

ยุวรัตน์ เงินเย็น : ถ่านกัมมันต์จากไม้: การเตรียม การปรับปรุงสมบัติพื้นผิว และ การศึกษาการดูดซับ (WOOD-BASED ACTIVATED CARBON: PREPARATION, SURFACE MODIFICATION, AND ADSORPTION STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย, 298 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียม การปรับปรุงสมบัติพื้นผิว และการศึกษากระบวนการดูดซับของถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัสและไม้กระถินณรงค์ ขอบเขตเขตของงานวิจัยนี้ครอบคลุมถึงการเตรียมถ่านกัมมันต์โดยวิธีกระตุ้นทางเคมีและทางกายภาพเพื่อศึกษาผลของสภาวะการเตรียมต่อโครงสร้างความพรุนของถ่านกัมมันต์ การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยวิธีออกซิเดชันเพื่อเพิ่มสมบัติความเป็นขั้ว และการนำถ่านกัมมันต์ที่ปรับเคมีพื้นผิวแล้วมาศึกษาสมดุลการดูดซับไอน้ำ ไอของเมทานอล และเอทานอล และโลหะหนักที่มีประจุบวกจากสารละลาย เพื่อศึกษาบทบาทของหมู่ฟังก์ชันพื้นผิว

ผลการทดลองพบว่า สำหรับไม้ทั้งสองชนิด การกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกให้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมสูงกว่าการกระตุ้นทางกายภาพด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการกระตุ้นด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ถ่านกัมมันต์ที่รูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดเล็ก ในขณะที่การกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกให้ถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนรูพรุนขนาดกลางและใหญ่เพิ่มมากขึ้น สำหรับการกระตุ้นทั้งสองวิธีภายใต้สภาวะการเตรียมเหมือนกัน ไม้ยูคาลิปตัสจะให้ความพรุนสูงกว่าไม้กระถินณรงค์

การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไม้ยูคาลิปตัสทำโดยการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ โซเดียมเปอร์ออกไซด์ โซเดียมคลอไรด์ กรดไนตริก และอากาศ โดยปริมาณและชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวสามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยกรดและเบส, ฟลูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี, เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี, การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ และค่าความเป็นกรดเป็นด่างที่ประจุพื้นผิวเป็นศูนย์ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของหมู่ฟังก์ชันกรดเพิ่มขึ้นหลังจากออกซิเดชันด้วยสารออกซิไดซ์ชนิดต่าง ๆ โดยหมู่กรดคาร์บอกซิลิกมีร้อยละการเพิ่มขึ้นมากที่สุด รองลงมาคือ หมู่ฟีนอลิกและหมู่แลคโตนิก ตามลำดับ การเพิ่มเวลา อุณหภูมิ และความเข้มข้นของกรดขณะออกซิเดชัน จะช่วยเพิ่มปริมาณของแต่ละหมู่ฟังก์ชันและปริมาณหมู่กรดรวม แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ หลังการออกซิเดชันของทุกสารออกซิไดซ์ สำหรับการออกซิเดชันด้วยอากาศพบว่า ให้ปริมาณหมู่กรดคาร์บอกซิลิกและปริมาณหมู่กรดรวมสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารออกซิไดซ์ชนิดอื่น ๆ นอกจากนี้ ยังพบว่าโครงสร้างความพรุนของถ่านกัมมันต์เริ่มต้นมีผลต่อการเกิดหมู่ฟังก์ชันเมื่อใช้กรดไนตริกเป็นสารออกซิไดซ์ โดยจะมีความ

เข้มข้นกรดต่ำสุดที่สามารถให้ปริมาณหมู่กรดได้มากที่สุด โดยความเข้มข้นนี้มีค่าเพิ่มขึ้นตามพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์เริ่มต้นที่มากขึ้น นอกจากนี้ กระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ยังมีผลต่อปริมาณการเกิดหมู่ฟังก์ชัน กล่าวคือ เมื่อออกซิเดชันที่สภาวะเดียวกัน ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยวิธีกระตุ้นทางเคมีจะให้ปริมาณหมู่กรดรวมสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยวิธีทางกายภาพ สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ถูกล้างด้วยน้ำแล้วและนำไปผ่านกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน พบว่ากระบวนการให้ความร้อนทำให้ปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดรวมลดลง โดยหมู่กรดคาร์บอกซิลิกจะมีความเสถียรทางความร้อนน้อยที่สุด ตามด้วยหมู่แลคโตนิก และหมู่ฟีนอลิก ตามลำดับ

การดูดซับไอน้ำซึ่งเป็นสารที่มีขั้วสูงและมีขนาดโมเลกุลเล็ก พบว่า ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นกับโครงสร้างความพรุนและหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวบนถ่านกัมมันต์ ในขณะที่การดูดซับไอเมทานอลและไอเอทานอลซึ่งเป็นสารที่มีขั้วต่ำกว่าและมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า พบว่า เพิ่มขึ้นกับโครงสร้างความพรุนของถ่านกัมมันต์เท่านั้น ปริมาณการดูดซับไอน้ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของถ่านกัมมันต์เพิ่มมากขึ้น และกระบวนการทางความร้อนซึ่งทำให้หมู่กรดคาร์บอกซิลิกลดลงจะส่งผลให้ปริมาณการดูดซับไอน้ำลดลงด้วย ดังนั้น หมู่กรดคาร์บอกซิลิกเป็นหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวที่มีบทบาทสำคัญในการดูดซับไอน้ำ

การดูดซับไอออนตะกั่ว สังกะสี ทองแดง และแคลเซียมจากสารละลาย มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อถ่านกัมมันต์ถูกล้างด้วยน้ำ โดยสามารถดูดซับตะกั่วได้สูงสุด รองลงมาคือ สังกะสี ทองแดง และแคลเซียม ตามลำดับ และการดูดซับในระบบสารคู่ของโลหะเหล่านี้ พบว่า มีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับการดูดซับในระบบสารเดี่ยว โดยการมีแคลเซียมอยู่ในระบบสารคู่จะไม่ส่งผลกระทบต่อ การดูดซับของสารอีกตัวหนึ่ง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อนักศึกษา\_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา\_\_\_\_\_

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม\_\_\_\_\_

YUVARAT NGERNYEN : WOOD-BASED ACTIVATED CARBON:  
PREPARATION, SURFACE MODIFICATION, AND ADSORPTION  
STUDY. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. CHAIYOT  
TANGSATHITKULCHAI, Ph.D. 298 PP.

ACTIVATED CARBON/SURFACE MODIFICATION/ADSORPTION/  
WOOD PRECURSORS

The overall objective of this thesis research was to perform an extensive study on the preparation, surface modification, and adsorption of activated carbon from eucalyptus and wattle woods. The scope of the research covered the preparation of activated carbon by chemical and physical activation under different conditions, surface modification of activated carbon by oxidation methods to enhance the hydrophilic characteristic, and the studies of equilibrium adsorption of water vapor, methanol vapor, ethanol vapor, and heavy metal cations from solution on surface-modified activated carbon to investigate the role of surface functional groups.

On the preparation results, for both woods, chemical activation with  $H_3PO_4$  was found to give activated carbon with higher surface area and total pore volume than that obtained by physical activation with  $CO_2$ . Activated carbons derived from  $CO_2$  activation produced mainly micropore whereas  $H_3PO_4$  activation produced activated carbons with higher proportions of mesopore and macropore volume. For both activation methods, eucalyptus wood gave better pore development than wattle wood under the same preparation conditions studied.

Various types of oxygen functional groups were introduced onto the surface of eucalyptus wood-based activated carbon through oxidation using  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HNO}_3$ , and air. Acid/base titration, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis, and pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) were used to characterize the amount and types of surface functional groups. The results showed that the content of acidic oxygen functional groups increased after oxidation with all oxidizing agents used. The percent increase in functional group concentration followed the order, carboxylic acid > phenolic > lactonic for all oxidation methods. The increasing of oxidation time, oxidation temperature, and acid concentration increased the total acid group and the amount of each acidic functional group, whereas the distribution of each functional group remained unaffected after all oxidation treatments. Air oxidation gave the highest total acidic groups and highest amount of carboxylic acid in the carbon as compared with the oxidation in liquid phase. Porous structure of the original activated carbon had an effect on the introduction of oxygen functional groups when using  $\text{HNO}_3$  as oxidizing agent. There existed a minimum acid concentration corresponding to the available surface area that could introduce maximum amount of acidic surface groups. The preparation method of activated carbon also had a direct effect on the amount and distribution of functional groups with the original activated carbon prepared by chemical method giving higher total acidic groups compared to the original activated carbon prepared by physical method at the same oxidation conditions. The oxidized activated carbon was also heat treated at high temperatures to study the change in oxygen functional groups related to their thermal stabilities. It was found that heat treatment process decreased the amount of total acidic functional

groups with carboxylic acid group having the least thermal stability followed by lactonic and phenolic groups.

The adsorption of polar molecules with higher polarizability and smaller molecular size (water vapor) was found to depend on both porous structure and surface functional groups of the carbon, while the adsorptions of lower polarizability and larger molecular size (methanol and ethanol vapors) depended only on the porous structure of carbons. The amount of water adsorbed was found to increase with carbon having higher surface area and pore volume as well as higher carboxylic acid group. Heat treatment process which lowered the amount of the carboxylic acid group decreased the amount of water adsorbed. Therefore, carboxylic acid group played an important role in the process of water adsorption.

The adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  ions was enhanced by the surface oxidation of activated carbon with the order of  $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ . The competitive adsorptions in binary systems of these ions decreased the uptake of individual metal ions in solutions, with the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  in the binary system giving no effect on the adsorption of the other ion.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2007

Student's Signature \_\_\_\_\_

Advisor's Signature \_\_\_\_\_

Co-advisor's Signature \_\_\_\_\_