



สำนักหอสมุด

อภิธาน์ทนาการ

รายงานการวิจัย

การผลิตถ่านกัมมันต์บริสุทธิ์จากถ่านหินลิกไนต์

Production of Pure-Activated Carbon from Lignite

สัตมฤทธิ ไม้พวง

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน..... 5.11.2011.....
เลขทะเบียน..... 15648439 ๘๑.....
เลขเรียกหนังสือ..... ๖ ๗๖.....

๖๖๖
๖๖๖
๖๖๖

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

งบประมาณรายได้ ประจำปี 2550

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัย การผลิตถ่านกัมมันต์บริสุทธิ์จากถ่านหินลิกไนต์ (Production of Pure-Activated Carbon from Lignite) ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร งบประมาณรายได้ ปี 2550 ตั้งแต่ เดือนพฤศจิกายน 2549 – พฤศจิกายน 2550 รวมระยะเวลา 1 ปี ซึ่งได้รับความร่วมมือจากบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ของมหาวิทยาลัยนเรศวร ในการให้บริการตรวจวิเคราะห์ การใช้เครื่องมือ การดำเนินการทางด้านธุรการเป็นอย่างดี ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง มา ณ โอกาสนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัวที่เป็นกำลังใจ และคอยช่วยเหลือในการทำวิจัย จนถึงที่สุด
โครงการ



บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้เป็นการศึกษาการผลิตถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์ โดยดูผลของอุณหภูมิ การคาร์บอนไนซ์ในช่วง 300 ถึง 700°C โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 500°C ถึงจุดที่ดี จากนั้นได้เลือกถ่านที่ 500°C มาทำการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกในอัตราส่วน 1:0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร (ถ่านต่อกรด ฟอสฟอริก) แล้วไพโรไลซิสที่ 600 ถึง 800°C ถ่านกัมมันต์ที่ได้ล้างด้วย 12 N HCl และ 22 N HF ถ่านและถ่านกัมมันต์ที่ได้นำมาศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพ พบว่าองค์ประกอบของ ลิกไนต์ประกอบด้วยคาร์บอนคงตัวร้อยละ 59.02 สารระเหยร้อยละ 30.98 และปริมาณเถ้าคือร้อยละ 10.15 ร้อยละผลผลิตของถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C ลดลงเมื่อ อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้นและคงที่ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 700°C ร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์ มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นและที่อุณหภูมิช่วง 600-700°C ร้อยละผลผลิตมีค่าคงที่ สำหรับความบริสุทธิ์ของถ่านกัมมันต์ที่ได้มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 99.58-99.89 ค่าการดูดซับไอโอดีน ของถ่านที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์สูงสุดที่ 300°C และลดลงไปจนถึงที่ 500°C จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึง ที่อุณหภูมิ 700°C แต่เมื่อทำการกระตุ้นพบว่าค่าการดูดซับไอโอดีนเพิ่มขึ้นมากจากถ่านลิกไนต์ที่ คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C แสดงถึงผลของกรดฟอสฟอริกและอุณหภูมิต่อการเกิดรูพรุนบนผิวลิกไนต์ ใน การศึกษาสมบัติพื้นผิวของถ่านคาร์บอนไนซ์และถ่านกัมมันต์ด้วย FTIR, SEM และ XRD พบว่า สเปกตรัม FTIR ของลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์มีพีกของ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ที่ 1603.08 cm^{-1} ซึ่งความเข้มจะลดลง เมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้นจาก 300 ไปเป็น 700°C แถบกว้างที่ $1032-1034 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{C}-\text{O})$] เกิดขึ้นหลังจากคาร์บอนไนซ์ที่ 300°C และลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์จาก 300 ไปเป็น 700°C แถบระหว่าง 1136.86 และ 1031.98 cm^{-1} พบได้ในทุกสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ ซึ่งแสดงถึงการมี สารประกอบฟอสฟอรัสกับออกซิเจน รูปภาพพื้นผิวที่ได้จาก SEM ของลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C มีขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอและมีรูพรุนเล็กน้อย แต่เมื่อกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกแล้วไพโรไลซิสที่ 800°C มีรูพรุนมากขึ้นและไม่เป็นระเบียบ ผลของ XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ 800°C สอดคล้องกับของแกรไฟต์

Abstract

This research studied the surface properties of lignite which was carbonized at 300-700 °C and activated lignite which was prepared from lignite carbonized at 500°C and activated by using phosphoric acid with a ratio 1:0.5 by weight per volume then pyrolyzed at 600-800°C and demineralized with 12 N HCl and 22 N HF. The percent yield of carbonized and activated lignite decrease with increase the temperature. The iodine number of activated lignite was increased when activated with H₂PO₄. The surface properties of carbonized and activated lignite were studied using FTIR, SEM and XRD. The FTIR spectra of carbonized lignite showed a shift to a lower wavenumber for the V(C=C) at 1603.08 cm⁻¹ when increasing the carbonized temperature from 300 to 700°C. The broad bands at 1032-1034 cm⁻¹ [V(C-O)] appeared after being carbonized at 300°C and decreased when increasing carbonized temperature from 300 to 700°C. The bands between 1136.86 and 1031.98 cm⁻¹ were observed in all spectra of activated lignite. These bands indicate the presence of phosphorous and oxygen compounds. The SEM images of the lignite when carbonized at 500°C has quite regular particles and little pores. With phosphoric acid activation at 800°C, activated lignite showed the creation of more pores and were quite irregular. The XRD pattern for activated lignite at 800°C corresponded to graphite.

สารบัญ

ปก	ก
ปกหลัง	ข
บทคัดย่อ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ซ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ณ
บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	1
1.3 ขอบเขตการวิจัย	1
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย	1
1.5 กรอบแนวคิดหรือทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	5
2.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือ	5
2.1.1 สารเคมี	5
2.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	5
2.2 การทดลอง	6
2.2.1 การเตรียมเป็นถ่านและถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์	6
2.2.1.1 การเตรียมถ่าน	6
2.2.1.2 การเตรียมถ่านกัมมันต์	6
2.3 การวิเคราะห์	6
2.3.1 ศึกษาปริมาณเถ้า (Ash content, A)	6
2.3.2 ศึกษาปริมาณสารระเหย (Volatile matter, VM)	7
2.3.3 ค่าคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon, FC)	7
2.3.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับไอโอดีน	7
2.3.5 การวิเคราะห์ด้วย FTIR	9
2.3.6 การศึกษาพื้นผิวด้วย SEM	9
2.3.7 การวิเคราะห์ด้วย XRD	9

บทที่ 3 ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์	10
3.1 ผลการวิจัย	10
3.1.1 องค์ประกอบทางเคมีโดยประมาณ	10
3.1.2 ร้อยละผลผลิตถ่านและถ่านกัมมันต์	10
3.1.3 ค่าการดูดซับไอโอดีน	12
3.1.4 สเปกตรัม FT-IR	13
3.1.5 ผลการศึกษาด้วย SEM	15
3.1.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD	15
บทที่ 4 สรุปและข้อเสนอแนะ	20
4.1 สรุป	20
บรรณานุกรม	22



สารบัญตาราง

ตาราง 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของถ่านลิกไนต์	10
ตาราง 3.2 ร้อยละผลผลิตถ่านหลังการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ของวัตถุดิบเริ่มต้น (ร้อยละน้ำหนักแห้ง)	10
ตาราง 3.3 ร้อยละผลผลิตถ่านกัมมันต์หลังกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกแล้ว คาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ร้อยละน้ำหนักแห้ง)	11
ตาราง 3.4 ค่าการดูดซับไอโอดีนของถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800°C	11



สารบัญภาพ

รูป 3.1 สเปกตรัม FTIR ของลิกไนต์และลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนต์ที่ 300 ถึง 700°C	13
รูป 3.2 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ที่ผ่านการไพโรไลซิสที่ 600-800°C	13
รูป 3.3 พื้นผิวถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 500°C	15
รูป 3.4 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:0.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ 500°C	15
รูป 3.5 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:0.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ 800°C	16
รูป 3.6 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ 500°C	16
รูป 3.7 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ 600°C	17
รูป 3.8 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ 600°C	17
รูป 3.9 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ 700°C	17
รูป 3.10 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:2.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ 700°C	18
รูป 3.11 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:2.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ 800°C	18
รูป 3.12 รูปแบบ XRD ของถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ที่ 800°C	18

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (List of Abbreviations)

A	Ash
cm ⁻¹	ต่อเซนติเมตร
cm ³ g ⁻¹	ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม
g	กรัม
M	โมลาร์
mg g ⁻¹	มิลลิกรัมต่อกรัม
mL	มิลลิลิตร
m ² g ⁻¹	ตารางเมตรต่อกรัม
N	นอร์มอล
nm	nanometre
°C	องศาเซลเซียส
%	ร้อยละ
% wt	ร้อยละ โดยน้ำหนัก
FTIR	Fourier Transform Infrared spectrophotometer
XRD	X-ray diffraction
SEM	Scanning electron microscope
VM	volatile matter



บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ถ่านหินลิกไนต์เป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลชนิดหนึ่ง มีปริมาณมากที่สุดในประเทศไทยอยู่ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง (Mouloud Benammi et al., 2002) ถ่านหินลิกไนต์ที่ขุดได้จะนำไปใช้เผาเป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตเป็นกระแสไฟฟ้าเป็นหลัก จากองค์ประกอบของลิกไนต์ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงนี้ น่าจะมีการปรับปรุงให้เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติในการดูดซับสูงขึ้น ด้วยกระบวนการกระตุ้นทางกายภาพหรือทางเคมี เพื่อให้มีมูลค่าสูงขึ้น แต่เนื่องจากถ่านหินลิกไนต์มีสารปนเปื้อนค่อนข้างสูง ทั้งสารอินทรีย์ที่ระเหยยาก สารที่มีความเป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อม เช่น สารประกอบกำมะถัน สารประกอบไนโตรเจน เป็นต้น ดังนั้นจึงน่าจะมีการศึกษาหาวิธีการที่จะปรับปรุงให้ถ่านลิกไนต์ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น โดยผ่านกระบวนการไพโรไลซิส การกระตุ้นให้เป็นถ่านกัมมันต์ และการทำให้ถ่านกัมมันต์มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งอาจมีการกำจัดสิ่งปนเปื้อนก่อนการไพโรไลซิส หรือก่อนการกระตุ้นเป็นถ่านกัมมันต์ หรือหลังจากที่ผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ออกมาแล้ว

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1 เพื่อศึกษาหาสภาพที่เหมาะสมในการผลิตถ่านกัมมันต์บริสุทธิ์จากถ่านหินลิกไนต์(แหล่งแม่เมาะ จังหวัดลำปาง)
- 2 เพื่อหาวิธีการทำให้ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์มีความบริสุทธิ์สูงอย่างน้อยร้อยละ 99

1.3 ขอบเขตการวิจัย :

- 1 ศึกษาหาสภาพการไพโรไลซิสของการผลิตถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์
- 2 ศึกษาการทำให้ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์ให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 3 วิเคราะห์องค์ประกอบทางกายภาพและทางเคมีของถ่านกัมมันต์บริสุทธิ์จากถ่านหินลิกไนต์ เช่น ความเป็นกรด-เบส ความรุ่มรอน พื้นที่ผิว และองค์ประกอบทางเคมี เช่น ปริมาณอินทรีย์คาร์บอน และธาตุหลัก

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1 ศึกษาหาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมเป็นถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์ เช่น อุณหภูมิการไพโรไลซิส(ในช่วง 500-900°C) , ปริมาณหรือความเข้มข้นของสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น(ใช้กรด H_3PO_4 ในอัตราส่วนถ่าน: H_3PO_4 เท่ากับ 1: 0.5-2.0 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) เป็นต้น
- 2 ศึกษาทดลองหาวิธีการทำให้ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์มีความบริสุทธิ์สูง ด้วยสารละลายชนิดต่างๆ

3 วิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของถ่านกัมมันต์เพื่อเลือกที่มีสมบัติที่ดีที่สุด เช่น ความสามารถในการดูดซับ อินทรีย์คาร์บอน เถ้า ธาตุหลัก (โดย TDS) ความรุกรุน (โดยวิธีการหาตัวเลข ไอ โอดีน) และวิเคราะห์คุณภาพด้วยเครื่อง FTIR, XRD, SEM

1.5 กรอบแนวคิดหรือทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลิกไนต์หรือถ่านหินสีน้ำตาลมีสมบัติไม่ค่อยแข็ง เปราะ แตกหักง่าย มีร้อยละความชื้น ก๊าซ และเขม่าควันมาก ลิกไนต์จะเป็นถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดและมีคุณภาพต่ำสุด มีคาร์บอนน้อยคือ ประมาณ 65 - 70 % จึงให้ความร้อนน้อยกว่าถ่านหินชนิดอื่นๆ เมื่อเผาไหม้วันและเถ้า ปัจจุบันนำมาใช้มากในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า ใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนถ่านไม้ในการต้มใบยาสูบ โรงงานกลั่นน้ำมัน (<http://www.environment.in.th/evdb/info/xml/mineral.xml>) ประเทศไทยมีแหล่งถ่านหินลิกไนต์รวมทั้งหมด 72 แหล่ง กระจายอยู่ทั่วประเทศ แต่ที่มีการนำมาใช้ในปัจจุบันนี้ ส่วนใหญ่อยู่ภาคเหนือและภาคใต้ แอ่งที่จัดว่ามีปริมาณถ่านหินลิกไนต์มากได้แก่ แอ่งแม่เมาะ แอ่งกระบี่ ซึ่งได้มีการนำมาผลิตกระแสไฟฟ้า นับเป็นเวลานานแล้ว ส่วนแอ่งอื่นๆ ที่สำรวจแล้วแต่ยังไม่มีการดำเนินการเพื่อนำถ่านหินมาใช้ ได้แก่ แอ่งสะบ้าย้อย จังหวัดสงขลา แอ่งสินปุน จังหวัดสุราษฎร์ธานี ที่นับว่าเป็นแหล่งที่มีถ่านหินลิกไนต์สะสมเป็นจำนวนมาก การใช้ประโยชน์ในปัจจุบันส่วนใหญ่จะผลิตกระแสไฟฟ้า ยกเว้นเหมืองแร่ถ่านหินลิกไนต์ ที่มีเอกชนเข้ามาเปิดดำเนินการเพื่อนำถ่านหินลิกไนต์ไปใช้ประโยชน์ให้ความร้อนในทางอุตสาหกรรม (<http://www.school.net.th/library/snet6/envi2/energy/energy.htm>)

ลิกไนต์ประกอบด้วยความชื้น 36.8 % เถ้า 5.9% สารระเหย 27.8% คาร์บอนคงที่ 29.5% กำมะถัน 0.9% ไฮโดรเจน 2.8% คาร์บอน 40.6% ไนโตรเจน 0.6% และออกซิเจน 12.4% (http://teacher.stjohn.ac.th/ptpiroj/2100_1002/data/fuel.pdf)

การขจัดแร่ธาตุด้วยกรด HCl พบว่ามีผลต่อการกระตุ้นให้มีพื้นที่ผิวเล็กน้อย (Wu et al., 2003)

การขจัดแร่ธาตุปนเปื้อนในถ่านโดยใช้กรดและเบส พบว่า NaOH สามารถละลาย Na_2S ได้ และสามารถลดปริมาณสารประกอบซัลไฟด์และออกไซด์ได้ นอกจากนี้กรดซัลฟูริกสามารถเกลือโซเดียมเกิดการละลายได้ดีขึ้น และสารประกอบเหล็กที่เหลือสามารถละลายได้ด้วยกรดไนตริก (Yang et al., 1985)

จากการศึกษาการขจัดสิ่งปนเปื้อนออกจากลิกไนต์ของ Starck et al. (2006) โดยให้ลิกไนต์ทำปฏิกิริยากับ HCl 5 N และ HF 5 N ภายใต้อุณหภูมิความร้อน สามารถลดปริมาณแร่ธาตุลงจนถึง 0.16% นอกจากนี้ยังทำการขจัดแร่สามขั้นตอนโดยใช้กรดที่แรงขึ้นคือ ครั้งแรกใช้ HCl (5 N) ครั้งที่ 2 ใช้ HF (22 N) แล้วตามด้วย HCl (12 N) ตามลำดับ ซึ่งทำให้เหลือแร่ธาตุน้อยมาก จากนั้นทำการล้างด้วยน้ำกลั่น 2000 ml เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อทำการขจัดกรดที่เหลือ โดยทำการทดสอบด้วย

AgNO₃ และ CaCl₂ จนไม่มีตะกอน ลิกไนต์ที่ผ่านการขจัดแร่ธาตุออกไปแล้วทำการแช่ด้วย แอมโมเนีย 6 ชั่วโมง แล้วทำการคาร์บอนไนซ์ที่ 800 °C เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นกระตุ้นด้วยไอน้ำที่ 700-800 °C เป็นเวลา 70 นาที สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้ถึง 503-920 m² g⁻¹ (S_{BE7}) โดยมีรูพรุนขนาดไมโคร 0.206-0.438 cm³ g⁻¹ รูพรุนขนาด มีโซ 0.097-0.050 cm³ g⁻¹ และมีปริมาตรรูพรุนรวม 0.303-0.488 cm³ g⁻¹

จากการศึกษาผลของการขจัดแร่ธาตุก่อนการไพโรไลซิสโดยการกระตุ้นไอน้ำ พบว่าสามารถเพิ่มรูพรุนขนาดไมโคร โดยเฉพาะการขจัดแร่ธาตุหลังการไพโรไลซิสจะได้ถ่านกัมมันต์ที่มีประสิทธิภาพมากกว่าการขจัดแร่ธาตุก่อนการไพโรไลซิส (López-Ramón et al., 1993)

ในการผลิตถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์ Saskatchewan ประเทศแคนาดา ทำการคาร์บอนไนซ์ที่ 350 ถึง 550 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าที่จะได้ถ่านที่มีรูพรุนพื้นที่ผิวชนิดไมโคร (136 m²/g) และปริมาตร (0.062 cm³/g) สูงสุด ที่อุณหภูมิ 475 °C เป็นเวลา 120 นาที และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยสุด (~ 0.7 nm) หลังจากนั้นทำการกระตุ้นทางกายภาพด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับไอน้ำ พบว่าจะได้ถ่านกัมมันต์ที่ดีที่สุด เมื่อกระตุ้นที่อุณหภูมิ 650-675 °C เป็นเวลา 15 นาที โดยมีพื้นที่ผิวชนิดไมโคร 220 และ 186 m²/g สำหรับ CO₂ และไอน้ำ ตามลำดับ และมีปริมาตร 0.090 และ 0.085 cm³/g สำหรับ CO₂ และไอน้ำ ตามลำดับ ในการศึกษานี้ได้ผลิตถ่าน 64 wt.% ขณะที่ได้ถ่านกัมมันต์ 60 และ 57 wt.% สำหรับ CO₂ และไอน้ำ ตามลำดับ (Chattopadhyaya et al., 2006) และจากการนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปใช้ในการดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์พบว่าถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำสามารถดูดซับ SO₂ ได้ 93 mg SO₂/g ถ่านกัมมันต์ (Chattopadhyaya et al., 2006)

ในการกระตุ้นถ่านหินลิกไนต์ด้วย K₂CO₃ อัตราส่วน 0 ถึง 4 ที่อุณหภูมิการกระตุ้นระหว่าง 500 °C ถึง 900 °C พบว่า ที่อัตราส่วน 2.05 ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 800 °C มีสมบัติที่ดีที่สุด (Karacan et al., 2006)

ในการกระตุ้นถ่าน subbituminous ด้วย NaOH และ KOH (Lillo-Ródenas et al., 2002) โดยทำการกระตุ้นด้วยอัตราส่วน 2:1-3:1 ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 730-850 °C พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้แสดงการดูดซับได้สูงมาก โดยสามารถดูดซับเบนซีนและโทลูอีน 29 และ 56 g/100 g ถ่านกัมมันต์

ในการศึกษาการดูดซับของถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ที่กระตุ้นด้วย 10-25% ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400°- 800°C. สามารถเพิ่มความสามารถการดูดซับและปริมาตรรูพรุนขนาด ไมโคร เมื่อเทียบกับลิกไนต์ที่ไม่ผ่านการกระตุ้น (Youssef, 1975)

ในการกระตุ้นลิกไนต์ด้วย H₃PO₄ ที่ 250 และ 650 °C. สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้ถึง 1266 m²/g (Toles et al., 1996)

ในการผลิตถ่านกัมมันต์ ทำได้ 2 วิธีคือ ทางเคมี (Chemical activation) และทางกายภาพ (Physical activation) โดยมี 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอน 1 การทำให้เป็นถ่านคาร์บอน (Carbonization) เป็นการแปรสภาพอินทรีย์วัตถุให้เป็นถ่าน โดยการเผาในสภาวะที่มีออกซิเจนน้อยกว่าปริมาณออกซิเจนที่ต้องการใช้ โดยในระยะแรกไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจนจะสลายออกมาก่อนในรูปของก๊าซ หลังจากนั้นสารอินทรีย์จะแตกสลายพร้อมกับปล่อยน้ำมันดินและสารอื่นๆเป็นจำนวนมาก จะได้ถ่านที่มีสีดำเนื่องจากปฏิกิริยา carbonization ถ่านที่ได้มีความสามารถในการดูดซับต่ำเพราะมีพื้นที่ผิวและรูพรุนน้อย ถ่านที่ดีควรมีความชื้นและเถ้าให้น้อยที่สุด

ขั้นตอน 2 การกระตุ้น (Activation) การกระตุ้นเป็นการเพิ่มความพรุนและพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับให้สูงขึ้น โดยทำได้ 2 รูปแบบคือ

1. กระบวนการทางกายภาพ (Physical Activation) เป็นวิธีการที่ใช้ไอน้ำ อากาศ หรือคาร์บอนไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 800-1100°C

2. การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical Activation) เป็นการกระตุ้นด้วยสารเคมีและความร้อน สารเคมีที่ใช้แพร่หลายได้แก่ $ZnCl_2$, K_2S , $KSCN$, H_3PO_4 , H_2SO_4 และสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล ซึ่งอาจทำการผสมวัตถุดิบกับสารกระตุ้นโดยตรง หรือทำการเปลี่ยนวัตถุดิบให้เป็นถ่านก่อนแล้วผสมกับสารกระตุ้น แล้วนำไปเผากระตุ้น(carbonization) ที่อุณหภูมิสูง

ในการศึกษาวิจัยนี้จะทำการกระตุ้นถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ จังหวัดลำปาง โดยกระบวนการทางเคมี ซึ่งจะใช้กรด H_3PO_4 เป็นตัวกระตุ้น แล้วทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ ช่วง 600-800°C แล้วทำให้มีความบริสุทธิ์สูงโดยตัวทำละลายกรด-เบส

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1 ทราบถึงสภาพที่เหมาะสมในการผลิตถ่านกัมมันต์บริสุทธิ์จากถ่านหินลิกไนต์
- 2 ทราบถึงวิธีการทำให้ถ่านกัมมันต์จากหินลิกไนต์มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 99 ได้

บทที่ 2
วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือ

2.1.1 สารเคมี

- 2.1.1.1. Iodine (I_2) CARLO ERBA Reagent
- 2.1.1.2. HCl 36 – 38 % ; Merck Germany
- 2.1.1.3. H_3PO_4 85 % ; Merck Germany
- 2.1.1.4. KI CARLO ERBA Reagent
- 2.1.1.5. NaF 99.0 %
- 2.1.1.6. Standard Solution 1.0 N $K_2Cr_2O_7$ CARLO ERBA Reagent
- 2.1.1.7. $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Fisher Chemicals
- 2.1.1.8. H_2SO_4 Conc. 95.1% J.T.Baker
- 2.1.1.9. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ Merck Germany
- 2.1.1.10. Diphenylamine indicator
- 2.1.1.11. Na_2HPO_4 99.0-101.0% Ajax Finechem
- 2.1.1.12. KH_2PO_4 99.0% CARLO ERBA Reagent
- 2.1.1.13. $CaCl_2$ Merck Germany
- 2.1.1.14. 22N HF (MERCK, pro analysi)
- 2.1.1.14. Deionized water
- 2.1.1.15. น้ำแข็ง

2.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 2.1.2.1. เต้าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Spectrum GX, Perkin Elmer), SEM)
- 2.1.2.2. ตู้อบ (Oven) SL 1375 SHEL LAB 1375 FX
- 2.1.2.3. เต้าเผาความร้อนสูง , Fisher Scientific Isotemp[®] Muffle furnace U.S.A
- 2.1.2.4. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) Sartorius Basic AC 210S
- 2.1.2.5. Scanning Electron Microscope (LEO 1455 VP electron microscopy)
- 2.1.2.6. XRD (PW 3040/60, X' Pert Pro MPD).

2.2 การทดลอง

2.2.1 การเตรียมเป็นถ่านและถ่านกัมมันต์จากถ่านหินลิกไนต์

2.2.1.1 การเตรียมถ่าน

ถ่านหินลิกไนต์ได้มาจากเหมืองแม่เมาะ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ทำการบดแล้วอบให้แห้งในตู้อบเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 300, 400, 500, 600, และ 700 °C ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ 5 กรัม ในแต่ละอุณหภูมิการคาร์บอนไนซ์ โดยบรรจุลงในถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด เพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้วทำการแช่ไว้อีก 1 ชั่วโมง หลังจากครบ 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ทำการชั่งหาร้อยละผลผลิตที่ได้ในแต่ละอุณหภูมิพร้อมทั้ง หาค่าเถ้า สารระเหย คาร์บอนคงตัว ร้อยละผลผลิต เลขไอโอดีน หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR ดูลักษณะพื้นผิวด้วย SEM และชนิดของผลึกคาร์บอน ด้วย XRD

2.2.1.2 การเตรียมถ่านกัมมันต์

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าถ่านลิกไนต์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 500 °C มีผลของ FTIR ที่ค่อนข้างเรียบ แสดงถึงการขจัดสารระเหยออกไปเกือบหมด จึงได้เลือกมาเป็นตัวตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ โดยนำถ่านที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500 °C มากระตุ้นด้วย 85wt% H_3PO_4 ด้วยอัตราส่วน 1: 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร (ถ่านลิกไนต์: H_3PO_4) ทำการผสมให้ทั่วแล้วทิ้งไว้ 1 คืน แล้วทำให้แห้ง โดยอบในตู้อบที่ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้แบ่งเป็น 3 ส่วน แยกไปโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 800 °C อย่างละ 2 กรัม ในถ้วยกระเบื้องปิดฝา เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการทำการแช่ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ทำการล้างถ่านกัมมันต์ที่ได้ด้วย 5 N HCl ตามด้วย 22N HF และสุดท้ายล้างด้วยน้ำร้อนจนกระทั่งมี pH เป็นกลาง จากนั้นจึงตามด้วยการล้างด้วยน้ำเย็น เพื่อขจัดสารประกอบฟอสฟอรัสที่เหลือ สารตัวอย่างที่ได้นำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ถ่านกัมมันต์ นำไปวิเคราะห์ ร้อยละผลผลิต ค่าเลขไอโอดีน หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR และ ดูลักษณะพื้นผิวด้วย SEM

2.3 การวิเคราะห์

2.3.1 ศึกษาปริมาณเถ้า (Ash content, A)

1. เผาด้วยกระเบื้องในเตาเผาที่ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น
2. ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของถ้วยกระเบื้อง จากนั้นใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ประมาณ 2 กรัม ให้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 (คือมีความผิดพลาดน้อยกว่า 0.1 มิลลิกรัม) ในถ้วยกระเบื้อง บันทึกน้ำหนักที่ได้ของตัวอย่างก่อนอบแห้งรวมน้ำหนักของถ้วยกระเบื้อง
3. นำไปอบเผาในเตาเผาความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น

4. ชั่งและบันทึกน้ำหนักที่ได้ของตัวอย่างหลังเผารวมน้ำหนักของถ้วยกระเบื้อง
5. คำนวณหาค่าเหล่านี้

การคำนวณ

% ปริมาณเถ้า = (น้ำหนักสารตัวอย่างหลังเผา / น้ำหนักสารตัวอย่างก่อนเผา) x 100

2.3.2 ศึกษาปริมาณสารระเหย (Volatile matter, VM)

1. เผาถ้วยกระเบื้องในเตาเผาที่ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นใน โถดูดความชื้น
2. ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของถ้วยกระเบื้อง จากนั้นใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ประมาณ 2 กรัม ให้ละเอียดถึงเทคนิคตำแหน่งที่ 4 (คือมีความผิดพลาดน้อยกว่า 0.1 มิลลิกรัม) ในถ้วยกระเบื้อง บันทึกน้ำหนักที่ได้ของตัวอย่างก่อนอบแห้งรวมน้ำหนักของถ้วยกระเบื้อง
3. นำไปอบเผาในเตาเผาความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นใน โถดูดความชื้น
4. ชั่งและบันทึกน้ำหนักที่ได้ของตัวอย่างหลังเผารวมน้ำหนักของถ้วยกระเบื้อง
5. คำนวณหาสารระเหย

การคำนวณ

น้ำหนักที่สูญเสีย = $(A-B/A) \times 100$

A = น้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา

B = น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา

สารระเหย (ร้อยละโดยน้ำหนัก) = C-D-E

เมื่อ C = น้ำหนักที่สูญเสีย

D = ความชื้น

E = เถ้า

2.3.3 ค่าคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon, FC)

ค่าคาร์บอนคงตัวเป็นค่าที่คำนวณผลรวมร้อยละของความชื้น เถ้า และสารระเหย หักออก จาก 100 ดังนั้นค่าคาร์บอนคงตัวคำนวณได้จากสูตร

FC (ร้อยละ โดยน้ำหนัก) = $100 - A - VM - M$

2.3.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับไอโอดีน

การวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับไอโอดีน ซึ่งสมมุติว่าเป็นสารพิษในน้ำ ตามวิธี AWWA B604-74 มีรายละเอียดการวิเคราะห์ดังนี้

1. บดละเอียดขนาดตัวอย่างให้ละเอียดน้อยกว่า 60 เมช (0.246 มิลลิเมตร)
2. อบตัวอย่างให้แห้งที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3. ชั่งและบันทึกน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 1.0 กรัม (M) ให้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 ในขวดรูปชมพูนขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งมีจุกปิด (โดยน้ำหนักที่ใช้ประมาณ 1.000 ถึง 1.600 กรัม)

4. ใส่สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 5 จำนวน 10 มิลลิลิตร ตวงด้วยปิเปตขนาด 10 มิลลิลิตร ต้มให้เดือดประมาณ 6 นาที แกว่งขวดเบา ๆ เพื่อให้ผงถ่านกัมมันต์ ทุกส่วนชุ่มด้วยสารละลาย เพื่อกำจัดเถ้าหรือซัลเฟอร์ออกจากผิวของถ่านกัมมันต์

5. ใส่สารละลายไอโอดีน 100 มิลลิลิตร ปิดจุกแล้วเขย่าแรงๆ เป็นเวลา 30 นาที

6. กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง (whatman no.42) ที่กรองได้ประมาณ 20-30 มิลลิลิตรแรก

7. ปิเปตสารละลายที่กรองได้ 50 มิลลิลิตร

8. ไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.1 นอร์มัล โดยใช้น้ำแบ่ง 2 มิลลิลิตรเป็นอินดิเคเตอร์จนถึงจุดยุติ (สารละลายไม่มีสี) บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร

9. คำนวณค่าการดูดซับจำเพาะ(X/M) และความเข้มข้นที่สมมูลของสารละลายไอโอดีนที่เหลือ (C)

คำนวณค่าการดูดซับจำเพาะ (X/M) ได้จากสูตร

$$X/M = \frac{A - (DF \times B \times S)}{M}$$

เมื่อ X/M = มิลลิกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซับต่อกรัมของถ่านที่ใช้ดูดซับ

$$A = (N_1)(12693.0)$$

เมื่อ N_1 = ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีน(N)

$$B = (N_2)(126.93)$$

เมื่อ N_2 = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต(N)

$$M = \text{ปริมาณถ่านที่ใช้ (กรัม)}$$

ค่าคงที่ของการเจือจาง (DF)

$$DF = (I-H) / F$$

เมื่อ I = ปริมาตรของไอโอดีน (ml)

$$H = \text{ปริมาตรของไฮโดรคลอริก 5 \% (ml)}$$

$$F = \text{ปริมาตรของไอโอดีนที่ใช้ในการไตเตรท (ml)}$$

ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีนที่เหลือ (C)

$$C = (N_2 \times S) / F$$

เมื่อ N_2 = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (N)

$$S = \text{ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ (ml)}$$

F = ปริมาตรของสารละลายไอโอดีนที่ใช้ในการไตเตรท (ml)

10. คำนวณค่าไอโอดีนนัมเบอร์

$$\text{ค่าไอโอดีนนัมเบอร์} = X/M \times D$$

เมื่อ D = แฟกเตอร์แก้ไข

2.3.5 การวิเคราะห์ด้วย FTIR

การวิเคราะห์ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของสารตัวอย่างในการเผาถ่านที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย ฟูเรียร์ ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR spectrophotometer, GX Perkin Elmer) ในช่วง $4000-400 \text{ cm}^{-1}$

2.3.6 การศึกษาพื้นผิวด้วย SEM

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวของถ่านและถ่านกัมมันต์ด้วยการสแกนด้วย LEO 1455 VP electron microscopy (England, scanning electron microscope) โดยสารตัวอย่างจะทำการเคลือบด้วยทองแบบ sputtering

2.3.7 การวิเคราะห์ด้วย XRD

ทำการศึกษาลักษณะผลึกว่าอยู่ในรูปใด ด้วย X-ray diffraction (XRD) (PW 3040/60, X' Pert Pro MPD)

บทที่ 3

ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์

3.1 ผลการวิจัย

3.1.1 องค์ประกอบทางเคมีโดยประมาณ

องค์ประกอบทางเคมีโดยประมาณของลิกไนต์ มีคาร์บอนคงตัวสูงถึงร้อยละ 59.02 แสดงถึงการสลายของสารระเหยหรือสารที่ไม่เสถียรออกไปในระหว่างที่เกิดการทับถมเป็นเวลานาน ซึ่งมีสารระเหยร้อยละ 30.98 โดยส่วนใหญ่จะเป็นสารพวกซัลเฟอร์และทาร์บางส่วน แต่พบว่ามีปริมาณต่ำคือ ร้อยละ 1.57 แสดงถึงการปนเปื้อนสารอนินทรีย์ที่สะสมในใต้ดิน โดยเฉพาะพวกที่เป็นสารประกอบของคาร์บอนेटและซิลิกา และเมื่อทำการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 300-700°C พบว่าจะมีปริมาณต่ำอยู่ในช่วง ร้อยละ 2.09-2.77 (ตาราง 3.2) ซึ่งเพิ่มขึ้นจากลิกไนต์เริ่มต้น อันนี้เนื่องมาจากการระเหยไปของสารระเหยง่าย แต่ถ้าไม่มีการระเหยจึงทำให้ร้อยละมีค่าเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ แต่เมื่อนำลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C มาทำการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกแล้วไพโรไลซิสที่ 600-800°C แล้วล้างด้วยกรด HCl และ HF พบว่าปริมาณต่ำเหลือน้อยมาก อยู่ในช่วงร้อยละ 0.10-0.38 เมื่อคิดในรูปความบริสุทธิ์ของถ่านกัมมันต์ที่ได้ อยู่ในช่วงร้อยละ 99.58-99.89 (ตาราง 3.3) นับว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงมากสามารถนำไปใช้ในการกรองน้ำสำหรับดื่มได้

3.1.2 ร้อยละผลผลิตถ่านและถ่านกัมมันต์

จากตาราง 3.2 แสดงร้อยละผลผลิตของถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C จะเห็นได้ว่าผลผลิตร้อยละที่ได้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.28 ที่อุณหภูมิ 300°C ไปเป็นร้อยละ 66.64 ที่อุณหภูมิ 700°C แสดงให้เห็นถึงการระเหยของสารไม่อยู่ตัวออกไป และพบว่าที่อุณหภูมิ 600 ถึง 700°C มีร้อยละผลผลิตที่คงที่ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิตั้ง 600°C ขึ้นไปไม่มีผลต่อการระเหยของสารระเหยง่าย หรือสารระเหยง่ายได้ถูกขจัดออกไปแล้วตั้งอุณหภูมิ 600°C จึงมีผลทำให้ร้อยละผลผลิตของถ่านคงที่ตั้งแต่ ที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 600°C ขึ้นไป

ในทำนองเดียวกัน ร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการนำถ่านลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C มาทำการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกในอัตราส่วน 1:0.5 แล้วไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800°C ซึ่งแสดงผลในตาราง มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.28 ที่อุณหภูมิ 600°C และลดลงเหลือร้อยละ 83.11 ที่อุณหภูมิ 800°C นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิช่วง 600-700°C ร้อยละผลผลิตมีค่าคงที่ แสดงว่าที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 800°C จะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่มากเกินไปจนทำให้คาร์บอนบางส่วนถูกออกซิไดซ์

ตาราง 3.1 องค์ประกอบทางเคมีของถ่านลิกไนต์ คาร์บอนไนซ์ลิกไนต์ ถ่านกัมมันต์ลิกไนต์

องค์ประกอบ	ความชื้น	เถ้า %	สารระเหย %	คาร์บอนคงตัว %
ลิกไนต์	8.79	1.57	30.98	59.02
คาร์บอนไนซ์ลิกไนต์ ที่ 300°C	4.43	2.09	48.66	44.82
คาร์บอนไนซ์ลิกไนต์ ที่ 400°C	5.94	2.37	39.72	51.97
คาร์บอนไนซ์ลิกไนต์ ที่ 500°C	3.02	2.61	44.76	49.61
คาร์บอนไนซ์ลิกไนต์ ที่ 600°C	2.75	2.52	46.59	48.14
คาร์บอนไนซ์ลิกไนต์ ที่ 700°C	4.24	2.77	62.87	30.12
ถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ ที่ 600°C	6.99	0.10	35.49	57.42
ถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ ที่ 700°C	5.28	0.38	30.84	63.5
ถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ ที่ 800°C	6.52	0.20	28.39	64.89

ตาราง 3.2 ร้อยละผลผลิตถ่านและร้อยละความบริสุทธิ์ของถ่าน หลังคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ร้อยละน้ำหนักแห้ง)

อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์	ร้อยละผลผลิต	% ความบริสุทธิ์
300	85.28	97.54
400	75.79	96.87
500	69.02	96.22
600	66.65	96.22
700	66.64	95.84

ตาราง 3.3 ร้อยละผลผลิตและร้อยละความบริสุทธิ์ ของถ่านกัมมันต์หลังกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก แล้วคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ร้อยละน้ำหนักแห้ง)

ชนิดถ่านกัมมันต์	ร้อยละผลผลิต	% ความบริสุทธิ์
600	88.27	99.89
700	89.42	99.58
800	83.11	99.76

ตาราง 3.4 ค่าการดูดซับไอโอดีนของถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800°C

สาร	ปริมาณถ่าน(กรัม)	ปริมาตร $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (cm^3)	N_1 ความเข้มข้นของไอโอดีน	A	B	DF	ค่าการดูดซับเฉพาะ (X/M)	ค่าไอโอดีน mg/g
ถ่านลิกไนต์ 300	0.3252	0.75	0.06	761.58	12.693	10	2049	1024.5
ถ่านลิกไนต์ 400	0.3060	1.75	0.06	761.58	12.693	10	1763	881.5
ถ่านลิกไนต์ 500	0.3094	2.33	0.06	761.58	12.693	10	1506	753.0
ถ่านลิกไนต์ 600	0.3002	2.22	0.06	761.58	12.693	10	1598	799.0
ถ่านลิกไนต์ 700	0.3116	1.33	0.06	761.58	12.693	10	1904	952.0
ถ่านกัมมันต์ ลิกไนต์ 600	0.3001	0.50	0.05	634.65	12.693	10	1903	951.5
ถ่านกัมมันต์ ลิกไนต์ 700	0.3000	0.80	0.05	634.65	12.693	10	1777	888.5
ถ่านกัมมันต์ ลิกไนต์ 800	0.3001	0.48	0.05	634.65	12.693	10	1914	957.0

3.1.3 ค่าการดูดซับไอโอดีน

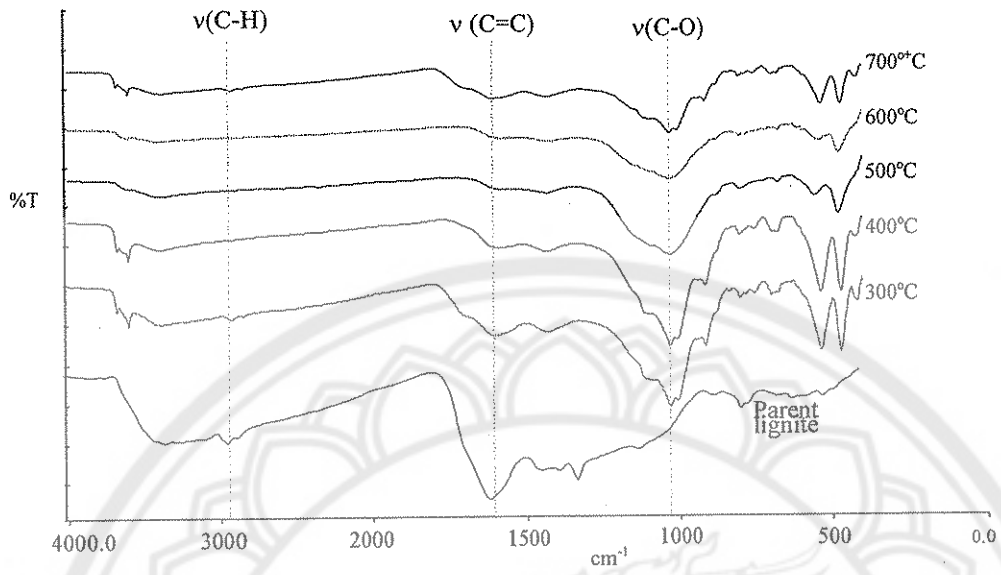
จากตาราง 3.4 แสดงค่าการดูดซับไอโอดีนของถ่านลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 700°C และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800°C พบว่าการดูดซับของถ่านที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ ที่ 300°C สูงที่สุดคือ 1024.5 mg/g ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ยังมีน้ำมันดินเหลืออยู่สูง ซึ่งน้ำมันดินสามารถทำปฏิกิริยากับไอโอดีนได้ และที่ 400°C ยังสูงกว่าที่ 500°C แต่ลด

จากที่ 300°C แสดงว่าปริมาณของน้ำมันดินลดลง จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 500 ไป 700°C แสดงถึงการลดปริมาณน้ำมันดินและอุณหภูมิมีผลทำให้รูพรุนมีความสะอาดมากขึ้นซึ่งแสดงถึงการขจัดสารระเหยหรือน้ำมันดินออกไป ซึ่งสารพวกนี้จะเป็นตัวปิดกั้นรูพรุนไว้ เมื่อถูกขจัดออกไปจึงทำให้รูพรุนว่าง และเมื่อนำถ่านคาร์บอนในซีที่ 500°C ไปทำการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก พบว่าค่าการดูดซับไอโอดีนเพิ่มขึ้นจากถ่านลิกไนต์ที่คาร์บอนที่ 500°C จาก 753.0 mg/g ไปอยู่ในช่วง 888.5 – 957.0 mg/g แสดงถึงผลของกรดฟอสฟอริกและอุณหภูมิต่อการเกิดรูพรุนบนผิวลิกไนต์

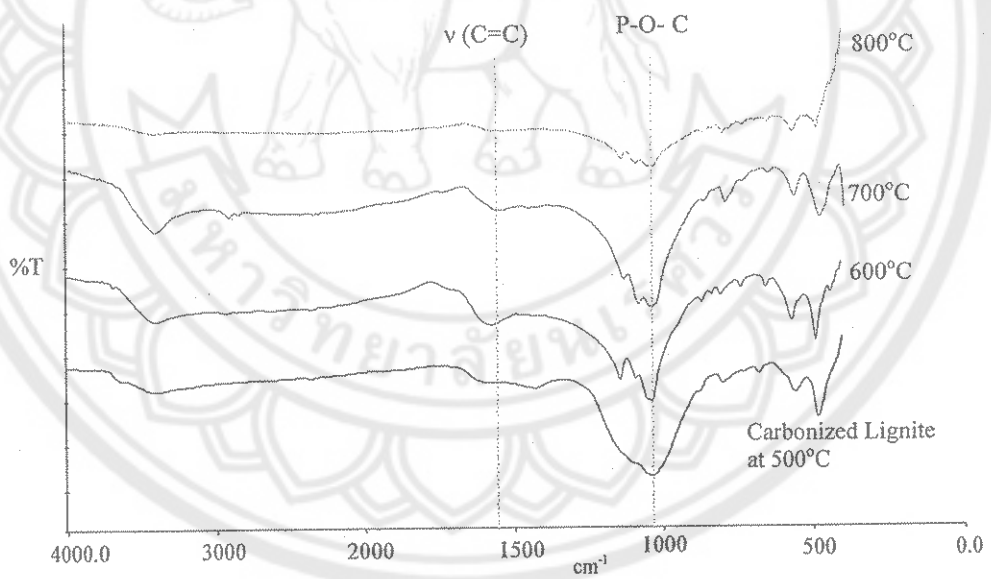
3.1.4 สเปกตรัม FT-IR

จากรูปที่ 3.1 เป็นรูปสเปกตรัม FTIR ของถ่านลิกไนต์หลังการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C เปรียบเทียบกับถ่านลิกไนต์เริ่มต้น จะพบได้ว่าหมู่ฟังก์ชันของการสั่น V(C-H) ในหมู่ alkanes หรือ alkyl (พีคที่ 2923.77 cm^{-1}) จะหายไปเมื่อทำการคาร์บอนไนซ์ที่ 400°C ขึ้นไป ส่วนพีคของ V(C=C) ซึ่งอยู่ที่ 1603.08 cm^{-1} จะมีความเข้มของพีคลดลงตามลำดับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์จาก 300 ถึง 700°C แถบกว้างที่ 1032-1034 cm^{-1} จะปรากฏขึ้นหลังจากการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 300°C พีคนี้ได้มีการระบุให้เป็น C-O stretching ในกรด (acids), แอลกอฮอล์ (alcohols), ฟีนอล (phenols), อีเทอร์ (ethers), และเอสเทอร์ (esters) (Budinova et al., 2006) ซึ่ง C-O peak นี้ จะมีความเข้มลดลงเมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้นจาก 300 ไป 700°C อันนี้ชี้ให้เห็นว่าความเสถียรของหมู่ฟังก์ชัน C-O ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จึงทำให้หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้หลุดออกไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับการ dehydration ของหมู่ OH ไปเป็น enol ในสารตัวอย่าง และการ reduction ของหมู่ carbonyl ไปเป็น alcohol และหลังจากนั้น hydroxyl ion จะทำปฏิกิริยากับ carbon monoxide ได้ ormate ion. (Demirbas, 2000).

รูป 3.2 แสดงสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ที่ทำการไพโรไลซิสที่ 600 ถึง 800°C ของถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 500°C โดยจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ที่ไพโรไลซิสที่ 800°C ค่อนข้างเรียบ แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันต่างๆ บนผิวถ่านจะลดลง และลดลงอย่างสม่ำเสมอเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบแถบระหว่าง 1136.86 กับ 1031.98 cm^{-1} ในทุกสเปกตรัม ซึ่งแสดงถึงการมีสารประกอบของ phosphorous กับ oxygen ในถ่านกัมมันต์ โดยจะพบร่วมกับ C-O ที่เกิดจากการออกซิไดซ์ของคาร์บอน ซ้อนทับร่วมกันอยู่ (Budinova et al., 2006). แต่อย่างไรก็ตามแถบเหล่านี้จะมีความเข้มลดลงเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความไม่เสถียรเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 600 ถึง 800°C.



รูป 3.1 สเปกตรัม FTIR ของลิกไนต์และลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนต์ที่ 300 ถึง 700°C



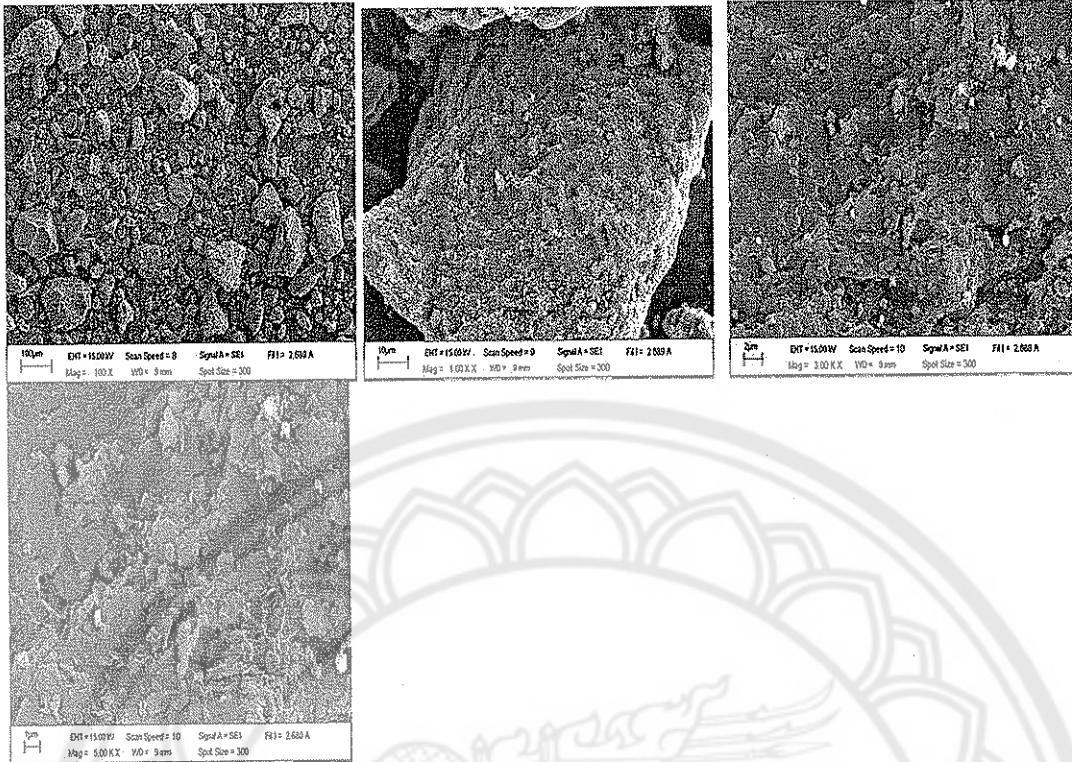
รูป 3.2 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ที่ผ่านการไพโรไลซิสที่ 600-800°C

3.1.5 ผลการศึกษาด้วย SEM

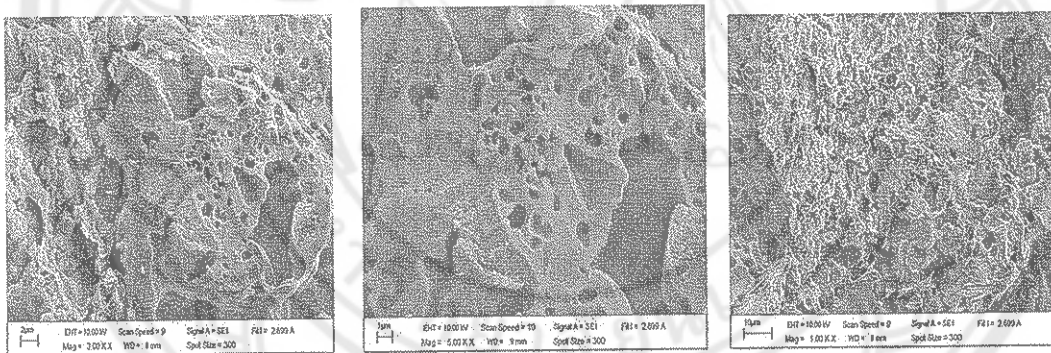
จากผลของสเปกตรัม FTIR ที่เส้นมีความเรียบที่อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C แสดงถึงการมีหมู่ฟังก์ชันบนผิวน้อยมากหรือเกือบไม่มีเลย จึงได้นำมาตรวจสอบสภาพพื้นผิวด้วย SEM ดังแสดงในรูป 3.3 จะเห็นได้ว่าถ่านลิกไนต์มีขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอและมีรูพรุนไม่มาก แต่หลังจากกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกจะเกิดรูพรุนที่ไม่เป็นระเบียบและจำนวนมาก โดยเฉพาะที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 800°C (ดังในรูป 3.4-3.11) ซึ่งอาจเป็นผลจากการแพร่กระจายของกรดฟอสฟอริกเข้าไปสู่ในลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนต์ได้ดี (Toles et al., 1996) จะเห็นได้ว่าพื้นผิวภายนอกของถ่านกัมมันต์มีรูพรุนที่ชัดเจนและเต็ม จากผลนี้น่าจะเกิดจากการระเหยของกรดฟอสฟอริกระหว่างการไพโรไลซิสแล้วทำให้เกิดช่องว่างบนผิวถ่านกัมมันต์ (Hsu and Teng, 2000) นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณอัตราส่วนของกรดฟอสฟอริกมากขึ้นและอุณหภูมิการคาร์บอนไนซ์มากขึ้น รูปแบบของชั้น graphitic จะเกิดมากขึ้นตามลำดับ (รูป 3.4-3.11) แสดงถึงผลของกรดฟอสฟอริกไปทำให้การจัดเรียงตัวของผลึกคาร์บอนจัดในรูป graphitic มากขึ้น

3.1.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD

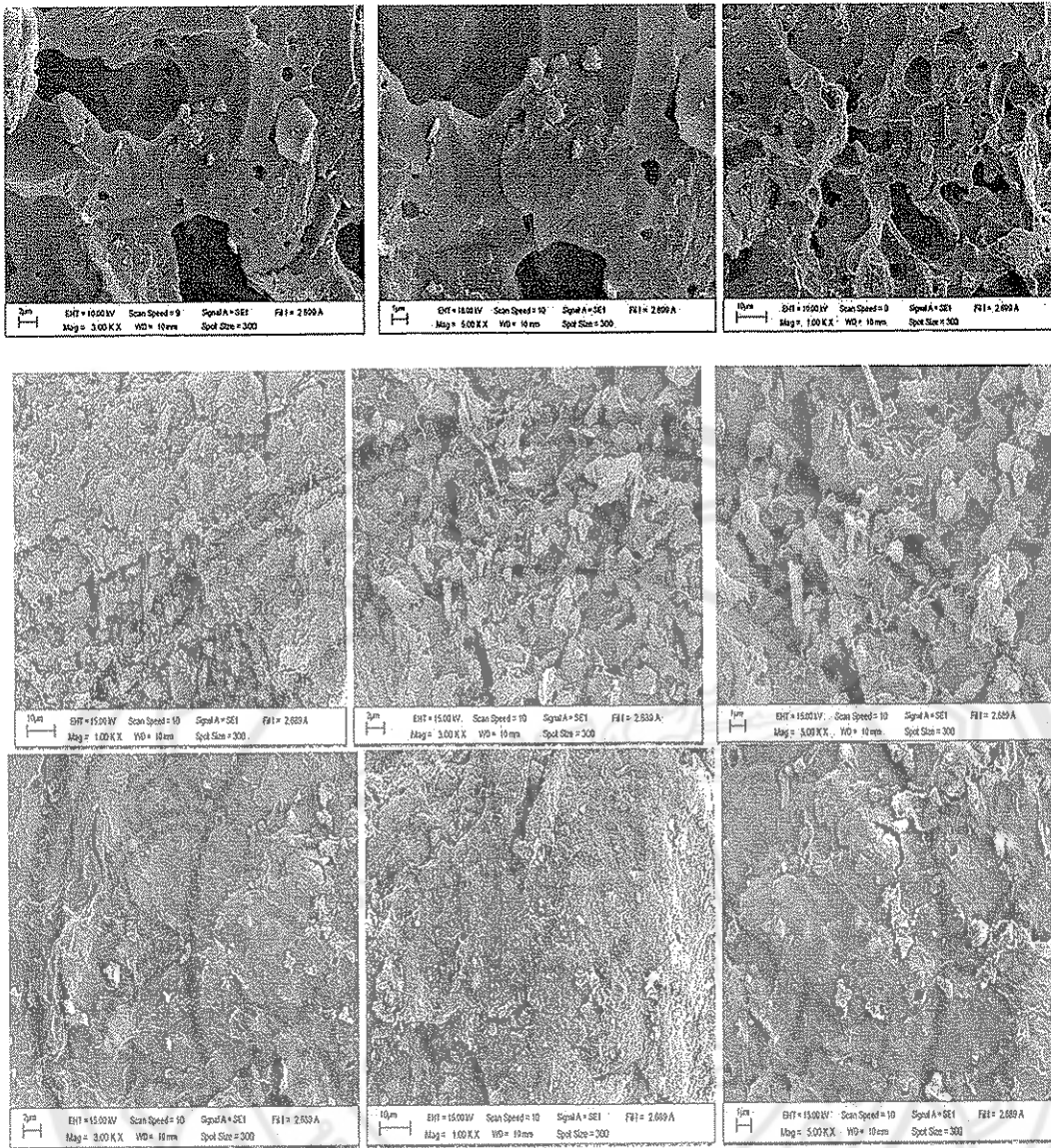
รูปแบบสัญญาณ XRD สำหรับถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ได้แสดงในรูป 3.12 จะเห็นได้ว่ามีสองพีค $2\theta = 26^\circ$ และ 44° ซึ่งสอดคล้องกับพีคของแกรไฟต์ และขณะเดียวกันยังแสดงสัญญาณที่มี noise ด้วย แสดงให้เห็นว่ายังมีคาร์บอนบางส่วนยังอยู่ในรูปของอสัณฐานอยู่มาก จากผลที่ได้แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยา pyrolytic ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีการสลายพันธะเคมีเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ในขณะที่เดียวกันก็เกิดปฏิกิริยา repolymerization ของ radicals ที่ควบแน่นไปเป็นสารประกอบที่วงวน และเกิดเป็นชั้น graphitic ซ้อนทับกันไปในระหว่างคาร์บอนไนซ์ (Kurosaki et al., 2003)



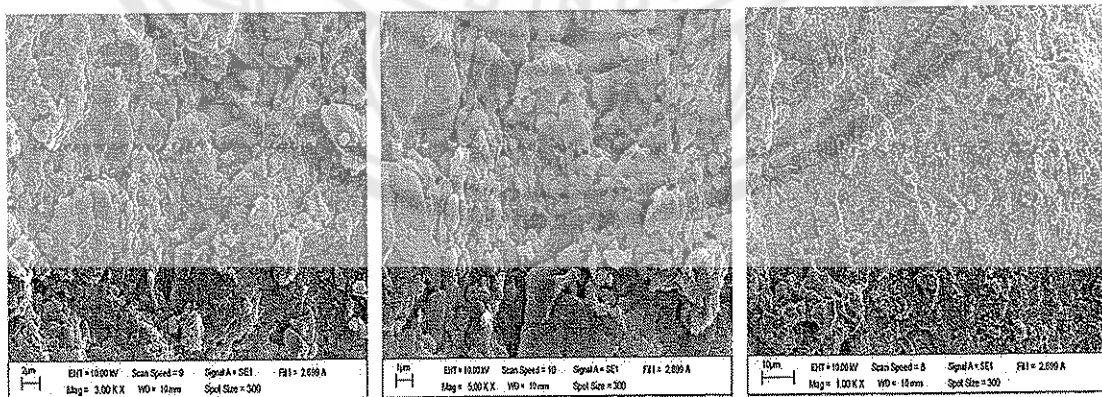
รูป 3.3 พื้นผิวถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ที่ 500°C



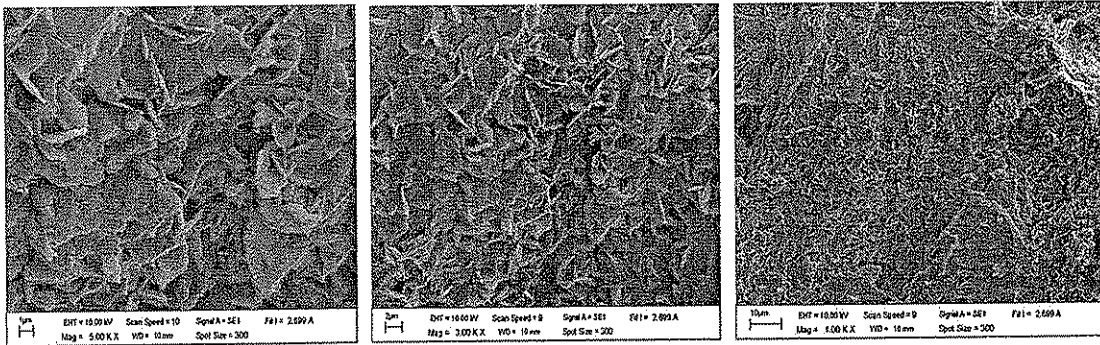
รูป 3.4 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:0.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ 500°C



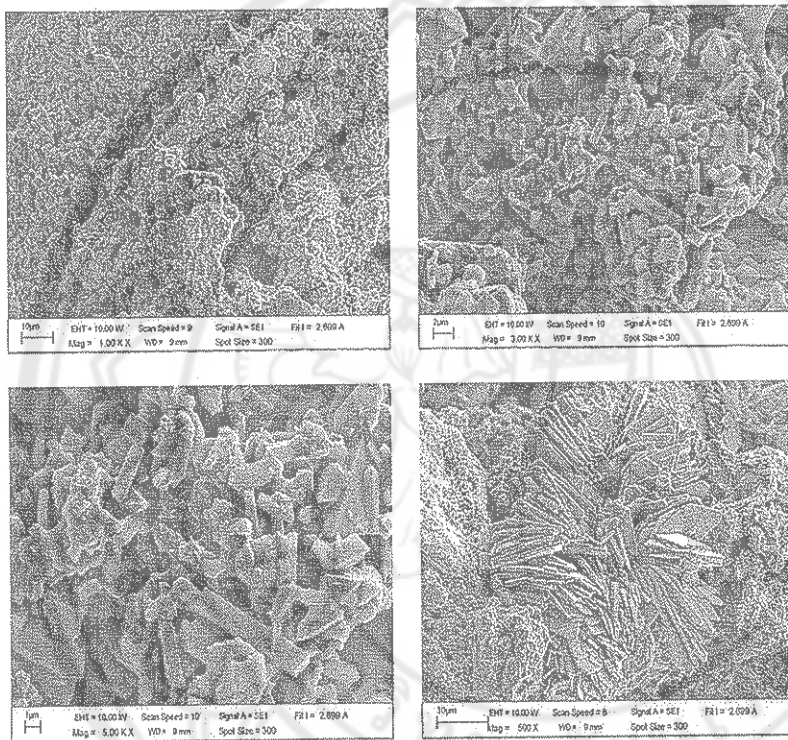
รูป 3.5 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:0.5 แล้วไฟโรไลซ์ที่ $800^\circ C$



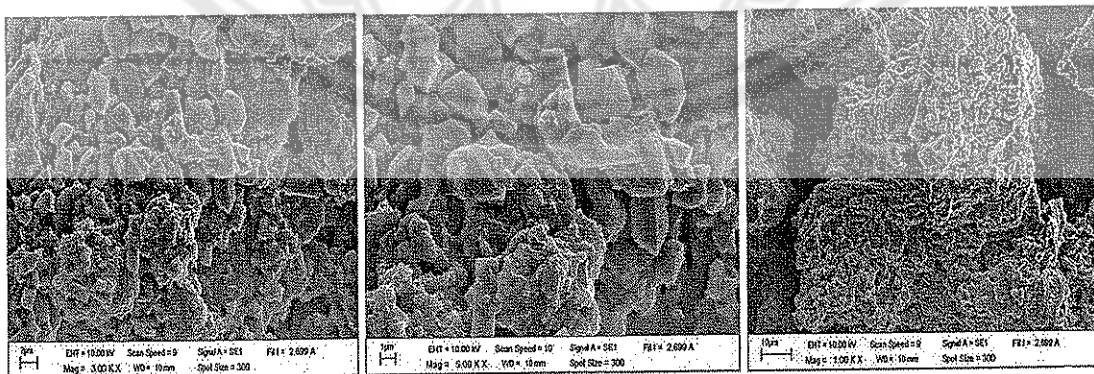
รูป 3.6 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.0 แล้วไฟโรไลซ์ที่ $500^\circ C$



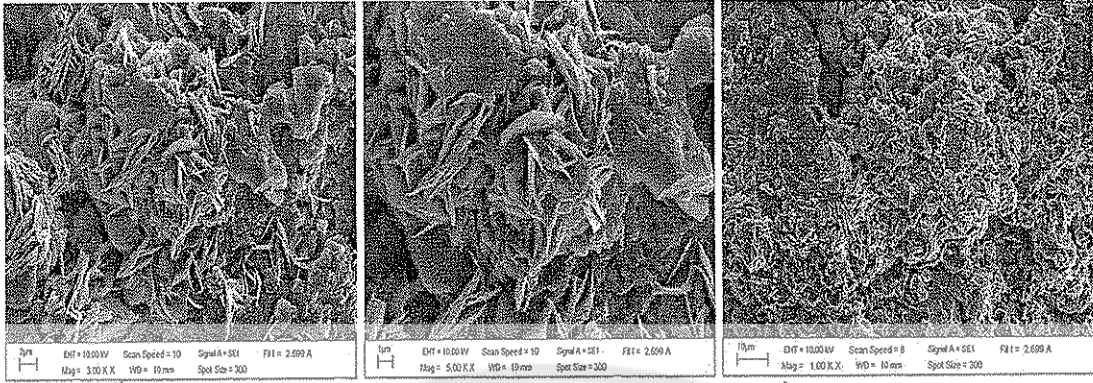
รูป 3.7 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ $600^\circ C$



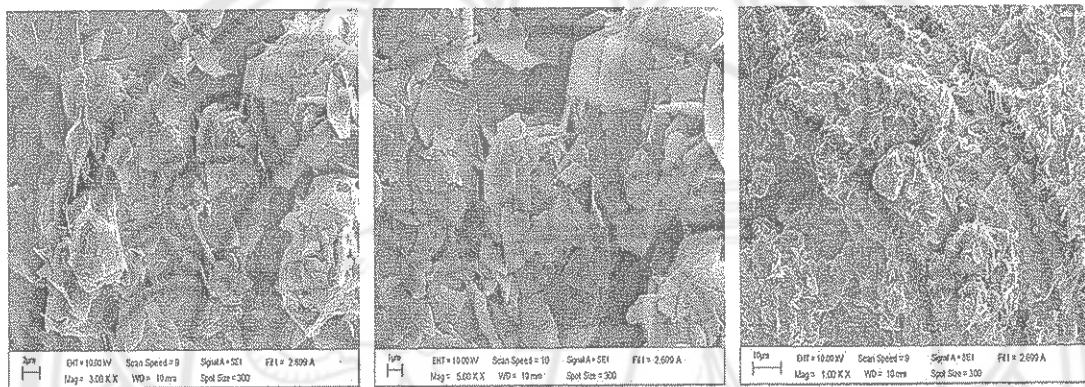
รูป 3.8 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ $600^\circ C$



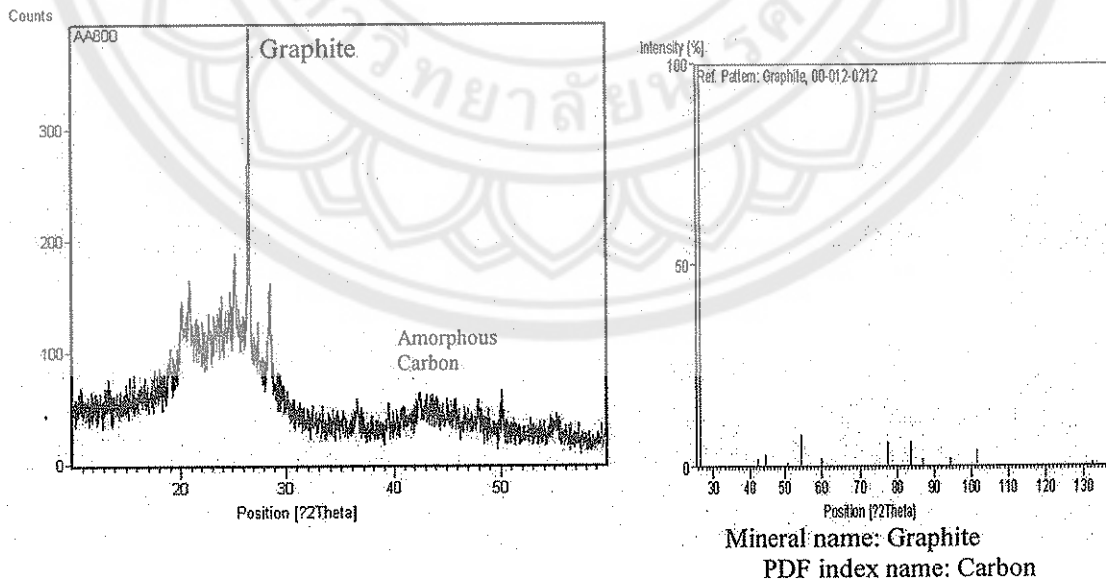
รูป 3.9 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:1.5 แล้วไพโรไลซ์ที่ $700^\circ C$



รูป 3.10 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:2.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ $700^\circ C$



รูป 3.11 พื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 1:2.0 แล้วไพโรไลซ์ที่ $800^\circ C$



รูป 3.12 รูปแบบ XRD ของถ่านกัมมันต์ลิกไนต์ที่ $800^\circ C$

บทที่ 4

สรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุป

องค์ประกอบทางเคมีโดยประมาณของลิกไนต์ประกอบด้วยคาร์บอนคงตัวร้อยละ 59.02 สารระเหยร้อยละ 30.98 และปริมาณเถ้าคือร้อยละ 10.15

ร้อยละผลผลิตของถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C ลดลงเมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.28 ที่อุณหภูมิ 300°C ไปเป็นร้อยละ 66.64 ที่อุณหภูมิ 700°C และที่อุณหภูมิ 600 ถึง 700°C มีร้อยละผลผลิตที่คงที่

ร้อยละผลผลิตของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการนำถ่านลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C มาทำการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกในอัตราส่วน 1:0.5 แล้วไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิ 600 ถึง 800°C มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.28 ที่อุณหภูมิ 600°C และลดลงเหลือร้อยละ 83.11 ที่อุณหภูมิ 800°C นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิช่วง 600-700°C ร้อยละผลผลิตมีค่าคงที่ แสดงว่าที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 800°C จะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่มากเกินไปจนทำให้คาร์บอนบางส่วนถูกออกซิไดซ์

เมื่อนำลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C มาทำการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกแล้วไพโรไลซิสที่ 600-800°C แล้วล้างด้วยกรด HCl และ HF พบว่าปริมาณเถ้าเหลือน้อยมาก อยู่ในช่วงร้อยละ 0.10-0.38 เมื่อคิดในรูปความบริสุทธิ์ของถ่านกัมมันต์ที่ได้อยู่ในช่วงร้อยละ 99.58-99.89 นับว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงมาก สามารถนำไปใช้ในการกรองน้ำสำหรับดื่มได้

ค่าการดูดซับไอโอดีนของถ่านที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 300°C ไปที่ 400°C จากนั้นมีค่าค่อนข้างคงที่ และลดลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 700°C แต่เมื่อทำการกระตุ้น พบว่าค่าการดูดซับไอโอดีนเพิ่มขึ้นน้อยมากจากถ่านลิกไนต์ที่คาร์บอนไนซ์ที่ 500°C แสดงถึงผลของกรดฟอสฟอริกและอุณหภูมิต่อการเกิดรูพรุนบนผิวลิกไนต์มีไม่มากนัก

สเปกตรัม FTIR ของถ่านลิกไนต์หลังการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 700°C พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันของการสั่น V(C-H) ในหมู่ alkanes หรือ alkyl (พีคที่ 2923.77 cm^{-1}) จะหายไปเมื่อทำการคาร์บอนไนซ์ที่ 400°C ขึ้นไป ส่วนพีคของ V(C=C) ซึ่งอยู่ที่ 1603.08 cm^{-1} มีความเข้มลดลงตามลำดับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์จาก 300 ถึง 700°C แถบกว้างที่ 1032-1034 cm^{-1} ปรากฏขึ้นหลังจากการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 300°C ซึ่งเป็น C-O stretching ในกรด (acids), แอลกอฮอล์ (alcohols), ฟีนอล (phenols), อีเทอร์ (ethers), และเอสเทอร์ โดยมีความเข้มลดลงเมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้นจาก 300 ไป 700°C

สเปกตรัมของถ่านกัมมันต์ที่ไพโรไลซิสที่ 800°C ค่อนข้างเรียบ แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันต่างๆ บนผิวถ่านจะลดลง และลดลงอย่างสม่ำเสมอเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสมากขึ้น และยังพบ

แถบระหว่าง 1136.86 กับ 1031.98 cm^{-1} ในทุกสเปกตรัม แสดงถึงการมีสารประกอบของ phosphorous กับ oxygen ในถ่านกัมมันต์ โดยจะพบร่วมกับ C-O ที่เกิดจากการออกซิไดซ์ของคาร์บอน ซ่อนทับร่วมกันอยู่ แถบเหล่านี้จะมีความเข้มลดลงเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความไม่เสถียรเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 600 ถึง 800°C .

จากผลของ SEM ถ่านลิกไนต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนต์ที่ 500°C มีขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอและมีรูพรุนไม่มาก แต่หลังจากกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกจะเกิดรูพรุนที่ไม่เป็นระเบียบและจำนวนมาก พื้นผิวภายนอกของถ่านกัมมันต์มีรูพรุนที่ชัดเจนและเต็ม และเมื่อปริมาณอัตราส่วนของกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในการกระตุ้นและอุณหภูมิการคาร์บอนไนซ์มากขึ้น รูปแบบของชั้น graphitic จะเกิดมากขึ้นตามลำดับ

สัญญาณ XRD สำหรับถ่านกัมมันต์ลิกไนต์มีสองพีค $2\theta = 26^\circ$ และ 44° ซึ่งสอดคล้องกับพีคของแกรไฟต์ และขณะเดียวกันยังแสดงสัญญาณที่มี noise ด้วย แสดงให้เห็นว่ายังมีคาร์บอนบางส่วนยังอยู่ในรูปของอสัณฐานอยู่มาก





สำนักหอสมุด

- 5 JUL 2011

carbons from a subbituminous coal: Pore texture and electrokinetic properties. Carbon, Vol. 31 (5), 815-819, 1993.

Mouloud Benammi, M., Urrutia-Fucugauchi, J., Alva-Valdivia, L.M., Chaimanee, Y., Triamwichanon, S., and Jean-Jacques Jaeger, J.J., Magnetostratigraphy of the Middle Miocene continental sedimentary sequences of the Mae Moh Basin in northern Thailand: evidence for counterclockwise block rotation. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 204(3-4), 373-383, 2002.

Starck, J., Burg' P., Muller, S., Bimer, J., Furdin, G., Fioux, P., Guterl, C.V., Begin, D., Faure, P., and Azambre, B., The influence of demineralisation and ammoxidation on the adsorption properties of an activated carbon prepared from a Polish lignite. Carbon, Vol. 44 (12), 2549-2557, 2006.

Toles, C., Rimmer, S., and Hower, J.C., Production of activated carbons from a washington lignite using phosphoric acid activation. Carbon, Vol. 34 (11), 1419-1426, 1996.

Yang, R.T., Das, S. K., and Tsai, B.M.C., Coal demineralization using sodium hydroxide and acid solutions. Fuel, Vol. 64 (6), 735-742, 1985.

Youssef, A.M., Fine structure of lignituous coals. Carbon, Vol. 13(1), 1-6, 1975.

Ward, C.R. Mineral Matter in Low-Rank Coals and Associated Strata of the Mae Moh Basin, Northern Thailand. International Journal of Coal Geology, 17(1), 69-93, 1991.

Wu, Z., Sugimoto, Y., and Kawashima, H., Effect of demineralization and catalyst addition on N₂ formation during coal pyrolysis and on char gasification. Fuel, Vol. 82 (15-17), 2057-2064, 2003.