้างมีความกว้าง
มากขึ้นและสร้างเป็นรูพรุนขึ้นได้อีกทางหนึ่ง

บทสรุป

จากผลการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมถ่านกัมมันต์
ที่มีคุณภาพสูงจากถ่านหินลิกไนต์ (แหล่งแม่เมาะ)
ได้โดยวิธีกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ถ่าน
กัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวภายในและปริมาตรรูพรุนสูง
มากเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เกรดการค้าที่เตรียม
จากกะลามะพร้าวซึ่งกระตุ้นด้วยไอน้ำโดยเฉพาะ
อย่างยิ่งเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจาก
ลิกไนต์โดยวิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊ส
คาร์บอนไดออกไซด์ ผลการทดลองที่ได้พอสรุป
ได้ดังนี้

- ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีปริมาณเถ้า
ลดลงมาก โดยมีค่าอยู่ในช่วง 2 - 5

เปอร์เซ็นต์ เทียบกับถ่านหินดิบซึ่งมี
เถ้าสูงถึง 23 เปอร์เซ็นต์

- การใช้อุณหภูมิการกระตุ้นที่สูงขึ้น
(600 - 900 องศาเซลเซียส) ทำให้
ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปตลอดจน
ค่าการดูดซับไอโอดีน พื้นที่ผิว
จำเพาะและปริมาตรของรูพรุนทุกช่วง
ขนาดมีค่ามากขึ้น ในขณะที่เวลาการ
กระตุ้นที่นานขึ้นทำให้อัตราส่วนน้ำหนักร
ที่หายไปเพิ่มขึ้น (ร้อยละผลผลิตลดลง)
แต่สมบัติอื่น ๆ มีการเปลี่ยนแปลงไม่
มากนัก
 - การใช้อัตราส่วนสารเคมีต่อวัตถุดิบที่
เพิ่มขึ้นทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่
ผิวและปริมาตรรูพรุนเพิ่มมากขึ้น
เช่นเดียวกับผลของการเพิ่มอุณหภูมิ
การกระตุ้น
 - สำหรับความสามารถในการดูดซับ
เมื่อแสดงในรูปของกราฟไอโซเทอม
พบว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้เป็นแบบ
Type I ซึ่งแสดงว่ารูพรุนส่วนใหญ่
ที่เกิดขึ้นเป็นแบบรูพรุนขนาดเล็ก
(น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) โดยสัดส่วน
ของปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีค่าอยู่
ในช่วง 65 - 83 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นกับ
สภาวะการเตรียม
 - สภาวะการเตรียมที่ให้พื้นที่ผิวสูงสุด
2,236 ตารางเมตรต่อกรัม ได้แก่
ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เวลา
60 นาที และอัตราส่วน KOH ต่อ
ถ่านหินเท่ากับ 1.0 : 1.0 โดยน้ำหนัก
โดยมีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 1.30
ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาด
รูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.33 นาโนเมตร
- งานวิจัยที่ควรศึกษาเพิ่มเติมต่อไปอาจ
เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์โดยใช้สาร
เคมีชนิดอื่นหรือใช้วิธีกระตุ้นทางกายภาพและทาง
เคมีคู่กันไปหรืออาจศึกษาการใช้อุณหภูมิกระตุ้น

ที่สูงขึ้นเพื่อหาทางเพิ่มปริมาตรรูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งจะช่วยให้สามารถผลิตถ่านกัมมันต์ที่สามารถนำไปทดสอบการดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของสี เป็นต้น เป็นการใช้ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์ในกระบวนการแยกสารเพื่อการดูดซับโมเลกุลที่มีขนาดต่าง ๆ ได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้สนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2543 - 2544 (รหัสโครงการ SUT7-706-43-24-36)

เอกสารอ้างอิง

ชัยยศ ตั้งสติษฐ์กุลชัย. (2542). รายงานการวิจัยเรื่อง การผลิตถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์. ทุนอุดหนุนการวิจัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2542. 66 หน้า.

Ahmadpour, A., and Do, D.D. (1996). The preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34(4):471-479.

Aktas, Z., Karacan, F., and Olcay, A. (1998). Centrifugal float-sink separation of fine Turkish coals in dense media. *Fuel Processing Technology*, 55:235-250.

Department of Mineral Fuels, Thailand: Ministry of Energy. (2005). Coal Activities in Thailand. Available from: www.dmf.go.th/download/annual.report/annual2004.pdf. Accessed date: Sept 20, 2005.

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

Hsu, C.Y., and Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64:155-166.

Lolja, S.M. (1999). A model for alkaline removal of sulfur from a low-rank coal. *Fuel Processing Technology*, 60:185-194.

Lozano - Castello, D., Lillo Rodenas, M.A., Cazorla Amoros, D., and Linares - Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, 39:74-749.

Marsh, H., and Yan, D.S. (1984). Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*, 22:603-611.

Molina - Sabio, M., Rodriguez Reinoso, F., Caturla, F., and Selles, M. (1996). Development of porosity in combined phosphoric acid carbon dioxide activation. *Carbon*, 34(4):457-462.

Otawa, T., Tanibata, R., and Itoh, M. (1993). Production and adsorption characteristics of maxsorb: high-surface-area active carbon. *Gas Separation and Purification*, 7(4):241-245.

Raveendran, K., and Ganesh, A. (1998). Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*, 77(7):769-781.

Rivera-Utrilla, J., Lopez-Ramon, M., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F.J., and Moreno-Castilla, C. (1996). Demineralization of a bituminous coal by froth flotation before obtaining activated carbons. *Carbon*, 34(7):917-921.

Sun, J., Hippo, E.J., March, H., O'Brien, W.S., and Crelling, J.C. (1997). Activated carbon produced from an Illinois basin coal. *Carbon*, 35(3):341-352.

Teng, H., Ho, J.A., and Hsu, Y.E. (1997). Preparation of activated carbon from bituminous coals with CO₂ activation: Influence of coal oxidation. *Carbon*, 35(2):275-283.

The Customs Department, Thailand: Ministry of Finance. (2005). Import/Export Statistics. Available from: www.customs.go.th/Statistic/StatisticIndex.jsp. Accessed date: Sept 20, 2005.

Walker, P.L. (1996). Production of activated carbon: use CO₂ versus H₂O as activating agent. *Carbon*, 34(10):1,297-1,299.