การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมผ้า

Modification of Activated Carbon Surface to Improve Adsorption Capacity of Dye

สุพัตรา บุตรเสรีชัย[1] และยุวรัตน์ เงินเย็น[1]

Supattra Budsareechai[1] and Yuvarat Ngernyen[1]

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมถ่านกัมมันต์จากฝักราชพฤกษ์โดยการกระตุ้นทางเคมีและทางกายภาพร่วมกัน โดยขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์ ประกอบด้วย การแช่วัตถุดิบในกรดฟอสฟอริกด้วยอัตราส่วน 1:1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้น นำตัวอย่างไปกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยการเผาที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ วิเคราะห์โดยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ –196°C พบว่า ถ่านกัมมันต์มีค่าพื้นที่ผิว BET 476 m^2/g และมีปริมาตรรูพรุนรวม 0.23 m^3/g จากนั้น นำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยกรดไนตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยสมบัติทางเคมีของพื้นผิววัดโดยการไทเทรตตามวิธีของ Boehm ตัวถูกดูดซับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ สีย้อมผ้าสีแดง 34 โดยศึกษาไอโซเทิร์มการดูดซับและนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยสมการของแลงเมียร์ พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้สามารถดูดซับสีได้ 115 mg/g และปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็น 200 mg/g เมื่อปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยเบส เนื่องจากการมีหมู่ฟังก์ชันเบสบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนั้น สมการของแลงเมียร์ยังใช้อธิบายการดูดซับได้เป็นอย่างดี

คำสำคัญ : ฝักราชพฤกษ์ ถ่านกัมมันต์ การปรับปรุงสมบัติพื้นผิว การดูดซับ สีย้อมผ้า

Abstract

Activated carbon was prepared from golden shower legume by physico-chemical activation. The preparation process consisted of treated raw material with phosphoric acid (H_3PO_4) for 1 h (impregnation weight ratio 1:1) followed by activating with carbon dioxide (CO_2) at 600°C for 1 h. The porous properties of the prepared activated carbon were characterized by adsorption of nitrogen gas (N_2) at –196°C. It was found that the BET surface area and total pore volume were 476 m^2/g and 0.23 m^3/g, respectively. The prepared activated carbon was modified its surface using nitric acid (HNO_3) and sodium hydroxide (NaOH). The surface chemistry of the samples was characterized using Boehm titration. The commercial dye, Red 34, was used as the adsorbate. Adsorption isotherms of dye on prepared activated carbon and surface modified activated carbon were determined and correlated with Langmuir equation. The results showed that the adsorption capacity of the prepared activated carbon was 115 mg/g while the adsorption capacity of the surface modified activated carbon by using NaOH

[1] ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ. ขอนแก่น 40002

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002

treatment was 200 mg/g. This was due to the increases of basic functional group on the activated carbon surface. The adsorption data was in good agreement with Langmuir equation.

Keywords : golden shower legume, activated carbon, surface modification, adsorption, dye

E-mail : tato_chem.eng@hotmail.com

คำนำ

สีย้อม (dye) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตรโครงสร้างซับซ้อน โดยในโมเลกุลสีจะประกอบด้วยวงเบนซิน (benzene ring) และมีโครงสร้างเคมีที่แตกต่างกัน สีย้อมเป็นสารประกอบหลักในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอและฟอกย้อม เป็นสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายได้ยาก ในปัจจุบัน สีย้อมส่วนใหญ่ได้ถูกพัฒนาขึ้นให้มีความคงทนสูง ซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้โดยกระบวนการทางชีววิทยา ดังนั้นจึงไม่ถูกบำบัดโดยกระบวนการบำบัดทางชีววิทยาที่ใช้อยู่ทั่วไป วิธีการกำจัดสีย้อมออกจากน้ำเสียจากกระบวนการย้อมผ้าทำได้หลายวิธี วิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพ คือ การกำจัดสีย้อมโดยการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ ซึ่งสามารถลดระดับความเข้มของสีในน้ำเสียให้อยู่ในระดับต่ำ ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง ผลิตได้จากวัสดุทุกชนิดที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ถ่านหิน และวัสดุชีวมวลประเภทต่าง ๆ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุเหลือทิ้ง เช่น กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม ชานอ้อย ซังข้าวโพด เป็นต้น ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ ประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนการคาร์บอไน-เซชัน (carbonization) และขั้นตอนการกระตุ้น (activation) โดยขั้นตอนการกระตุ้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางกายภาพ โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำ และการกระตุ้นทางเคมี โดยใช้สารเคมี เช่น กรดฟอสฟอริก หรือ ซิงค์คลอไรด์ เป็นต้น (Bansal *et al*., 1988)

เมื่อพิจารณาจากลักษณะโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ พบว่า สมบัติเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ซึ่งเกิดจากการมีอะตอมอื่น ๆ เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน หรืออะตอมอื่นๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน โดยอยู่ในรูปหมู่ฟังก์ชันต่างๆ มีผลต่อพันธะเคมีระหว่างสารดูดซับและสารถูกดูดซับ (Salame and Bandosz, 1999) ดังนั้น จึงสามารถที่จะปรับสภาพเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพื่อให้มีแรงกระทำระหว่างถ่านกัมมันต์และสารถูกดูดซับ เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับให้ดีขึ้น งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการบำบัดน้ำเสียที่มีสีย้อม โดยใช้การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากฝักราชพฤกษ์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมีและทางกายภาพทั้งสองวิธีร่วมกัน จากนั้นทำการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ

อุปกรณ์และวิธีการ

1. การเตรียมถ่านกัมมันต์

บดฝักราชพฤกษ์ด้วยเครื่องบด จากนั้นนำมาร่อนด้วยตะแกรงร่อน mesh no. 18 ขนาดรูตะแกรง 1 mm แช่ฝักราชพฤกษ์ที่ผ่านการร่อนในกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 50 wt% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนสารกระตุ้นต่อวัตถุดิบโดยน้ำหนัก (chemical weight ratio) คือ 1:1 เมื่อครบกำหนดเวลา นำตัวอย่างไปเผาในเตาเผาแบบตั้ง (vertical furnace) โดยบรรจุตัวอย่างในเตาปฏิกรณ์แบบนิ่ง (packed-bed reactor) ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจน โดยมีอัตราการให้ความร้อน 10°C/min

และมีอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจนเท่ากันคือ 200 cm^3/min เมื่อครบกำหนดเวลาทำการปิดเตาเผาและปล่อยให้ตัวอย่างเย็นในเตาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเท่านั้น ถ่านกัมมันต์ที่ได้นำมาล้างด้วยน้ำจน pH เป็นกลาง

วัตถุดิบและถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ นำมาวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณ ได้แก่ คาร์บอนคงตัว สารระเหย เถ้า และความชื้น ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA-50, Shimadsu) ซึ่งมีวิธีการตามที่เสนอโดย Lua and Guo (1998) สำหรับสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ วิเคราะห์โดยใช้การดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ –196°C ด้วยเครื่องมือ Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP 2010, Micromeritics) ซึ่งสมบัติรูพรุนที่พิจารณา ได้แก่ พื้นที่ผิว โดยใช้สมการของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก โดยใช้สมการของ Dubinin–Radushkevich (DR) ปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume) โดยวัดที่ P/P^o = 0.99 และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ซึ่งคำนวณจากสมการ (4X ปริมาตรรูพรุนรวม)/พื้นที่ผิว

2. การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

นำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มาทำการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวโดยการแช่ถ่านกัมมันต์ด้วยกรดไนตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 M เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ถ่านกัมมันต์ 1 กรัม ต่อปริมาตรของกรดหรือเบส 10 ml สำหรับกรณีของกรดไนตริก จะทำที่อุณหภูมิ 70°C ด้วยชุดรีฟลักซ์ ส่วนกรณีของโซเดียมไฮดรอกไซด์จะแช่ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อครบกำหนดเวลานำถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวแล้วมาล้างด้วยน้ำจน pH เป็นกลาง ถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวแล้ว นำมาวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค Boehm titration (Boehm, 1994)

3. การศึกษาการดูดซับสีย้อมผ้า

สีย้อมผ้าที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับ ได้แก่ สีแดง 34 ตราสิงโตตีกลอง ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด คือ 515 nm โดยน้ำเสียที่ใช้เป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่เตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการ และใช้ระบบการดูดซับแบบกะ (batch) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมผ้าเริ่มต้นที่ใช้มีค่า 100 – 2500 mg/l โดยความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมผ้า วัดด้วยเครื่อง UV-spectrophotometer (Agilent 8453)

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. สมบัติของวัตถุดิบ

Table 1 แสดงสมบัติแบบประมาณของฝักราชพฤกษ์ โดยฝักราชพฤกษ์มีปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) เท่ากับ 18.4 % โดยน้ำหนัก มีเถ้า (ash) ในปริมาณน้อยคือ ร้อยละ 2.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งปริมาณคาร์บอนคงตัวของฝักราชพฤกษ์นี้ เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุชีวมวลอื่น ๆ ที่นำมาทำถ่านกัมมันต์ เช่น ชานอ้อย มีปริมาณคาร์บอนคงตัว 24.7 % โดยน้ำหนัก (Kalderis, 2008) แกลบ มีปริมาณคาร์บอนคงตัว 17.7 % โดยน้ำหนัก (Kalderis, 2008) เปลือกเมล็ดยางพารา มีปริมาณคาร์บอนคงตัว 14.0 % โดยน้ำหนัก (Sun and Jiang, 2010) พบว่า ฝักราชพฤกษ์เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการทำถ่านกัมมันต์

Table 1 Proximate analysis of golden shower legume.

Fixed carbon (wt%)	Volatile matters (wt%)	Ash (wt%)	Moisture (wt%)
18.4	74.6	2.1	4.9

2. สมบัติของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ และถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิว

Figure 1 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ –196°C ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ พบว่า ไอโซเทิร์มการดูดซับเป็นชนิด Type I เมื่อแบ่งตาม IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ซึ่งเป็นไอโซเทิร์มที่แสดงลักษณะการดูดซับของตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่

จากไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจน สามารถนำมาหาสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ได้ดังแสดงใน Table 2 พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิว (surface area) และปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume) คือ 476 m^2/g และ 0.23 m^3/g ตามลำดับ โดยมีรูพรุนขนาดเล็ก (micropore volume) 0.22 m^3/g ซึ่งคิดเป็นร้อยละ 96 ของปริมาตรรูพรุนรวม นอกจากนั้น ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ยังมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย คือ 1.96 nm แสดงให้เห็นว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้เป็นตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก

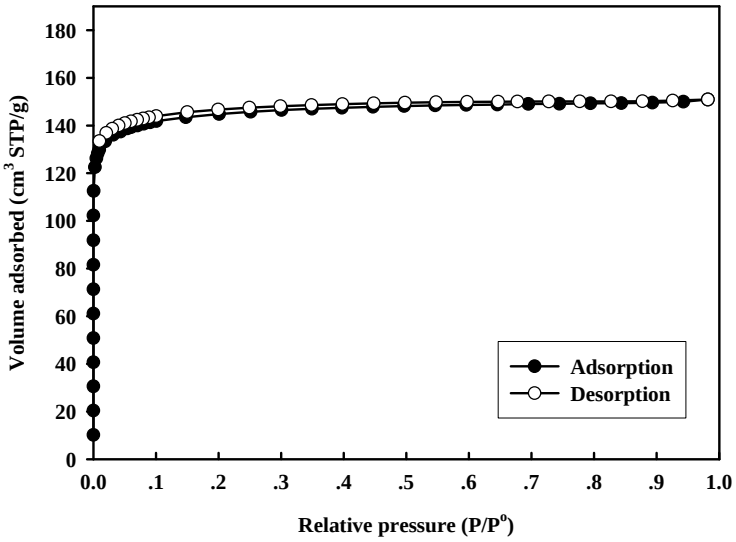

Figure 1 Adsorption and desorption isotherms of N_2 at –196°C of prepared activated carbon (AC).

Table 2 Yield and porous properties of prepared activated carbon (AC).

% Yield	Surface area (m^2/g)	Micropore volume (cm^3/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
46.2	476	0.22	0.23	1.96

Table 3 แสดงสมบัติแบบประมาณของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติแบบประมาณของวัตถุดิบดังแสดงใน Table 1 พบว่า ถ่านกัมมันต์จะมีปริมาณคาร์บอนคงตัว เถ้าและความชื้นมากกว่าวัตถุดิบ แต่จะมีปริมาณสารระเหยน้อยกว่า ซึ่งปริมาณของสารระเหยของถ่านกัมมันต์ที่น้อยกว่าวัตถุดิบ เนื่องมาจากในขั้นตอนการเผากระตุ้นจะเป็นการไล่สารระเหยออกจากโครงสร้าง ทำให้มีสารระเหยลดลง และโครงสร้างจะเหลือคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ทำให้ปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ การที่ถ่านกัมมันต์มีปริมาณความชื้นมากกว่าวัตถุดิบ เนื่องมาจากการเกิดรูพรุนภายในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ ทำให้สามารถดูดซับความชื้นเข้ามาในโครงสร้างได้มากกว่าวัตถุดิบ

Table 3 Proximate analysis of prepared activated carbon (AC).

Fixed carbon (wt%)	Volatile matters (wt%)	Ash (wt%)	Moisture (wt%)
64.9	14.6	7.6	12.9

จาก Table 4 ซึ่งแสดงผลของปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดและเบสโดยหาได้จากวิธี Boehm titration พบว่า เมื่อปรับปรุงพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยกรดไนตริกจะมีปริมาณหมู่กรดเพิ่มมากขึ้น ส่วนปริมาณหมู่เบสจะลดลงจนเป็นศูนย์ ในทางตรงกันข้าม เมื่อปรับปรุงพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณหมู่เบสจะเพิ่มมากขึ้น ส่วนปริมาณหมู่กรดจะลดลง

Table 4 Acid and base values of prepared activated carbon and surface modified activated carbons.

	Acid value (mmol/g)	Base value (mmol/g)
AC	1.70	0.55
AC + HNO_3	3.84	0.00
AC + NaOH	0.57	2.24

3. การศึกษาการดูดซับสีย้อมผ้า

Figure 2 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับสีย้อมผ้าสีแดง 34 ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ (AC) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยกรดไนตริก (AC + HNO_3) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (AC + NaOH) ซึ่งจะเห็นได้ว่า ปริมาณการดูดซับจะลดลงเมื่อปรับปรุงสมบัติพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยกรดไนตริก จาก 115 mg/g เป็น 85 mg/g ในทางตรงกันข้าม เมื่อปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเป็น 200 mg/g

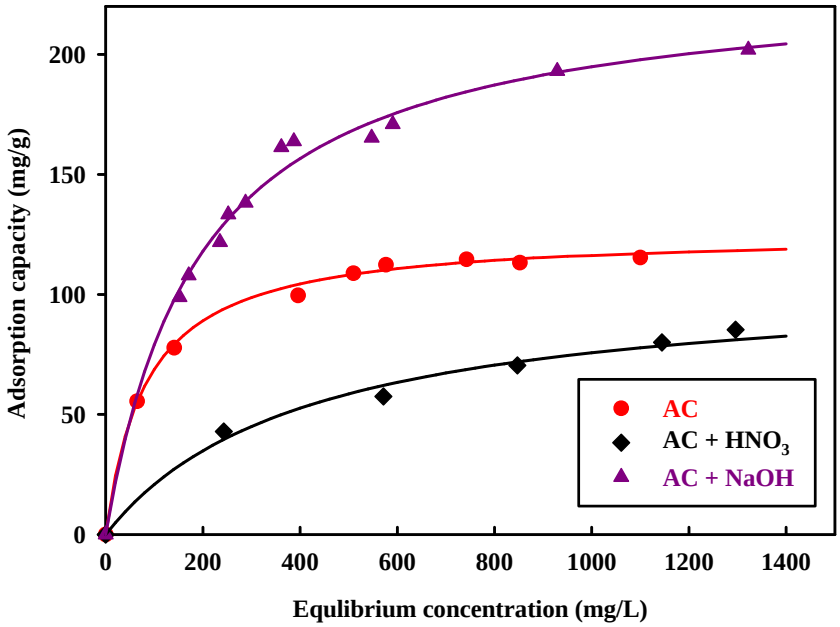

Figure 2 Adsorption isotherms of Red 34 on prepared activated carbon (AC) and surface modified activated carbons. Symbols are experimental data and the line is the Langmuir fit. (initial concentration 100 – 2500 mg/l).

ไอโซเทิร์มการดูดซับดังแสดงใน Figure 2 สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของแลงเมียร์ โดยสมการอยู่ในรูป

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับที่สมดุล (mg/g) q_m คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับมากที่สุด (mg/g) K_L คือ ค่าคงที่ของ Langmuir (L/mg) และ C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)โดยค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ได้จากการใช้สมการของแลงเมียร์ แสดงใน Table 5 ซึ่งพบว่า ไอโซเทิร์มการดูดซับของทั้ง 3 ตัวอย่าง สามารถอธิบายได้ดีด้วยสมการของ Langmuir โดยมีค่าสัมประสิทธ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient, R^2) มากกว่า 0.95

Table 5 Fitting parameters of Langmuir equation.

	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
AC	126.09	0.012	0.9901
AC + HNO_3	106.99	0.002	0.9609
AC + NaOH	232.75	0.005	0.9506

สรุปผลและเสนอแนะ

การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากฝักราชพฤกษ์ด้วยกรดไนตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีความเข้มข้นและระยะเวลาในการปรับปรุงเท่ากัน คือ 1 M และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่า การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสีย้อมผ้าสีแดง 34 ให้มากขึ้นจาก 115 mg/g เป็น 200 mg/g ในทางตรงกันข้าม การปรับปรุงด้วยกรดไนตริก ทำให้การดูดซับสีย้อมลดลงเป็น 85 mg/g

งานวิจัยต่อไป ควรศึกษาผลของความเข้มข้นของสาร และระยะเวลาในการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ต่อปริมาณหมู่ฟังชันที่ได้ และประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมผ้า

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประเภททุนเริ่มต้นวิจัย

เอกสารอ้างอิง

Bansal R. C., Donnet J.-B. and Stoeckli F. 1988. **Active Carbon**, Marcel Dekker, New York.

Boehm H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon** 32: 759-769.

Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P. and Diamadopoulos E. 2008. Production of activate carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology** 99: 6809-6816.

Lua A. C. and Guo J. 1998. Preparation and Characterization of chars from oil palm waste. **Carbon** 36: 1663-1670.

Salame I. I. and Bandosz T. J. 1999. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science** 210: 367-374.

Sun K. and Jiang J. C. 2010. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. **Biomass and Bioenergy** 34: 539-544.