

การเตรียมถ่านกัมมันต์จากของเสียประเภทโฟมพอลิยูรีเทนโดยการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนต สำหรับการดูดซับสีย้อม

Preparation of polyurethane foam based-activated carbons by K_2CO_3 chemical activation for dye adsorption

ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม^{1*} อัจฉรา บุญมาหล้า¹ และ อรวรรณ ชัยสิทธิ์¹

Srisuda Nithettham^{1*}, Atchara Boonmala¹ and Orawan Chaiyasit¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมถ่านกัมมันต์จากของเสียประเภทโฟมพอลิยูรีเทนโดยการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนต สำหรับการดูดซับสีย้อม วิเคราะห์ปริมาณความชื้น สารระเหย เถ้า และคาร์บอนคงตัว ในวัตถุดิบโฟมพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์โดยประมาณ (proximate analysis) และศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทนในสารกระตุ้นโพแทสเซียมคาร์บอเนตด้วยเทคนิค TGA และศึกษาสภาวะการกระตุ้นที่อัตราส่วนระหว่างสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบ (impregnation ratio) เท่ากับ 1.0, 1.5 และ 2.0 อุณหภูมิในการกระตุ้นในช่วง 700-1,000 องศาเซลเซียส วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) และถ่ายภาพโครงสร้างรูพรุนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด นอกจากนั้น ทดสอบการดูดซับสีย้อมและศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมและอันดับสองเทียม ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า สภาวะการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยอัตราส่วน 1.0 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ให้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1,089 ตารางเมตรต่อกรัม และความสามารถในการดูดซับสีย้อมเป็น 500 มิลลิกรัมต่อกรัม นอกจากนั้น พบว่าแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเทียมสามารถใช้อธิบายจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมด้วยถ่านกัมมันต์จากโฟมพอลิยูรีเทนได้ดีกว่าโดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.99

คำสำคัญ : ถ่านกัมมันต์ โฟมพอลิยูรีเทน การกระตุ้นทางเคมี โพแทสเซียมคาร์บอเนต การดูดซับสีย้อม

Abstract

Polyurethane based - activated carbons were prepared by the chemical activation using K_2CO_3 as chemical agent for dye adsorption. Proximate analysis was conducted to determine the amount of moisture, volatile matter, ash and fixed carbon in raw material. The thermal behavior of K_2CO_3 impregnated polyurethane foam was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The impregnation ratios of K_2CO_3 activation were at 1.0, 1.5 and 2.0 and activation temperature in the range of 700-1,000 °C were employed for preparing the adsorbents. The polyurethane foam based-activated carbons were then characterized by the N_2 adsorption-desorption and the scanning electron microscope (SEM).

¹ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20131

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, 20131

* Corresponding author. E-mail: srisudas@eng.buu.ac.th

The adsorption capacities were also investigated. Moreover, the adsorption kinetic was studied by using pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. The results showed that the preparing condition using impregnation ratio of 1.0 and activation temperature of 800 °C yielded the activated carbon with the highest surface area of 1,089 m²/g and the dye adsorption capacities of 500 mg/g. In adsorption kinetic, it was observed that the experimental data were well explained by the pseudo-second order model with R² of 0.99.

Keywords : activated carbon, polyurethane foam, chemical activation, K₂CO₃, dye adsorption

บทนำ

ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนสูง จึงมีความสามารถในการดูดซับสูงและเป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างแพร่หลาย ปัจจุบันปริมาณการผลิตถ่านกัมมันต์ในประเทศไทยยังไม่เพียงพอต่อความต้องการใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เนื่องจากการขยายตัวทางเศรษฐกิจ จึงจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ จากข้อมูลกรมศุลกากรปี 2553 ประเทศไทยนำเข้าถ่านกัมมันต์เป็นมูลค่าถึง 137 ล้านบาท โดยทั่วไปแล้วถ่านกัมมันต์ทางการค้าจะผลิตจากถ่านหินประเภทต่างๆ ซึ่งจะทำให้มีต้นทุนการผลิตสูง ดังนั้น การผลิตถ่านกัมมันต์ในประเทศจึงหันมาให้ความสนใจกับวัตถุดิบที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งต่างๆ เช่น วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น กะลามะพร้าว (Hu and Srinivasan, 1999; Azevedo *et al.*, 2007) เปลือกทุเรียน (Chandra *et al.*, 2009) เปลือกปาล์ม (Adinata *et al.*, 2007) และขี้ข้าวโพด (Tseng and Tseng, 2005) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม วัสดุเหลือทิ้งจำพวกพอลิเมอร์และยางก็สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมถ่านกัมมันต์เช่นเดียวกัน (Ariyadejwanich *et al.*, 2003) เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) ที่ค่อนข้างสูงสามารถใช้เตรียมถ่านกัมมันต์ได้ โดยทั่วไปกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ ประกอบด้วย 2 กระบวนการหลัก คือ การคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) และการกระตุ้น

ทางกายภาพ (physical activation) หรือการกระตุ้นทางเคมี (chemical activation) โดยการกระตุ้นทางกายภาพนั้น เริ่มจากการนำวัตถุดิบมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน คือ การเผาที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส) ในภาวะที่มีออกซิเจนต่ำ หรือเผาภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซเฉื่อยอื่นๆ แล้วจึงผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำ สำหรับการกระตุ้นทางเคมีนั้น เริ่มจากการแช่วัตถุดิบในสารเคมีที่เป็นสารกระตุ้น (activating agent) จากนั้นจึงนำมาคาร์บอนไนซ์ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือก๊าซอื่นๆ หรือสามารถเรียกได้ว่าเป็นกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่รวมขั้นตอนของการกระตุ้นและคาร์บอนไนเซชันเข้าด้วยกัน ซึ่งสามารถใช้อุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันที่ต่ำลงกว่าวิธีการกระตุ้นทางกายภาพได้ โดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิประมาณ 500-900 องศาเซลเซียส หรือไม่เกิน 1,000 องศาเซลเซียส นับว่าเป็นข้อดีของวิธีการใช้สารเคมีในกระบวนการกระตุ้น

สำหรับในงานวิจัยนี้ เป็นการใช้เศษโฟมพอลิยูรีเทนที่เป็นของเสียจากกระบวนการผลิตรองเท้าให้เกิดประโยชน์และเพิ่มมูลค่าโดยนำมาเป็นวัตถุดิบในการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K₂CO₃) โดยศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากการใช้อัตราส่วนการกระตุ้นและอุณหภูมิการกระตุ้นต่างๆ กัน จากนั้น

ทดสอบการดูดซับสีย้อมและศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม (pseudo first order kinetics model) และอันดับสองเทียม (pseudo second order kinetics model)

วิธีการศึกษา

วัสดุและอุปกรณ์

วัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ ได้แก่ เศษโฟมพอลิยูรีเทนจากกระบวนการทำพื้นรองเท้า ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท บดินทร์ฟุตแวร์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด สารเคมีที่ใช้ในกระบวนการกระตุ้นทางเคมี ได้แก่ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และใช้ก๊าซไนโตรเจน (N_2) เกรดอุตสาหกรรม ความบริสุทธิ์ 99.95% เป็นก๊าซเฉื่อยในการคาร์บอนไนเซชัน

การวิเคราะห์คุณสมบัติของวัตถุดิบ

เศษโฟมพอลิยูรีเทนที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติโดยประมาณ ได้แก่ ร้อยละของความชื้น (moisture) ร้อยละของสารระเหยได้ (volatile matter) ร้อยละของเถ้า (ash) และร้อยละของคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) โดยวิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐาน ASTM E871-82 และวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทน และโฟมพอลิยูรีเทนที่แช่ในสารกระตุ้นด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์เช่นเดียวกันกับสภาวะที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์

การเตรียมถ่านกัมมันต์

เตรียมวัตถุดิบสำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยการตัดโฟมพอลิยูรีเทนให้เป็นชิ้นเล็กๆ แล้วทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นผสมโฟมพอลิยูรีเทนกับโพแทสเซียมคาร์บอเนต โดยใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่างโพแทสเซียมคาร์บอเนตกับโฟมพอลิยูรีเทน (impregnation ratio) เท่ากับ 1.0, 1.5 และ 2.0 แล้วนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองสารละลายออกแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 150 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา ได้แก่ 700, 800, 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมิดังกล่าวไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างออกจากเตา แล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ในโถสุญญากาศเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

การวิเคราะห์ถ่านกัมมันต์

วิเคราะห์สมบัติเชิงกายภาพของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากโฟมพอลิยูรีเทน ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption isotherm) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว Quantachrome (Autosorb-1) ก่อนการวิเคราะห์ต้องให้ความร้อนแก่ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อเป็นการไล่ก๊าซที่ดูดซับอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์และ

กำจัดสารปนเปื้อนต่างๆ ออกก่อน และศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) ของพื้นผิวรูพรุนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ซึ่งต้องเคลือบผิวตัวอย่างด้วยทองในเครื่องเคลือบสุญญากาศก่อนเพื่อให้ตัวอย่างถ่านกัมมันต์มีสภาพการนำไฟฟ้า

การศึกษาสมมูลการดูดซับและศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับสี่ย้อม

ศึกษาสมมูลการดูดซับสี่ย้อมชนิดรีแอคทีฟเรด 195 (Reactive Red 195) ด้วยแบบจำลองแลงเมียร์ (Langmuir model) และแบบจำลองฟรุนดลิช (Frundlich model) ดังแสดงในสมการ (1) และ (2)

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม, mg/g), Q_0 คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุดของสารดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม, mg/g), K_L คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองแลงเมียร์, C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร, mg/L), K_F คือ ค่าคงที่ของแบบจำลอง ฟรุนดลิช และ n คือ แฟคเตอร์ที่แสดงถึงภาวะวิวิธพันธุ์ (heterogeneity) ของพื้นผิวของตัวดูดซับ บ่งบอกถึงความเข้ากันได้ระหว่างสารดูดซับและตัวถูกดูดซับ และศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับสี่ย้อมด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order kinetic model) และแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเทียม (pseudo-second order kinetic model) แสดงดังสมการที่ (3) และ (4)

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (4)$$

เมื่อ q_t คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลา t ใดๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม, mg/g), k_1 คือ ค่าคงที่การดูดซับอันดับหนึ่ง (ต่อนาที, 1/t) และ k_2 คือ ค่าคงที่การดูดซับอันดับสอง (กรัมต่อมิลลิกรัม นาที, g/mg.min) และใช้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient, R^2) จากการพล็อตกราฟในการพิจารณาความเหมาะสมในการฟิตข้อมูลของแบบจำลอง

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของวัตถุดิบ

การวิเคราะห์คุณสมบัติโดยประมาณ (proximate analysis) ของโฟมพอลิยูรีเทนที่นำมาเตรียมถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยนี้พบว่า มีความชื้นร้อยละ 1.3 สารระเหยได้ร้อยละ 93.3 คาร์บอนคงตัวร้อยละ 4.9 และเถ้าร้อยละ 0.5 จะเห็นว่ามีปริมาณเถ้าที่ต่ำที่สุดซึ่งแสดงถึงคุณสมบัติที่ดีของวัตถุดิบที่นำมาเตรียมถ่านกัมมันต์ (Hayashi *et al.*, 2005) แต่อย่างไรก็ตาม โฟมพอลิยูรีเทนมีปริมาณสารระเหยได้ค่อนข้างสูงและคาร์บอนคงตัวต่ำ ปริมาณทั้งสองประเภทนี้มีผลโดยตรงต่อร้อยละผลได้ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ คือจะทำให้ร้อยละผลได้มีค่าต่ำ กล่าวคือ จะต้องใช้วัตถุดิบปริมาณมากในการเตรียมถ่านกัมมันต์ให้ได้ปริมาณเพียงพอสำหรับใช้งาน

การวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของวัตถุดิบซึ่งได้แก่ โฟมพอลิยูรีเทน และ

โฟมพอลิยูรีเทนที่แช่สารกระตุ้นแล้ว ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis หรือ TGA จะแสดงผลในรูปของการสูญเสียน้ำหนัก (weight loss) ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ซึ่งเรียกว่า กราฟ TG (thermogravimetry) และ dTG (derivative thermogravimetry) ซึ่งแสดงดัง (Figure 1) เมื่อพิจารณา (Figure 1a) พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่ยังไม่แช่สารกระตุ้นมีการสูญเสียน้ำหนักที่เห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิ 250-500 องศาเซลเซียส และตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส น้ำหนักของโฟมพอลิยูรีเทนเริ่มคงที่ และเมื่อมีการแช่สารกระตุ้นโฟมพอลิยูรีเทนคาร์บอนแล้ว ลักษณะของการสูญเสียน้ำหนักจะเปลี่ยนแปลงได้อย่างเห็นได้ชัด ดังที่แสดงดัง (Figure 1 b) โดยมีช่วงของการสูญเสียน้ำหนัก 2 ช่วงใหญ่ๆ ได้แก่ ช่วงอุณหภูมิ 180-350 องศาเซลเซียส

และช่วงอุณหภูมิ 350-440 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นได้ว่าโฟมพอลิยูรีเทนคาร์บอนทำให้พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทนเปลี่ยนไป โดยโฟมพอลิยูรีเทนคาร์บอนจะทำให้โครงสร้างของโฟมพอลิยูรีเทนส่วนที่เป็นโครงสร้างอ่อน (soft segment) สลายตัว ออกมาจากโครงสร้างในช่วงอุณหภูมิแรกของการสลายตัว และช่วงอุณหภูมิที่สองจะเป็นการสลายตัวของโครงสร้างส่วนที่เป็นโครงสร้างแข็ง (rigid segment) (Chuang *et al.*, 2004) โดยที่การสลายตัวของโฟมพอลิยูรีเทนเมื่อมีการแช่สารกระตุ้นจะเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่ไม่มีการแช่สารกระตุ้น ซึ่งหมายความว่า ในการคาร์บอนไนเซชันของกระบวนการกระตุ้นทางเคมี สามารถใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าการคาร์บอนไนเซชันของกระบวนการกระตุ้นทางกายภาพได้

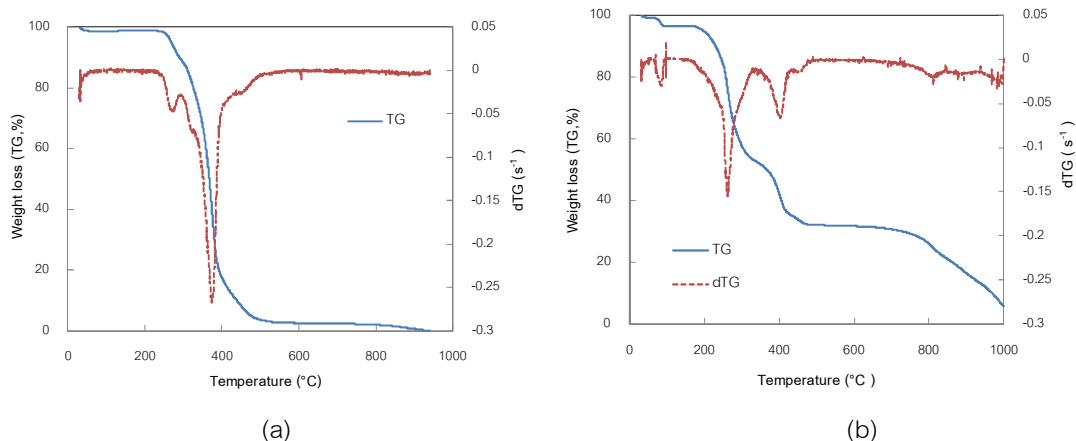


Figure 1 TG and dTG curves of (a) polyurethane foam and (b) K_2CO_3 impregnated-polyurethane foam at the activation ratio of 1.0.

ผลได้ (yield) ของถ่านกัมมันต์

ผลได้ของถ่านกัมมันต์คำนวณจากน้ำหนักสุดท้ายของถ่านกัมมันต์เทียบกับน้ำหนักของวัตถุดิบเริ่มต้น ซึ่งแสดงใน (Figure 2) จะเห็นได้ว่าผลได้ของ

ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากโฟมพอลิยูรีเทนมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 9.0-18.5 เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณคาร์บอนคงตัวในวัตถุดิบเริ่มต้นที่วิเคราะห์ได้จากคุณสมบัติโดยประมาณ พบว่าค่าผลได้ของถ่านกัมมันต์มีค่าสูงกว่า

ปริมาณของคาร์บอนคงตัวในวัตถุดิบซึ่งมีค่าเพียงร้อยละ 4.9 ทั้งนี้ในการกระตุ้นและคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิสูงนั้น วัสดุต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบในวัตถุดิบที่ไม่ใช่คาร์บอน ได้แก่ ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน จะหลุดออกจากวัตถุดิบในรูปของน้ำและก๊าซต่างๆ โดยสารเคมีที่ใช้กระตุ้นนั้นจะทำหน้าที่เป็น dehydrating agent ซึ่งจะเพิ่มอัตราการดึงน้ำออกจากวัตถุดิบและลดการสลายตัวของคาร์บอนในรูปของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ (Hayashi *et al.*, 2005) โดยสุดท้ายแล้วจะเหลือโครงร่างตาข่ายของคาร์บอน

ในผลิตภัณฑ์สุดท้ายซึ่งมีผลได้สูงกว่าปริมาณคาร์บอนคงตัวในวัตถุดิบเริ่มต้น นอกจากนี้ ค่าผลได้ของถ่านกัมมันต์มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิการกระตุ้นและอัตราส่วนการกระตุ้นสูงขึ้น ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับงานวิจัยอื่นๆ (Lua and Guo, 2000; Prahas *et al.*, 2008; Chandra *et al.*, 2009) การใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการกระตุ้นหรือใช้สารกระตุ้นในปริมาณมากทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรงในระหว่างการกระตุ้นและทำให้โครงสร้างส่วนที่เป็นคาร์บอนสลายตัวได้ (Hayashi *et al.*, 2005)

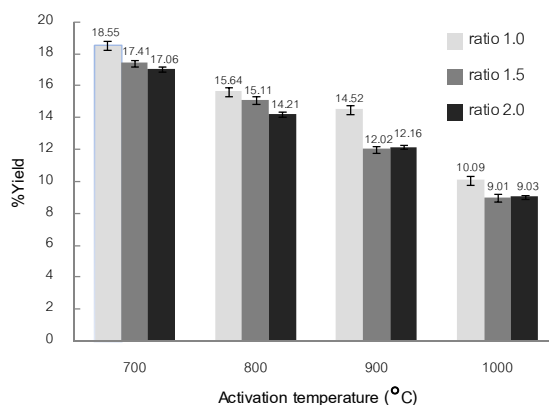


Figure 2 Yield of polyurethane foam based-activated carbon at the different activation ratio and activation temperature.

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของถ่านกัมมันต์

Table 1 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่อัตราส่วนการกระตุ้น 1.0, 1.5 และ 2.0 และอุณหภูมิในการกระตุ้น 700, 800, 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราส่วนการกระตุ้นไม่แสดงอิทธิพลที่ชัดเจนต่อพื้นที่ผิวจำเพาะที่อุณหภูมิการกระตุ้นเดียวกัน ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์มีค่าใกล้เคียงกันทั้งสามอัตราส่วน

การกระตุ้น แสดงให้เห็นว่าปริมาณของสารกระตุ้นไม่ได้เป็นปัจจัยหลักที่กำหนดดกลไกหรือจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างถ่านกับสารเคมีที่ใช้เป็นสารกระตุ้น แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นจะเป็นตัวเร่งให้ปฏิกิริยาระหว่างถ่านกับสารเคมีเกิดได้ดียิ่งขึ้น (Lim *et al.*, 2010) จากผลการวิเคราะห์พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นจาก 700 องศาเซลเซียส เป็น 800 องศาเซลเซียส จะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเกือบเท่าตัว แต่อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิในการกระตุ้นที่สูงขึ้น คือ

900 และ 1,000 องศาเซลเซียส กลับทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวลดน้อยลงอย่างเห็นได้ชัด การที่ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวน้อยลงอาจจะเนื่องมาจากโฟมพอลิยูรีเทนเป็นวัสดุที่มีปริมาณคาร์บอนคงตัวค่อนข้างต่ำ การกระตุ้นด้วยสารเคมีที่อุณหภูมิสูงๆ อาจจะมีผลโดยตรงในการทำลายโครงสร้างของคาร์บอน จึงทำให้ถ่านกัมมันต์

เสียโครงสร้างรูปพูนไป (Hu and Srinivasan, 1999) โดยถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดเท่ากับ 1,089 ตารางเมตรต่อกรัม เตรียมได้จากการใช้อัตราส่วนการกระตุ้นที่ 1.0 และคาร์บอนไนท์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

Table 1 Specific surface area of polyurethane foam based-activated carbon at the different activation ratio and activation temperature.

activation ratio	activation temperature (°C)	specific surface area (m ² /g)
1.0	700	568.7
1.5	700	540.7
2.0	700	560.9
1.0	800	1089.5
1.5	800	1023.6
2.0	800	919.2
1.0	900	803.7
1.5	900	750.9
2.0	900	879.3
1.0	1000	414.1
1.5	1000	148.4
2.0	1000	470.2

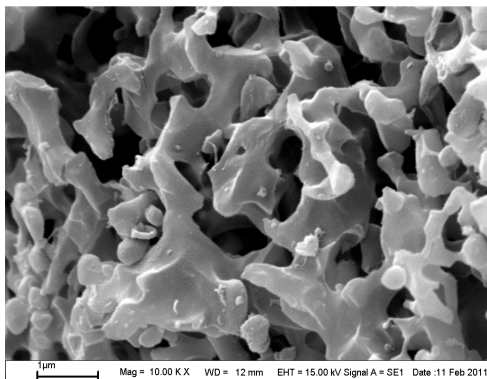
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

(Figure 3 a) แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากโพลียูรีเทนโฟมโดยการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่อัตราส่วนการกระตุ้นเท่ากับ

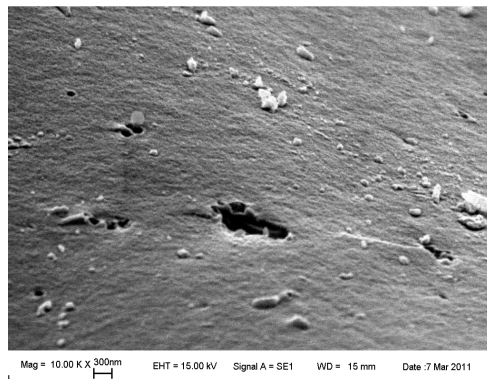
1.0 และอุณหภูมิในการกระตุ้น 800 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบกับ (Figure 3 b) ซึ่งเป็นถ่านที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้น จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นรูพูน เมื่อเปรียบเทียบกับภาพถ่ายของถ่านที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้นซึ่งมีลักษณะเป็นพื้นผิวคาร์บอนเรียบ ไม่มีรูพูน โดยที่รูพูนของถ่านกัมมันต์ใน

(Figure 3 a) นั้น ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ กระจายอยู่ทั่วบริเวณผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งรูพรุนเหล่านี้เกิดจากการที่สารกระตุ้นทำปฏิกิริยา

กับผนังรูพรุนที่เป็นคาร์บอน ทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นและทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น



(a)



(b)

Figure 3 Scanning electron microscope (SEM) images of (a) activated carbon prepared by using the activation ratio of 1.0 and activation temperature of 800 °C and (b) carbonized carbon at carbonization temperature of 800 °C (no activation).

สมมูลการดูดซับสีย้อมของถ่านกัมมันต์

ใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดมาทดสอบการดูดซับสีย้อม Reactive Red 195 พบว่าการดูดซับเข้าสู่สมมูลที่เวลา 3 ชั่วโมง และศึกษาสมมูลการดูดซับสีย้อมด้วยแบบจำลองแลงเมียร์และฟรุนดลิช ซึ่งพารามิเตอร์ต่างๆ ของแบบจำลอง รวมถึงค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) จากการฟิตข้อมูลด้วยแบบจำลองทั้งสอง แสดงใน Table 2 เมื่อเปรียบเทียบค่า

R^2 พบว่า แบบจำลองแลงเมียร์ ($R^2 = 0.935$) สามารถใช้อธิบายข้อมูลการทดลองของการดูดซับสีย้อมได้ดีกว่าแบบจำลองฟรุนดลิช ($R^2 = 0.891$) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับสีย้อมมีลักษณะการดูดซับแบบชั้นเดียวตามสมมติฐานของแบบจำลองแลงเมียร์ และสำหรับการดูดซับสีย้อม Reactive Red 195 ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้นี้ มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด (Q_0) เท่ากับ 500 มิลลิกรัมต่อกรัม

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm for the adsorption of Reactive Red 195.

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
K_L	Q_0	R^2	K_F	n	R^2
0.002	500.0	0.935	0.402	1.297	0.891

จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมของถ่านกัมมันต์

การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับนั้น ใช้แบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม และอันดับสองเทียม ซึ่งเป็นแบบจำลองทางจลนศาสตร์ที่มีการใช้ศึกษากันอย่างกว้างขวางสำหรับสารดูดซับที่เป็นถ่านกัมมันต์ พารามิเตอร์ต่างๆ ของแบบจำลองรวมถึงค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) จากการฟิตข้อมูลด้วยแบบจำลองทั้งสอง แสดงใน Table 3 จากค่า R^2 จะเห็นได้ว่า แบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม ($R^2 = 0.993$) สามารถใช้อธิบายจลนศาสตร์ของข้อมูลการดูดซับสีย้อม Reactive Red 195 ด้วยถ่านกัมมันต์จากโฟมพอลิยูรีเทนได้ดีกว่าแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับอันดับหนึ่งเทียม ($R^2 = 0.767$) ซึ่งผลเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับงานวิจัยอื่นๆ ที่แสดงให้เห็นว่า จลนศาสตร์การดูดซับสีย้อมด้วย

ถ่านกัมมันต์สามารถอธิบายด้วยแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียม (Vargas *et al.*, 2011; Song *et al.*, 2013;) และการพล็อตสมการของแบบจำลองทั้งสองเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลองแสดงดัง (Figure 4) ซึ่งสังเกตเห็นได้ว่าถ่านกัมมันต์ดูดซับสีย้อม Reactive Red 195 ได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรก และเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 50 นาที Song *et al.* (2013) กล่าวว่าจลนศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมบ่งบอกว่า อัตราการดูดซับสีย้อมบนถ่านกัมมันต์นั้นขึ้นอยู่กับจำนวนตำแหน่งกัมมันต์ที่ว่างอยู่บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์มากกว่าจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม นอกจากนั้นกราฟจลนศาสตร์การดูดซับที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นโค้งในช่วงแรกและราบเรียบเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งให้เห็นว่าการดูดซับเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Song *et al.*, 2013)

Table 3 Parameters of pseudo first order and Pseudo second order model for the adsorption of Reactive Red 195.

pseudo-first order kinetic model				pseudo-second order kinetic model			
$q_{e,model}$	$q_{e,exp}$	k_1	R^2	$q_{e,model}$	$q_{e,exp}$	k_2	R^2
53.9	122.9	0.008	0.767	111.1	122.9	0.003	0.993

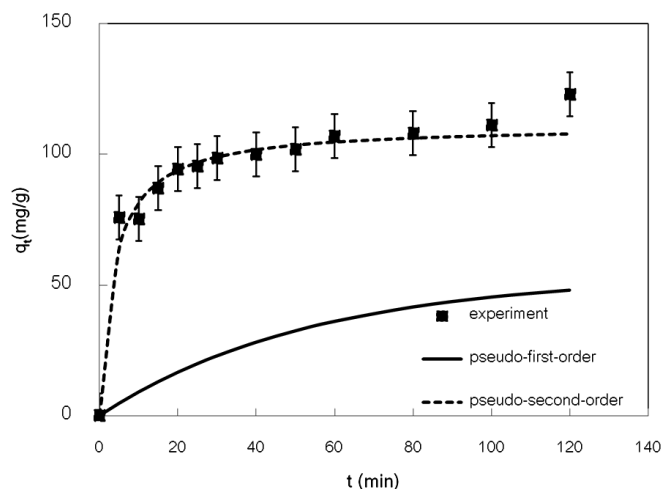


Figure 4 Pseudo first order and pseudo second order model for Reactive Red 195 adsorption compared with the experimental data.

สรุป

จากงานวิจัยนี้ โฟมพอลิยูรีเทนมีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุติดในการเตรียมถ่านกัมมันต์ ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนต ที่อัตราส่วนการกระตุ้นเท่ากับ 1.0 และอุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงถึง 1,089 ตารางเมตรต่อกรัม จากการศึกษาสมดุลการดูดซับสีย้อม Reactive Red 195 พบว่า การดูดซับสามารถอธิบายได้ดีด้วยแบบจำลองแลงเมียร์ และถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมสูงสุดที่ 500 มิลลิกรัมต่อกรัม นอกจากนั้นแบบจำลองจลนศาสตร์การดูดซับอันดับสองเทียมสามารถฟิตข้อมูลการดูดซับได้ดี ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การดูดซับขึ้นอยู่กับจำนวนตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวถ่านมากกว่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม และการดูดซับสีย้อมเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยและพัฒนาจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สัญญาเลขที่ 20/2552 คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ในการให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือวิจัย และขอขอบคุณบริษัท บดินทร์ฟุตแวร์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด และ บริษัท คาร์โบกาญจน์ จำกัด สำหรับการให้ความอนุเคราะห์วัสดุติดสำหรับการวิจัย นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ช่วยวิจัยและเก็บข้อมูล 4 ท่าน ได้แก่ คุณณลินภัทร์ วัฒนาศรีชัยกุล คุณธนวรรณ แก้วจันทร์ คุณหนึ่งฤทัย เองฉ้วน และคุณณัฐญา เพียนขาว

เอกสารอ้างอิง

- Adinata, D., W.M.A.W. Daud and M.K. Aroua. 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresour Technol* 98: 145-149.
- Ariyadejwanich, P., W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai and H. Tamon. 2003. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon* 41: 157-164.
- Azevedo, D.C.S., J.C.S. Araujo, M.B. Neto, A.E.B. Torres, E.F. Jaguaribe and C.L. Cavalcante. 2007. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Micropor Mesopor Mat* 100: 361-364.
- Chandra, T.C., M.M. Mirna, J. Sunarso, Y. Sudaryanto and S. Ismadji. 2009. Activated carbon from durian shell: Preparation and characterization. *J Taiwan Inst Chem E* 40: 457-462.
- Chuang, F.S., W.C. Tsen and Y.C. Shu. 2004. The effect of different siloxane chain-extenders on the thermal degradation and stability of segmented polyurethanes. *Polym Degrad Stab* 84: 69-77.
- Hayashi, J., N. Yomamotoa, T. Horikawa, K. Muroyama and V.G. Gomes. 2005. Preparation and characterization of high-specific-area activated carbons from K_2CO_3 -treated waste polyurethane. *J Colloid Interf Sci* 281: 437-443.
- Hu, Z. and M.P. Srinivasan. 1999. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Micropor Mesopor Mat* 27: 11-18.
- Lim, W.C., C. Srinivasakannan and N. Balasubramanian. 2010. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *J Anal Appl Pyrol* 88: 181-186.
- Lua, A.C., J. Guo. 2000. Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO_2 Activated for oil gaseous pollutant removal. *Carbon* 38: 1089-1097.
- Prahas, D., Y. Kartika, N. Indraswati and S. Ismadji. 2008. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem Eng J.* 140: 32-42.
- Song, X., Y. Zhang, C. Yan, W. Jiang and C. Chang. 2013. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. *J Colloid Interf Sci* 389: 213-219.
- Tseng, R.L. and S.K. Tseng. 2005. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *J Colloid Interf Sci* 287: 428-437.
- Vargas, A.M.M., A.L. Cazetta, M.H. Kunita, T.L. Silva and V.C. Almeida. 2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetics models. *Chem Eng J.* 168: 722-730.