

ทฤษฎีและสมมติฐานที่สำคัญ

1. วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์

. วัสดุที่นำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์มักมีสมบัติดังนี้ เป็นวัสดุเหลือทิ้งหรือมีราคาถูก, มีปริมาณคาร์บอนสูง, มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ, มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม้สลายตัวเมื่อเก็บ ฯลฯ และสามารถใช่ผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูงได้

การผลิตถ่านกัมมันต์สามารถเริ่มจากวัตถุดิบโดยตรง หรือเริ่มจากวัตถุดิบที่เป็นถ่านแล้วก็ได้ วัตถุดิบที่ใช้ผลิตถ่านกัมมันต์มักเป็นพวกอินทรีย์วัตถุ (หมายถึงสารที่มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ) เป็นส่วนใหญ่ สามารถแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆ ได้ดังนี้ (เกศรา นุตาลัย และคณะ, 2531) พวกเซลลูโลสที่มาจากพืช เช่น แกลบ, กะลามะพร้าว, ชี้เลื่อย, ชานอ้อย หรือซังข้าวโพด, พวกถ่านหิน เช่น ลิกไนต์, พีท (peat) และส่วนต่าง ๆ ของสัตว์ เช่น เลือด, กระดูก ซึ่งพิจารณาวัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่เคยได้มีการศึกษาใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 วัตถุดิบชนิดต่างๆ ที่ได้มีการศึกษาใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์

ขาน้อย (bagases)	วัชพืชทะเล (kelp and seaweed)
กากของบีท (beet-sugar sludges)	เขม่า (lampblack)
เลือด (blood)	กากหนัง (leather waste)
กระดูก (bones)	ลิกนิน (lignin)
สารจำพวกแป้ง (carbohydrates)	ถ่านลิกไนท์ (lignite)
เมล็ดพืช (cereals)	กากน้ำตาล (molasses)
ถ่านหิน (coal)	เปลือกลูกนัท (nut shell)
กะลามะพร้าว (coconut shells)	หินน้ำมัน (oil shale)
เมล็ดกาแฟ (coffee beans)	พีท (peat)
ซังข้าวโพด (corn cobs and cornstalks)	กากกรดปิโตรเลียม
เปลือกเมล็ดฝ้าย (cotton seed hulls)	(petroleum acid sludge)
ของเสียโรงงานกลั่นสุรา (distillery waste)	ถ่านหินน้ำมัน (petroleum coke)
ปลา (fish)	กากโปตัสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์
ฝุ่นของปล่องไฟ (flue dust)	(potassium ferrocyanide residue)
เมล็ดผลไม้ (fruit pits)	ของเสียจากเยื่อกระดาษ
แกรไฟต์ (graphite)	(pulp-mill waste)
ไม้ (wood), ไม้เลื่อย (sawdust)	ของเสียจากยาง (rubber waste)

สำหรับวัตถุดิบที่ใช้เป็นวัตถุดิบในรูปถ่าน มักเป็นถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์อินทรีย์วัตถุ หรือที่เรียกว่าถ่านสังเคราะห์ (artificial char) หรืออาจเป็นถ่านที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (natural char) เช่น ถ่านหินก็ได้

ถ่านสังเคราะห์ยังแบ่งตามอินทรีย์วัตถุที่ใช้เป็น 2 ประเภท (Berl, 1938) คือ ถ่านสังเคราะห์เนื้อแข็ง (hard artificial char) เช่น ถ่านหินน้ำตาล, ถ่านไม้ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ที่ความดันสูง ฯลฯ และถ่านสังเคราะห์เนื้ออ่อน (soft artificial char) เช่น ถ่านไม้, ถ่านขาน้อย, ถ่านแกลบ, ถ่านหินน้ำมัน, กากน้ำตาล ฯลฯ

สำหรับวัสดุที่มีปริมาณคาร์บอนต่ำ อาจนำไปคาร์บอนไนซ์ก่อนเพื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนให้สูงขึ้น

ตัวอย่างสมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์
แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์และการใช้ประโยชน์
(Bansel and coworker, 1988)

วัสดุ	ค่าคาร์บอน	ค่าสารระเหย	ค่าความหนาแน่น	ค่าเก่า	การใช้ประโยชน์
ไม้เนื้ออ่อน	40-45	55-60	0.40-0.50	0.3-1.1	การดูดซับในสารละลาย
ไม้เนื้อแข็ง	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	การดูดซับในสารละลาย
ลิกนิน	35-40	58-60	0.30-0.40	—	การดูดซับในสารละลาย
เปลือกถั่ว	40-45	55-60	1.40	0.5-0.6	การดูดซับไอ
ลิกไนท์	55-70	25-40	1.00-1.35	5.0-6.0	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้ออ่อน	65-80	20-30	1.25-1.50	2.0-12	การดูดซับในสารละลายและไอ
ปิโตรเลียมโค้ก	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	การบำบัดน้ำเสีย
ถ่านหินเนื้อแข็ง	70-75	10-15	1.45	5-15	การดูดซับไอ
ถ่านหินเนื้อแข็ง	85-95	5-10	1.50-1.80	2-15	การดูดซับไอ

จะเห็นว่ามักเลือกใช้วัสดุที่มีค่าเก่าต่ำ หนึ่งสมบัติของถ่านกัมมันต์ขึ้นกับชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุดิบ เอกสารดังกล่าวให้ข้อสังเกตไว้ว่า วัสดุที่มีความหนาแน่นต่ำและสารระเหยสูง เช่น ไม้, ลิกนิน ฯลฯ มักได้ถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาตรของรูพรุน (pore volume) สูง และความหนาแน่นต่ำ ซึ่งใช้ดูดซับแก๊สได้ไม่ดี ส่วนวัสดุที่มีความหนาแน่นสูงและมีสารระเหยสูง เช่น กะลามะพร้าว ฯลฯ จะทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore volume) สูง สามารถใช้ดูดซับได้ทั้งในสารละลายและแก๊ส อย่างไรก็ตามสมบัติของถ่านกัมมันต์ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น วิธีการผลิต, ภาวะที่ใช้ เป็นต้น ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะระบุให้แน่นอนว่าวัสดุชนิดใด จะใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมกับงานแบบใด

2. กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์

ในปัจจุบันกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์มีมากมายหลายวิธี ขึ้นอยู่กับว่าวัสดุดิบคืออะไร ลักษณะและสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ แต่โดยทั่วไปกระบวนการดังกล่าวประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ๆ 2 ขั้นตอนคือ การคาร์บอนไนซ์ (carbonization) และการกระตุ้น (activation)

2.1 การคาร์บอนไนซ์ (carbonization) (Hassler, 1974)

การคาร์บอนไนซ์เป็นกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) รูปแบบหนึ่งที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของชาร์ (char) ที่เป็นของแข็งมากกว่าน้ำมันทาร์ (tar) และแก๊ส ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนให้สูงขึ้น

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งโดยทางอ้อม และทางตรงที่ได้จากการออกซิเดชันเพียงบางส่วนหรือเกิดจากปฏิกิริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อน ในภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีการถ่ายโอนความร้อนให้เกิดการไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของชาร์ และแก๊ส

วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์ โดยเฉพาะวิธีการกระตุ้นด้วยไอน้ำนั้น ต้องการสมบัติที่สำคัญคือ มีปริมาณสารระเหยต่ำ, ค่าคาร์บอนคงตัวสูง, มีความพรุนสูง และมีความแข็งแรงต่อการขัดสี ซึ่งในธรรมชาติไม่พบสมบัติที่ต้องการทั้งหมด ดังนั้นต้องทำการคาร์บอนไนซ์ให้เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนเป็นการไล่ทาร์ แล้วเปลี่ยนเป็นถ่านชาร์

2.2 การกระตุ้น (activation) (Hassler, 1974)

การกระตุ้น คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิว และการทำให้ผิวมีความว่องไวมากขึ้น

Mukherjee (1947) ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้เป็น 3 ความหมาย คือ

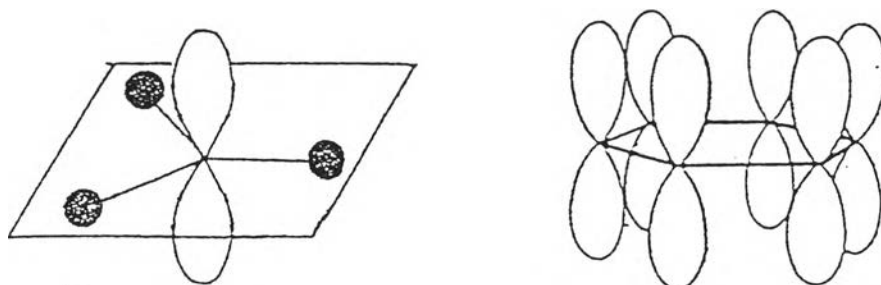
ก. เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมีทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน

ข. เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึง ทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้นโดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น

ค. เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุหรืออนินทรีย์วัตถุต่างๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ (active centers)

วัตถุดิบซึ่งส่วนมากเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งที่เป็นโซ่ยาว และที่เป็นวงเมื่อนำมาคาร์บอนไนซ์ จะเกิดการสร้างวงอะโรมาติก (aromatization) โดยอะตอมคาร์บอนซึ่งเดิมสร้างพันธะโดยใช้ออร์บิทัลจากชั้น 2s จำนวน 1 ตัว และชั้น 2p จำนวน 3 ตัว จะเปลี่ยนมาใช้ออร์บิทัลจากชั้น 2s จำนวน 1 ตัว และชั้น 2p จำนวน 2 ตัว และมีออร์บิทัลอิสระจากชั้น 2p อีก 1 ตัว (sp^2 hybridization) จึงเกิดพันธะแบบซิกมา (σ bond) กับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง 3 ตัวเรียงตัวกันเป็นรูปสามเหลี่ยมในระนาบเดียวกันและออร์บิทัลอิสระที่เหลือ จะ

โคจรอยู่บนและล่างระนาบ พร้อมทั้งเกิดพันธะแบบไพ (pi bond) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ในที่สุดจะเกิดเป็นวงแหวนเหลี่ยมที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ (resonance) ได้ทั่วโครงสร้าง ซึ่งเรียกว่าวงเบนซิน หรือวงอะโรมาติก วงเบนซินแต่ละวงจะเชื่อมติดกันจนมีลักษณะเป็นแผ่น ในโครงสร้างถ่านจะมีแผ่นของวงเบนซินนี้อยู่หลายแผ่น เรียงตัวกันเป็นชั้นๆอย่างไม่เป็นระเบียบ

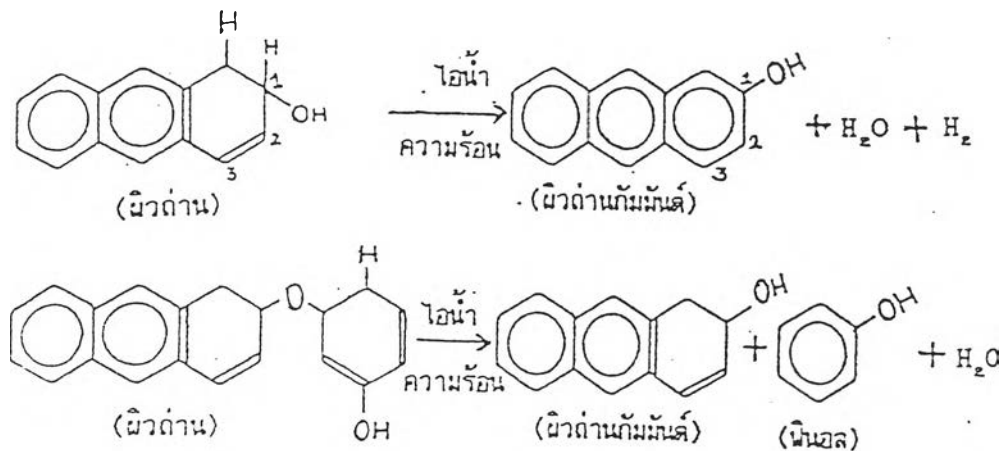


รูปที่ 2.1 ตำแหน่งของอิเล็กตรอนของคาร์บอนที่เกิดจากเอสพี-2 ไฮบริดไดเซชัน

การเรียงตัวกันเป็นชั้น ๆ นี้ จะเกิดแรงผลักระหว่างชั้น จากไพอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่บนและล่างของแต่ละชั้น ถ่านจะสร้างเสถียรภาพด้วยการใช้ไพอิเล็กตรอนสร้างพันธะโดยการดึงอะตอมแปลกปลอมอื่นเข้าสู่โครงสร้าง เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน หรือฟอสฟอรัส ฯ แต่การดึงอะตอมออกซิเจนจากบรรยากาศจะง่ายที่สุด ดังนั้นจึงมักพบออกซิเจนในโครงสร้างถ่านเสมอ

สำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยแก๊สออกซิไดซ์ เป็นการจัดเรียงโครงสร้างถ่านที่มีเสถียรภาพแล้ว แต่อำนาจในการดูดซับต่ำ ดังรูปที่ 2.2 เป็นภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ก่อนเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้น อะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซีจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อย เนื่องจากคาร์บอนที่ตำแหน่งที่ 1 มีความเป็นบวกจากผลของแรงดึงดูดไฟฟ้าของออกซิเจน เมื่อเกิดปฏิกิริยากับไอน้ำโดยใช้ความร้อนเป็นตัวเร่ง จะมีการกำจัดอะตอมไฮโดรเจนออกจากโครงสร้าง เพื่อสร้างพันธะไพอีกหนึ่งพันธะ ทำให้เกิดวงเบนซิน ซึ่งเป็นที่ทราบดีแล้วว่าวงเบนซินมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง จึงช่วยเพิ่มความหนาแน่นอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจน เมื่อเกิดการดูดซับกับอิออนหรือโมเลกุลที่มีขั้วเป็นบวก จึงเกิดได้ดีขึ้น ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ยังหมายถึงการล้างโมเลกุลแปลกปลอมต่างๆ เช่น ทาร์ (tar) ฯลฯ ออกจากบริเวณที่ใช้ในการดูดซับซึ่งเกิดในช่วงคาร์บอนีซิ่ง ดังรูปที่ 2.2 ข

เป็นภาพจำลองการกำจัดโมเลกุลฟีนอลออกจากโครงสร้างของถ่าน ฟีนอลเป็นสารชนิดหนึ่งในน้ำมันหาร์ท หมู่ไฮดรอกซีของฟีนอลจะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงเบนซีนของฟีนอลลดลง เนื่องจากผลของแรงดึงทางไฟฟ้าของออกซิเจน ทำให้ออกซิเจนตำแหน่งที่ 1 มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยลง เมื่อเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยไอน้ำและความร้อน จะทำให้ฟีนอลหลุดออกทำให้ออกซิเจนตำแหน่งที่ 1 มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น อันอาจการดูดซับจึงสูงขึ้น



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์

(ก) (บน) การจัดเรียงโครงสร้าง (ข) (ล่าง) การกำจัดโมเลกุลแปลกปลอม

การกระตุ้นถ่านกัมมันต์สามารถทำได้ 2 วิธี คือ

2.2.1 วิธีกระตุ้นทางเคมี (chemical activation)

เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยให้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน โดยมี ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl₂) นอกจากนั้นยังมี แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂) กรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) เป็นต้น ข้อดีของวิธีนี้คือใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก (400-600 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อเสียคือ มีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ทำให้ต้องเสียเวลาและ ค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าวออกเพิ่มขึ้น รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้ก็ต้องเป็นชนิดพิเศษที่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ เพราะสารเคมีเหล่านี้เป็นสารกัดกร่อน

2.2.2 วิธีกระตุ้นทางฟิสิกส์ (physical activation)

เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ เช่น การจัดเรียงตัวใหม่ ฯลฯ ซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้น นิยมใช้แก๊สออกซิไดซ์ต่างๆ เช่น ไอน้ำร้อนยวดยิ่ง, แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), แก๊สออกซิเจน เป็นต้น ร่วมกับการใช้ความร้อน ปฏิริยาการกระตุ้นอาจเกิดความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมากถึง 1200 องศาเซลเซียส และพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้จะมีคุณภาพต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์

ปัจจัยที่มีผลต่อการกระตุ้นวิธีนี้คือ (Hassler, 1967) ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่มีอยู่ในวัตถุดิบ, สมบัติทางเคมีและอัตราส่วนของแก๊สที่ใช้, อุณหภูมิขณะเกิดปฏิริยา และระยะเวลาของการเกิดปฏิริยา

ข้อดีของการกระตุ้นวิธีนี้คือ ไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าวิธีกระตุ้นด้วยสารเคมี (700-1200 องศาเซลเซียส)

กระบวนการกระตุ้น คาร์บอนทำปฏิริยากับสารออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนออกไซด์แพร่ออกจากผิวของคาร์บอนเกิดแก๊สซิฟิเคชันบางส่วนของเม็ดถ่านเป็นรูพรุนขึ้นในโครงสร้างของถ่าน ถ่านจากการคาร์บอนไนซ์ประกอบด้วยรูพรุนเล็กๆ จำนวนมากเกิดจากช่องว่างระหว่างผลึกในการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอม รูพรุนนี้มักจะถูกบรรจุไว้ด้วยทาร์ที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนและถูกขวางด้วยอะมอฟัสคาร์บอน การกระตุ้นจึงเป็นการเปิดรูที่ถูกปิดและสร้างรูใหม่ขึ้นมาด้วย

ปฏิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนเป็นกระบวนการที่ซับซ้อน ตัวทำปฏิริยาจะถูกส่งเข้ามาครอบผิวของอนุภาคและแพร่เข้าไปในรู ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิริยาจึงขึ้นกับความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิก็นปัจจัยที่สำคัญของกระบวนการออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิต่ำอัตราการเกิดปฏิริยาเคมีระหว่างคาร์บอนกับตัวออกซิไดซ์จะต่ำเป็นผลให้ได้รูพรุนที่ต้องการช้า ที่อุณหภูมิสูงเกินกว่าอัตราการแพร่ของตัวออกซิไดซ์เข้าไปในอนุภาค ปฏิริยาออกซิเดชันจะเกิดที่ผิวของอนุภาคทำให้เกิดการสูญเสียคาร์บอนโดยไม่ทำให้เกิดรูพรุน

ปฏิริยาแก๊สซิฟิเคชันของถ่านที่เกิดขึ้นในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ แสดงดังสมการที่ 1 และ 2 (Rodriguez-Reinosa and Lanires-Salano, 1965)

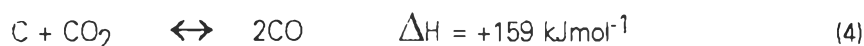


อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (r) สามารถเขียนแบบ Langmuir-Hinshelwood ได้ดังนี้

$$r = \frac{k P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

โดย $P_{\text{H}_2\text{O}}$ และ P_{H_2} เป็นความดันย่อยของแก๊ส H_2O และ H_2 , k =ค่าคงที่อัตรา, K_1 และ K_2 คือค่าคงที่ของการดูดซับ

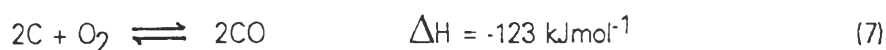
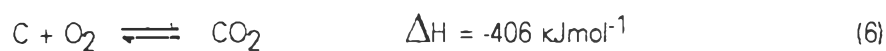
ปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของถ่านที่เกิดขึ้นในการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งแสดงดังสมการที่ 4



$$r = \frac{k P_{\text{CO}_2}}{1 + K_1 P_{\text{CO}_2} + K_2 P_{\text{CO}}} \quad (5)$$

โดย P_{CO_2} และ P_{CO} เป็นความดันย่อยของแก๊ส CO_2 และ CO , k =ค่าคงที่อัตรา, K_1 และ K_2 คือค่าคงที่ของการดูดซับ

ในการกระตุ้นด้วยออกซิเจนหรืออากาศ ปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่เกิดง่าย และเร็วกว่าไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 6 และ 7



ปฏิกิริยาทั้งสองเป็นแบบคายความร้อน กลไกของปฏิกิริยายังไม่ทราบแน่ชัดว่าคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้นของคาร์บอนออกซิเดชันหรือคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นก่อนแล้วทำปฏิกิริยาเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ปัจจุบันมองว่าทั้งคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นต้น (Smisek, 1970) และอัตราส่วนระหว่าง

คาร์บอนมอนอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถ่านที่ถูกกระตุ้นด้วยอากาศที่มีออกซิเจนปนอยู่จะเกิดหมู่ฟังก์ชันนัลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบขึ้นที่ผิวของถ่านเป็นจำนวนมากแต่อากาศก็ไม่ค่อยนิยมที่จะใช้เป็นตัวกระตุ้นเพราะควบคุมได้ยากและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้ไม่สามารถรักษาอุณหภูมิในเตาให้คงที่ไว้ได้ ดังนั้นออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงเกินไป

Ergun และ Mentser (1965) ได้สร้างสมการและทำการทดลองเกี่ยวกับการกระตุ้นด้วยไอน้ำ โดยสมมุติว่าบริเวณที่กลายเป็นจุดว่องไวในการดูดซับเกิดจากโมเลกุลของไอน้ำทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่อิสระ(C_F) ผลที่ได้คือ แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนที่เกาะกับออกซิเจน(C_O) ดังสมการ ที่ 8



การที่มี C_O มาก แสดงว่าปฏิกิริยาการกระตุ้นเกิดได้ดี อย่างไรก็ตาม C_O สามารถเกิดการสลายตัวได้ดังนี้



โดย $n=0,1,2$ ถ้า $n=2$ หมายความว่าปฏิกิริยาดังกล่าวจะเพิ่มจุดที่เกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 8 มีผลให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น ถ้า $n=1$ แสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวดังกล่าวไม่มีผลต่อถ่านกัมมันต์ที่ได้ แต่ถ้า $n=0$ แสดงว่าถ่านกัมมันต์จะมีความว่องไวน้อยลง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) ที่เกิดในสมการที่ 9 สามารถดึงอะตอมออกซิเจนออกจาก C_O ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ C_F ในทางย้อนกลับ C_F ก็สามารถดึงอะตอมออกซิเจนออกจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วเกิด C_O ได้ดังสมการที่ 10 ซึ่งก็เป็นปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั่นเอง



จากการทดลองของ Ergun และ Mentser พบว่าค่าคงที่สมดุลขึ้นกับอุณหภูมิ ไม่ขึ้นกับชนิดของคาร์บอน และที่อุณหภูมิ 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดอนุภาคไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา สรุปได้ว่าการแพร่ผ่านแผ่นฟิล์ม (film boundary diffusion) ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา

3. ลักษณะและโครงสร้างของถ่านกัมมันต์

3.1 ลักษณะและชนิดของถ่านกัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ หมายถึง สารดูดซับชนิดหนึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ อาจอยู่ในรูปผงหรือเม็ดก็ได้ ใช้ประโยชน์ในการกำจัดกลิ่น สี หรือแก๊ส โดยทั่วไปมีลักษณะดังนี้ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก, มีพื้นที่ผิวมาก, มีความจุในการดูดซับสูง, มีความว่องไวในการดูดซับสูง และมีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous structure) จำนวนมาก

ชนิดของถ่านกัมมันต์ซึ่งแบ่งตามเกณฑ์ต่างๆ คือ (เกศรา นุตาลัย, 2531)

แบ่งตามชนิดของตัวกระตุ้น ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้สารเคมีทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน (chemical activated carbon) มักเป็นพวกที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ และถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการใช้แก๊สออกซิไดซ์ (physical activated carbon) มักเป็นพวกที่มีรูพรุนขนาดเล็ก

แบ่งตามขนาดของรูพรุนบนผิวคาร์บอน ได้แก่ ขนาดเล็ก (micropores) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนไม่เกิน 1.5 นาโนเมตร มักใช้ในการดูดซับแก๊สหรือไอระเหย, ขนาดกลาง (transitional pores or mesopores) คือถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนประมาณ 1.5 ถึง 100 นาโนเมตร มักใช้ในปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic reaction) และขนาดใหญ่ (macropores) คือ ถ่านกัมมันต์ที่มีรัศมีของรูพรุนใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร มักใช้ในการฟอกสีและการผลิตยา

แบ่งตามความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์ที่ได้ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นต่ำ ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้ในภาวะที่เป็นสารละลาย เช่น การฟอกสีน้ำตาลดิบ หรือการทำน้ำให้บริสุทธิ์ ฯลฯ และถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นสูง ถ่านกัมมันต์ประเภทนี้มักใช้ดูดแก๊สพิษหรือไอระเหย

แบ่งตามชนิดของสารที่ถูกดูดซับ ได้แก่ ดูดซับแก๊ส (gas adsorbents) คือถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับแก๊สพิษและไอสารอินทรีย์ มักใช้ถ่านจากการคาร์บอนไนซ์และมีความแข็ง (hard artificial char) เป็นวัตถุดิบในการผลิต, ดูดซับสี (colour adsorbents) คือถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการฟอกสี มักใช้ถ่านจากการคาร์บอนไนซ์และไม่แข็ง (soft artificial char) และดูดซับโลหะ (metal adsorbents) คือถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการแยกโลหะต่างๆ เช่น แยก ทอง, เงิน ออกจากแร่ที่ขุดได้

แบ่งตามรูปร่างลักษณะ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (powder activated carbon) ทำได้โดยการเอาถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้มาบด รูปร่างจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับวิธีการบดซึ่งจะมีผลทำให้สมบัติการดูดซับแตกต่างกันไป ถ่านกัมมันต์ชนิดผงนี้นิยมใช้สำหรับการดูดสี ในภาวะที่เป็นของเหลวส่วนใหญ่โดยทั่วไปมีขนาด 5-100 ไมโครเมตร และถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (granular activated carbon) ทำจากวัตถุดิบที่เป็นเม็ด หรือแบบผงทำให้เป็นเม็ดโดยการเติมตัวประสาน (binding agent) ตัวอย่าง เช่น ทาร์ (tar) แล้วนำมาอัดเป็นเม็ด วัตถุดิบที่นิยมทำถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ดได้แก่ วัตถุดิบที่ค่อนข้างแข็งและมีความหนาแน่นสูง เช่น กะลามะพร้าว ถ่านหิน ถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มักใช้ในการดูดกลิ่นแก๊สพิษ และไอของสารละลายอินทรีย์

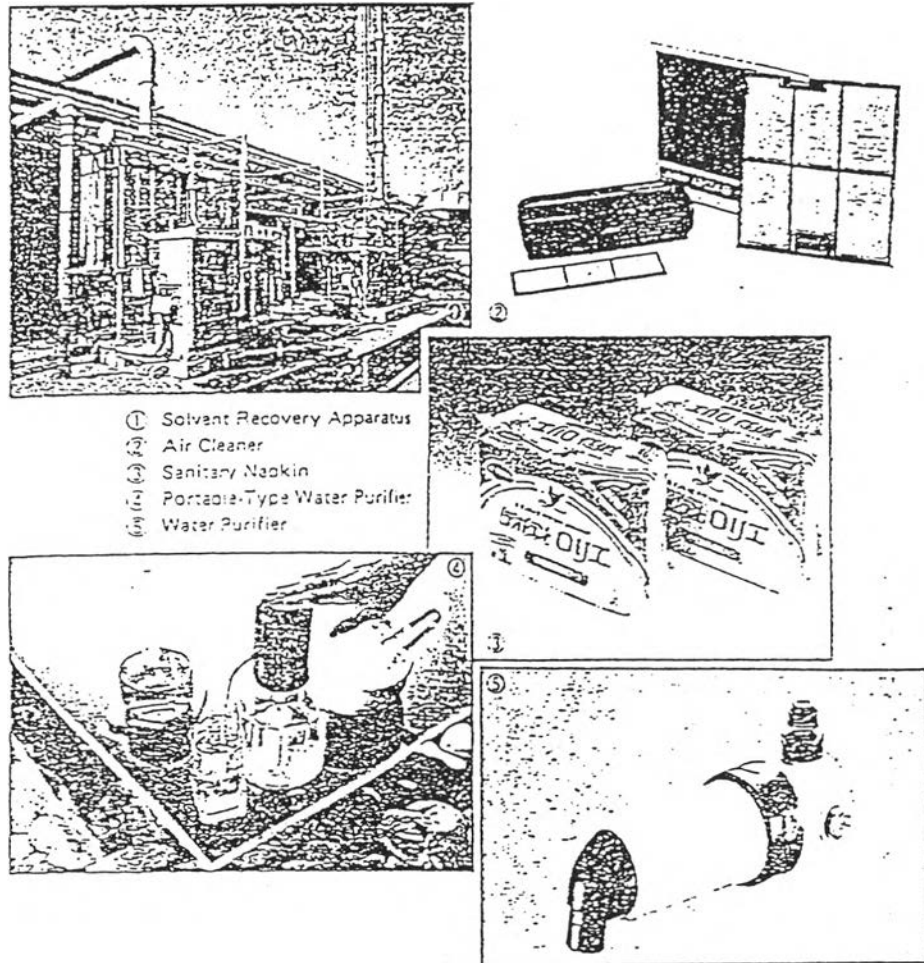
3.2 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์

ในอุตสาหกรรมมีการใช้ถ่านกัมมันต์อย่างแพร่หลาย (รูปที่ 2.3) หน้าที่ของถ่านกัมมันต์ในแต่ละโรงงานจะแตกต่างกันไป ดังนี้

ถ่านกัมมันต์ประเภทที่ใช้ในการดูดซับแก๊สหรือไอ ตัวอย่างเช่น ใช้ในอุตสาหกรรมทำหน้ากากป้องกันแก๊สพิษ ทั้งที่ใช้ในการทหารและที่ใช้กันทั่วไป ทั้งนี้เพราะถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สพิษและไอของสารอินทรีย์ได้, ใช้แยกแก๊สโซลีนออกจากแก๊สธรรมชาติ, ใช้แยกเบนซอล (Benzol) ออกจากแก๊สอุตสาหกรรม, ใช้แยกไอระเหยของตัวทำละลายที่ใช้แล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ โดยถ่านกัมมันต์จะดูดซับไอระเหยเหล่านั้นที่อุณหภูมิห้อง และคายออกที่ความดันของไอต่ำๆ เช่น การสกัดสารด้วยตัวทำละลาย, การหมัก, อุตสาหกรรมพลาสติก, ผลิตภัณฑ์ยาง เป็นต้น, ใช้กำจัดสิ่งเจือปนออกจากแก๊ส เช่น ไฮโดรเจน, ไนโตรเจน, ฮีเลียม, อะเซทิลีน, แอมโมเนีย, คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น, ใช้กำจัดสารประกอบออร์แกนิกซัลเฟอร์ (organic sulfur) เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และสิ่งเจือปนอื่นๆ จากโรงงานอุตสาหกรรม, ใช้กำจัดกลิ่นจากอากาศ ในเครื่องปรับอากาศ ทำให้กลิ่นเหม็นลดน้อยลง และใช้ดูดซับกัมมันตภาพรังสีที่ออกมาจากปฏิกรณ์นิวเคลียร์ สำหรับหน่วยปฏิบัติการให้การสลายตัวเกิดขึ้นสมบูรณ์ขณะที่ยังถูกจับไว้ในแอคติเวเต็ดคาร์บอนเบด (activated carbon bed)

ถ่านกัมมันต์ประเภทที่ใช้ในการดูดซับของเหลว (ฟอกสี และทำให้ของเหลวบริสุทธิ์) ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำตาล เพื่อฟอกสีและทำให้น้ำตาลดิบบริสุทธิ์ขึ้น, ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันและไขมันสำหรับบริโภค นอกจากใช้ในการฟอกสีแล้วยังใช้ในการแยกเอาสบู่และเปอรอกไซด์ออกจากน้ำมันและไขมันด้วย, ใช้แยกสิ่งเจือปนจากผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น เจลาติน, น้ำส้ม, เพ็คติน, ซ็อคโกแลต, น้ำผลไม้ เพราะไม่เป็นอันตรายและไม่เกิดปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์อาหาร, ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เช่น

ไวน์, วิสกี้ มักใช้ถ่านกัมมันต์เพื่อบำบัดกลิ่นที่ไม่ต้องการ เช่น เอสเทอร์ ทำให้เครื่องดื่มที่ได้มีรสชาติดีขึ้น ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีและยา เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนในยาและเคมีภัณฑ์อื่นๆ เช่น สเตรปโตมัยซิน (streptomycin), คาเฟอีน (cafein), โซเดียมอะซิเตท (sodium acetate) รวมทั้งกรดต่างๆ, ใช้ทำน้ำดื่มให้บริสุทธิ์ เป็นการกำจัดรส สี และกลิ่น นอกจากนี้ยังใช้ในการบำบัดน้ำเสีย, ใช้แยกโลหะจากสารละลายที่ต้องการ เช่น การแยกทองหลังการสกัดจากแร่ด้วยวิธี ไฮยาไนต์ เป็นต้น, ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นตัวพาสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst carrier) เช่น เป็นตัวพาสารเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation), เป็นตัวรองรับสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst support) สำหรับซิงค์อะซิเตทในโรงงานผลิตไวน์อะซิเตท และใช้ในทางการแพทย์ เช่น ให้น้ำถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ยาจะค่อยๆ ออกฤทธิ์โดยมีความเข้มข้นสม่ำเสมอ ตัวอย่างคือ ไฮดรอกซีอะมิโนฟีนิลอะซิติก (hydroxyl aminophenylarsonic acid) สำหรับรักษาโรคที่เกิดจากการติดเชื้ออะมิบา และพาราไซต์ และยังใช้ดูดสารพิษจากผู้ที่ได้รับยาเกินขนาด หรือกินยาพิษ นอกจากนี้ยังใช้รักษาอาการมีแก๊สมากในกระเพาะ



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างการใช้ประโยชน์ถ่านกัมมันต์

3.3 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ในการกระตุ้นจะทำให้ถ่านที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์มีความพรุนมากขึ้น เนื่องจากมีการสูญเสียสารประกอบคาร์บอนระหว่างช่องว่างระหว่างผลึกของคาร์บอนรูพรุนทำให้เกิดพื้นที่ผิวสัมผัสมากขึ้นช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ การกระตุ้นที่เหมาะสมคือการทำให้มีความพรุนไม่ใหญ่ให้ขนาดของรูใหญ่

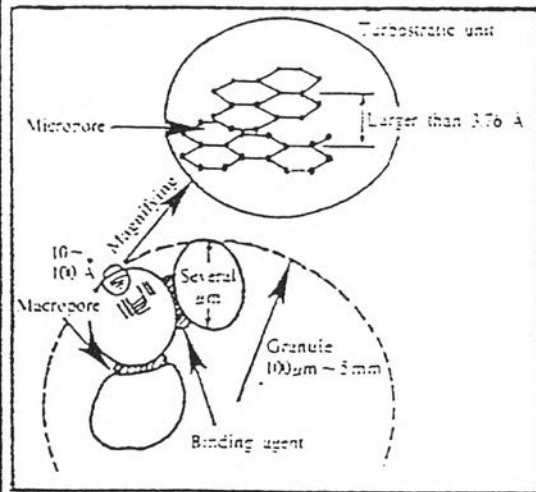
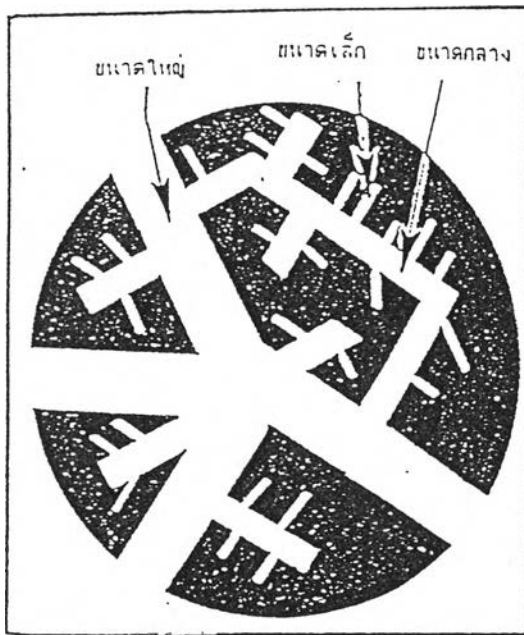
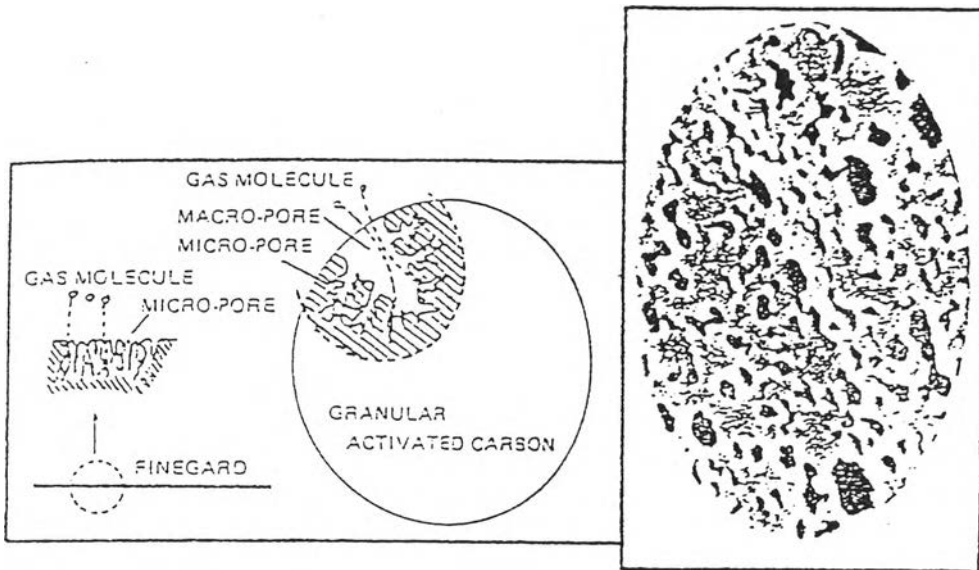
เมื่อพิจารณาลักษณะผิวของถ่านกัมมันต์ จะพบว่ามีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน รูพรุนเหล่านี้จะลึกเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์อย่างไม่เป็นระเบียบและความลึกไม่สม่ำเสมอ ลักษณะรูพรุนเหล่านี้เปรียบได้กับหลอดแก้วขนาดเล็ก (capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปจะเรียกรูพรุนเหล่านี้ตามขนาด

Dubinin (1966) ได้จำแนกชนิดของรูพรุนตามขนาดรัศมีรูพรุนเป็นดังนี้

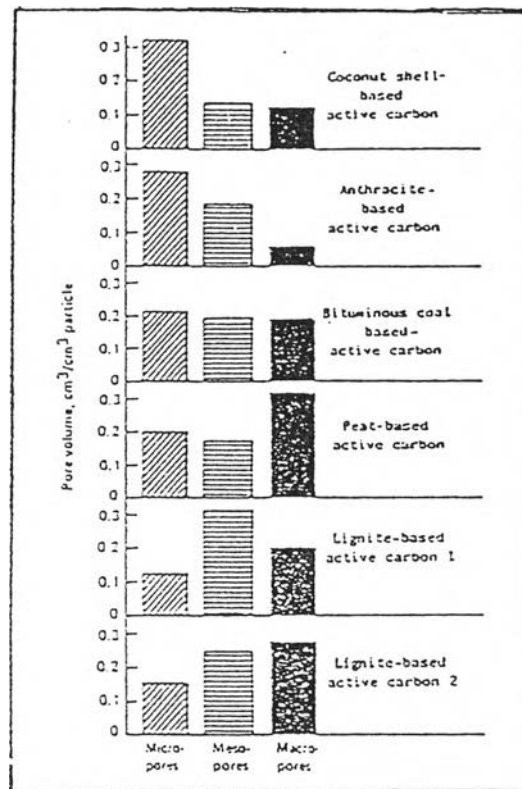
ก. แมคโครพอร์ (macropores) รัศมีของรูพรุนมากกว่าหรือเท่ากับ 1,000-2,000 อังสตรอม ปริมาตรอยู่ระหว่าง 0.2-0.8 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวไม่เกิน 0.5 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับรูพรุนประเภทอื่น ดังนั้นแมคโครพอร์จึงไม่ค่อยมีความสำคัญในการดูดซับ เป็นเพียงทางส่งผ่านอนุภาคเข้าไปในรูที่เล็กกว่า

ข. มีโซพอร์ (mesopores) หรือทรานซิชันนัลพอร์ (transitional pores) ขนาดรัศมีของรูพรุนอยู่ระหว่าง 15-16 อังสตรอม ถึง 1,000-2,000 อังสตรอม ปริมาตรอยู่ระหว่าง 0.1-0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิว 20-100 ตารางเมตรต่อกรัม ตัวอย่างสารดูดซับที่มีขนาดของรูเป็นมีโซพอร์ ได้แก่ ซิลิกาเจล (silica gels) อะลูมินาเจล (alumina gels) อะมิโนซิลิเกต คะตะลิสต์ (aminosilicate catalyst)

ค. ไมโครพอร์ (micropores) ขนาดรัศมีรูพรุนน้อยกว่า 15-16 อังสตรอม ปริมาตร 0.2-0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิวจำเพาะมากหลายร้อยตารางเมตรต่อกรัม บางครั้งถึง 1,500 ตารางเมตรต่อกรัม ไมโครพอร์มีความสำคัญที่สุดในการดูดซับ เนื่องจากพื้นที่การดูดซับและพลังงานดูดซับ (adsorption energy) มากที่สุด ทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้นมากที่ความดันต่ำๆ รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ เชื่อว่าปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาดหรือที่เรียกกันว่าการกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) จะขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบที่ใช้และวิธีการกระตุ้น (รูปที่ 2.4)



รูปที่ 2.4 เปรียบเทียบขนาดและการวางตัวของรูพรุนขนาดต่าง ๆ
ที่มา : ใบประกอบสินค้าของ Tohorayon Co., Ltd.



รูปที่ 2.5 เปรียบเทียบการกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากวัตถุดิบที่ใช้และวิธีผลิต
ต่างๆ (Bansel and coworker, 1988)

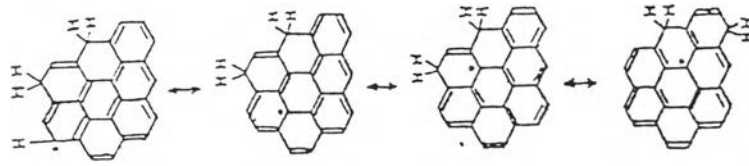
รูพรุนส่วนใหญ่จะเกิดในช่วงการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่งเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆออกจากช่องว่างของถ่านที่ใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น รวมทั้งเกิดการจัดเรียง และเคลื่อนย้ายอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเพื่อทำให้เกิดช่องว่างที่มีอำนาจในการดูดซับ รูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะทำหน้าที่เป็นเพียงทางผ่านของสารถูกดูดซับเข้าไปถึงรูพรุนขนาดเล็ก (Redriguez Reinoso and Linared - Soloso, 1965) จึงไม่มีผลต่อความจุในการดูดซับแต่จะมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ สำหรับรูพรุนขนาดกลางนั้นสามารถดูดซับโมเลกุลของเหลวได้บ้างและมีความสำคัญมากขึ้น

เมื่อเป็นการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้าจะมีรูพรุนขนาดกลาง ประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับรูพรุนขนาดเล็กจะมีหน้าที่ในการดูดซับ จึงมีผลต่อ ความจุในการดูดซับโดยเฉพาะการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนขนาด เล็กประมาณร้อยละ 90 ถึง 95 ของพื้นที่ผิวทั้งหมด นอกจากนี้ยังพบว่า ความจุในการดูดซับ ยังขึ้นกับลักษณะและธรรมชาติของผิวด้วยกล่าวคือ ถ้าผิวของถ่านเป็นเพียงระนาบพื้นฐาน (Basalplanes) ซึ่งไม่มีหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ การดูดซับจะเกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ หรืออาจเกิดจาก ไฟอิลิกตรอน แรงแยัดเหนียวทั้งสองเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อน แม้ว่าจะดูดซับได้ แต่ก็มีโอกาสที่จะ หลุดออกได้ง่าย แต่ถ้าเป็นผิวบริเวณที่มีหมู่ฟังก์ชันแล้ว การดูดซับจะเกิดจากแรงที่แข็งแรงโอกาส ที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะหลุดออกจึงมีน้อยกว่า หมู่ฟังก์ชันบนผิวของถ่านกัมมันต์มี 2 ชนิด คือ พวกออกไซด์ของกรด ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และ พวกออกไซด์ของด่าง ซึ่งพบมากในถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิประมาณ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส

3.4 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

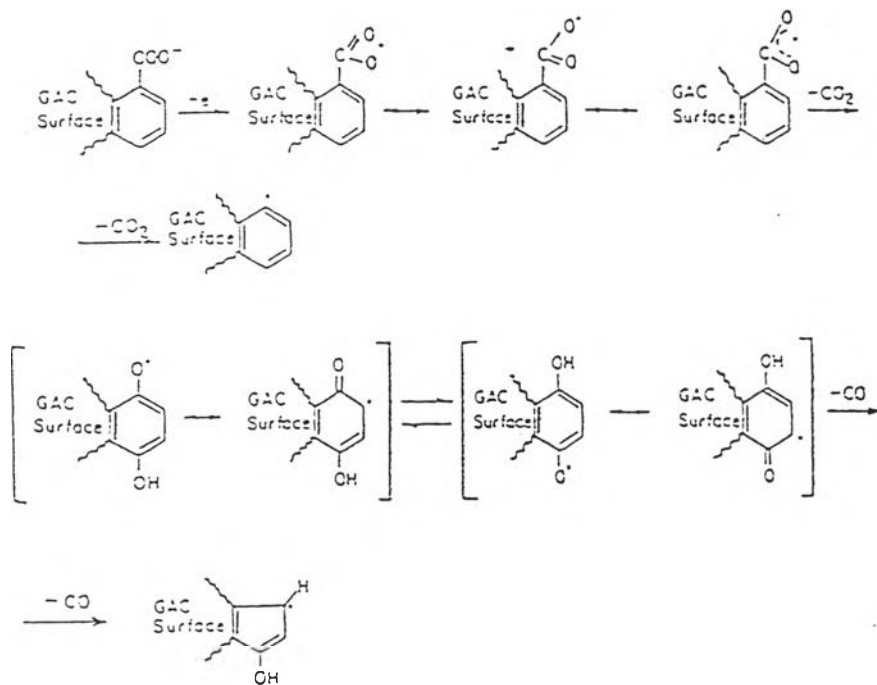
ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่าการคาร์บอนไนซ์ ใน ระหว่างการเผาผลาญ อะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน, ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะ ถูกกำจัดออกไปในรูปแก๊ส อะตอมคาร์บอนที่เหลือจะจัดเรียงเป็นชั้น ๆ แต่ละชั้นประกอบด้วย วงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะ เป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความ สามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่าการกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่าง ๆ ที่ ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรงและสร้างหมู่ฟังก์ชันขึ้นขึ้นมาแทน ความสามารถในการ ดูดซับของถ่านกัมมันต์ จึงเป็นผลสืบเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

จากโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ทำให้เราทราบว่า ในโครงสร้างของถ่านและ ถ่านกัมมันต์ จะมีอิเล็กตรอนเหลืออยู่อีกหนึ่งตัวเป็นไฟอิลิกตรอนที่ใช้ในการสร้างพันธะคู่ (double bond) แต่โดยทั่วไป ถ่านหรือถ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ อะตอมบางตัวจึงต้องรับ อิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ทำให้มีความหนาแน่นของประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้อิเล็กตรอน ดังกล่าวเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียง (resonance) เพื่อลดความหนาแน่นของประจุ ทำให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเคลื่อนที่ของโฮอิเล็กตรอนในโครงสร้างถ่านและถ่านกัมมันต์

Riley (1947) ได้ศึกษาโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ และได้เสนอโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ไว้ 2 แบบ คือ แบบที่มีลักษณะคล้ายผลึกกราฟิต แต่การวางตัวระหว่างชั้นไม่ตั้งฉากกัน ช่องว่างระหว่างชั้นจึงมีมาก ทำให้แรงระหว่างชั้นน้อยกว่าของผลึกกราฟิต และแบบที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ คือมีการเชื่อมโยงระหว่างอะตอมที่ไม่อยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกัน โครงสร้างแบบนี้จะเสถียรมากขึ้นเมื่อมีอะตอมออกซิเจน เช่นเดียวกับการสร้างเสถียรภาพของถ่าน ซึ่งโฮอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.7 ประกอบกับอะตอมของออกซิเจนมีแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสูง จึงช่วยลดความหนาแน่นของโฮอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น

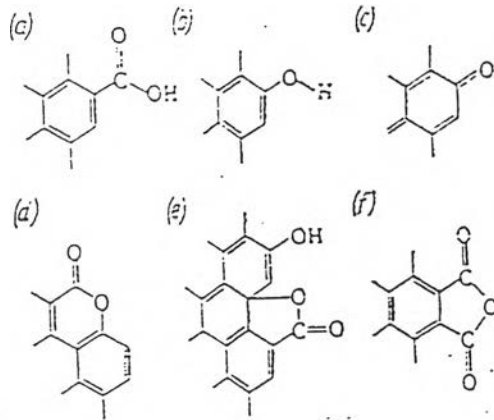


รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของโฮอิเล็กตรอนในโครงสร้างของถ่านและถ่านกัมมันต์ที่มีอะตอมออกซิเจน

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งอยู่ในสภาพที่ไม่เสถียรคือวาเลนซ์ไม่อิ่มตัว (unsaturated valencies) จึงพยายามที่จะเกาะกับอะตอม หรือโมเลกุลอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะทางเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมคาร์บอนที่อยู่ที่ขอบของวงแหวนเหลี่ยม ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี (chemisorb) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 - 500 องศาเซลเซียส และกลายสภาพเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่ายังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งจะไม่หลุดออกแม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส และสามารถดึงอะตอมไนโตรเจนออกจากโมเลกุลแอมโมเนีย, ดึงอะตอมซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจน (halogen) ออกจากโมเลกุลฮาโลเจน ทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ (Bansel and coworker, 1988) จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันนัลต่าง ๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ แต่ที่สำคัญคือ ผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจน หรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์

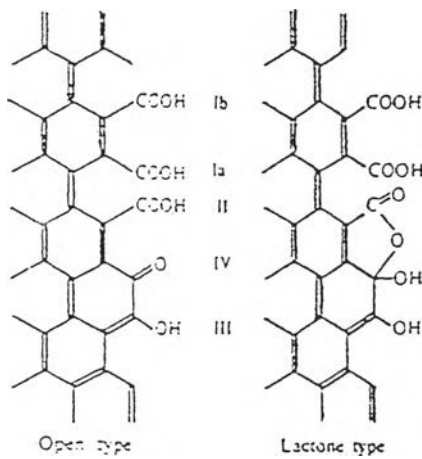
การเพิ่มปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่ผิวแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่ 1 ได้แก่ แก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ได้แก่ ออกซิเจน โอโซน อากาศ คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และไนโตรเจนไดออกไซด์ กลุ่มที่ 2 เป็นสารละลายโดยเฉพาะที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ได้แก่ สารละลายผสมของกรดไนตริก, กรดซัลฟูริก, กรดไนตริก, ไปแตสซีเอ็มเปอร์แมงกานีส, สารละลายคลอรีน, โซเดียมไฮโปคลอไรต์, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และแอมโมเนียมซัลเฟต ปริมาณออกซิเจนที่ผิวขึ้นอยู่กับชนิดของตัวออกซิไดซ์และภาวะการเปลี่ยนแปลง Vander Plas (1970) กล่าวว่าในการกระตุ้นด้วยอากาศ สารประกอบออกซิเจนที่ผิวมาจากออกซิเจนในอากาศเข้าไปรวมตัวเป็นหมู่ฟังก์ชันนัลที่ผิวมากกว่าที่เป็นองค์ประกอบอยู่ที่ผิวประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ของพันธะออกซิเจนจะมาจากอากาศ โดยทั่วไปผิวออกไซด์ นั้นจะมีอยู่ 2 ชนิด คือ

แบบที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรด คือสามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นต่างได้ (รูปที่ 2.8, 2.9) หมู่ฟังก์ชันนัลที่สำคัญได้แก่ carbonyls, phenols, lactones, aldehydes, ketones, quinones, hydroquinone, anhydride เป็นต้น โครงสร้างของถ่านกัมมันต์แบบนี้ค่อนข้างเสถียรแม้จะอยู่ในสภาวะอากาศ โดยทั่วไปโครงสร้างเหล่านี้จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อย จะสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มากจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน



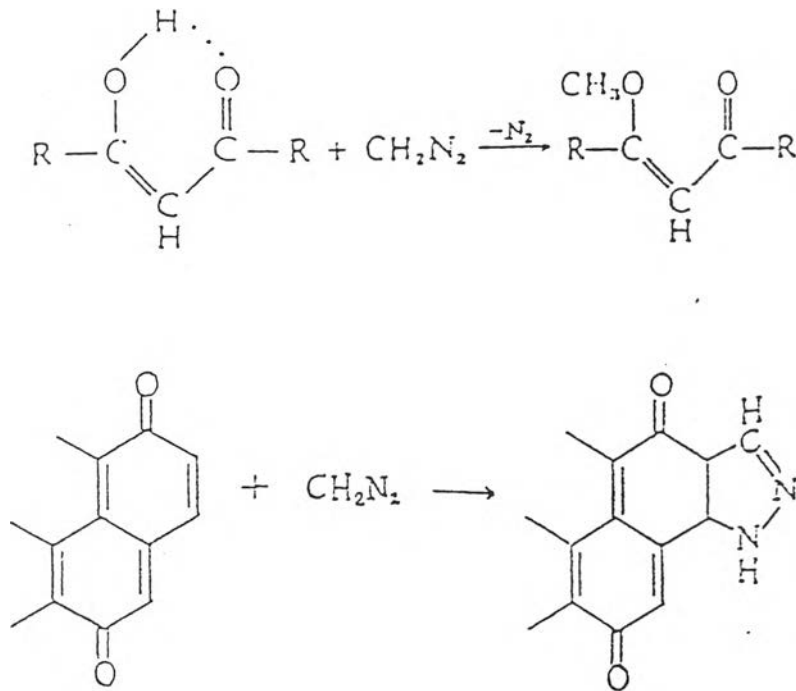
Principal types of acidic oxygen surface functional groups: (a) carboxyl, (b) phenolic, (c) quinonoid, (d) normal lactone, (e) fluorescein-type lactone, (f) anhydride originating from neighbouring carboxyl groups

รูปที่ 2.8 ชนิดของหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรด (Jankowska, 1991)



Surface oxides on carbon surface. I : Carboxyl group. a : Removed by 200°C, b : Removed above 325°C. II : Carboxyl group which exists as lactol group. III : Phenolic hydroxyl group. IV : Carbonyl group.

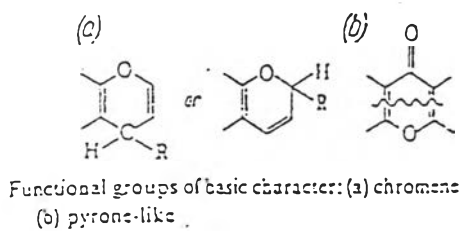
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์ (Suzuki, 1990)



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่ผิวเป็นกรด (Mattson, 1971)

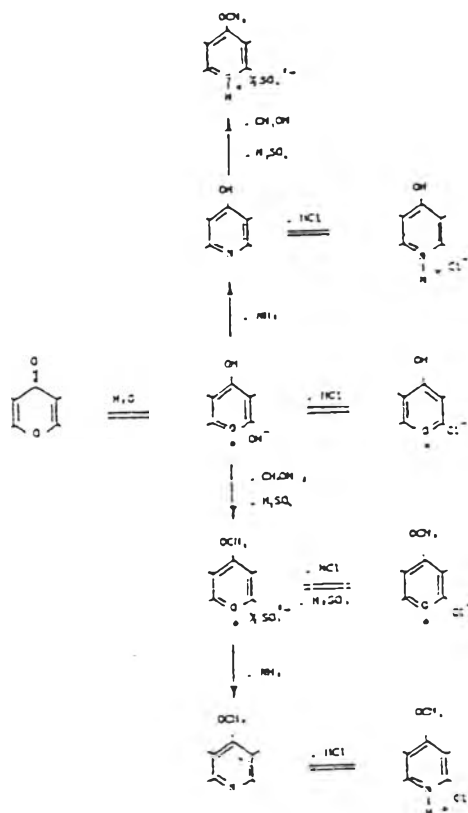
แบบที่เป็นด่าง

มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส หมู่ฟังก์ชันนัลที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับโมเลกุลของกรดได้ดี ได้แก่ hydroxide, carbonate เป็นต้น (รูปที่ 2.11) จะสังเกตเห็นว่าเมื่อถ่านกัมมันต์ประเภทนี้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับกับออกซิเจนและกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นมาด้วย แต่เชื่อกันว่าโมเลกุลของกรดจะถูกดูดซับด้วยแรงทางฟิสิกส์ โปรตอนและอิออนลบจะถูกยึดด้วยแรงดูดซับจากผิวของถ่านกัมมันต์ แต่โปรตอนจะถูกกระทำมากกว่า จึงอยู่ใกล้ผิวของถ่านกัมมันต์แล้วจึงเกิดการดูดซับอิออนลบเป็นขั้นที่สอง เมื่อนำถ่านที่เตรียมจากกากน้ำตาลมากระตุ้น พบว่าเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงร้อยละ 10 ของปริมาณออกซิเจนที่มีอยู่ในถ่าน จึงคาดว่าอะตอมที่อยู่บนถ่านจะมี 2 แบบ คือ แบบที่สลายตัวกลายเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และแบบที่สลายตัวกลายเป็นสารอื่นที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



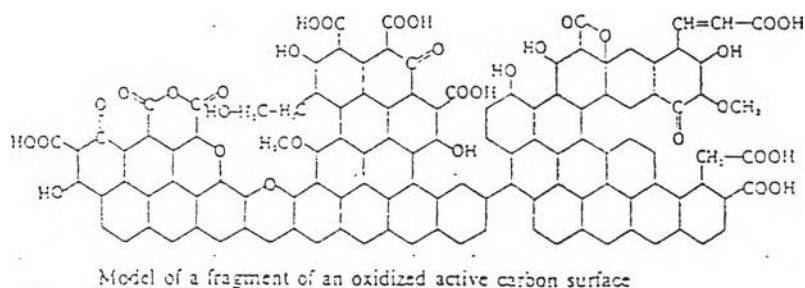
รูปที่ 2.11 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นด่างบนผิวถ่านกัมมันต์ (Jankowska, 1991)

บริเวณผิวถ่านกัมมันต์ จะประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันนัลทั้งที่เป็นกรดและเป็นด่าง Dubinin(1966) พบว่าผิวของถ่านกัมมันต์จะมีหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ หมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นด่างประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ผิวทั้งหมด แบบจำลองของผิวคาร์บอนที่ถูกออกซิไดซ์ไว้ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเป็นด่าง

(Bansel and coworker, 1988)



รูปที่ 2.13 แบบจำลองของผิวคาร์บอนที่ถูกออกซิไดซ์

ที่มา : Jankowska (1991)

3.5 หลักการวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์

3.5.1 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นค่าที่นิยมใช้เพื่อแสดงคุณภาพของถ่านกัมมันต์ การหาพื้นที่ผิวมีข้อจำกัด คือต้องเป็นการดูดซับแบบชั้นโมเลกุลเดียวในลักษณะปกคลุมผิวของถ่านกัมมันต์ได้พอดี (รูปที่ 2.18) สมการพื้นที่ที่ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิว (S) คือ

$$S = (n_m A_m N_A) 10^{-18} \quad \text{m}^2/\text{g} \quad (14)$$

n_m = จำนวนโมเลกุลของสารถูกดูดซับแบบชั้นเดียว (โมลต่อกรัม)

A_m = พื้นที่ผิวของโมเลกุลของสารถูกดูดซับ (ตารางนาโนเมตรต่อโมเลกุล)

N_A = เลขอาโวกาโด (Avogadro's number)

การหาค่า n_m สามารถใช้สมการต่าง ๆ เช่น สมการแลงเมียร์ (Langmuir equation) ซึ่งสมมติว่าความร้อนของการดูดซับคงที่, สมการดีอาร์เค (Dubinin-Radushkevich-Kaganer, DRK) ซึ่งใช้ได้กับถ่านกัมมันต์ที่มีค่าพื้นที่ผิวไม่สูงนัก และสมการบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller, BET) ซึ่งเป็นสมการที่นิยมใช้มากที่สุด

หลักการของ BET มีอยู่ว่า ให้คาร์บอนดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวเป็นฟิล์มบางๆ คำนวณพื้นที่ผิวโดยอาศัยความแตกต่างของความดัน เมื่อมีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวของ

คาร์บอนตัวอย่าง ซึ่งวิธีนี้จะให้ค่าที่น่าเชื่อถือมากที่สุด หน่วยของพื้นที่ผิวจำเพาะคือตารางเมตรต่อกรัม ตัวอย่างของความสัมพันธ์ระหว่างการดูดซับกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ของพื้นที่ผิวกับค่าการดูดซับ

(Hassler, 1974)

RELATION OF SURFACE AREA TO SPECIFIC ADSORPTION POWER

Time of activation ¹ minutes	Surface area sq M/g carbon	Adsorption ²	
		Phenol	Aniline Blue
10	402	0.09	0.05
20	600	0.15	0.11
30	815	0.15	0.14
40	990	0.15	0.20
45	1065	0.15	0.28

¹ Air-activation of acid-wash black-ash at 550 °C

² Gram adsorbed per gram carbon at an equilibrium concentration in solution of 0.10 g/liter

สมการปี่อี่ที่เป็นสมการเส้นตรงดังแสดงในสมการที่ 15 จะเห็นว่าเมื่อสร้างความสัมพันธ์ระหว่างแกนราบคือ P/P_0 แกนตั้งฉากคือ $P/[W(P_0-P)]$ (รูปที่ 2.15) จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $(C-1)/W_m C$ และจุดตัดบนแกนตั้งฉากคือ $1/W_m C$ ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวได้

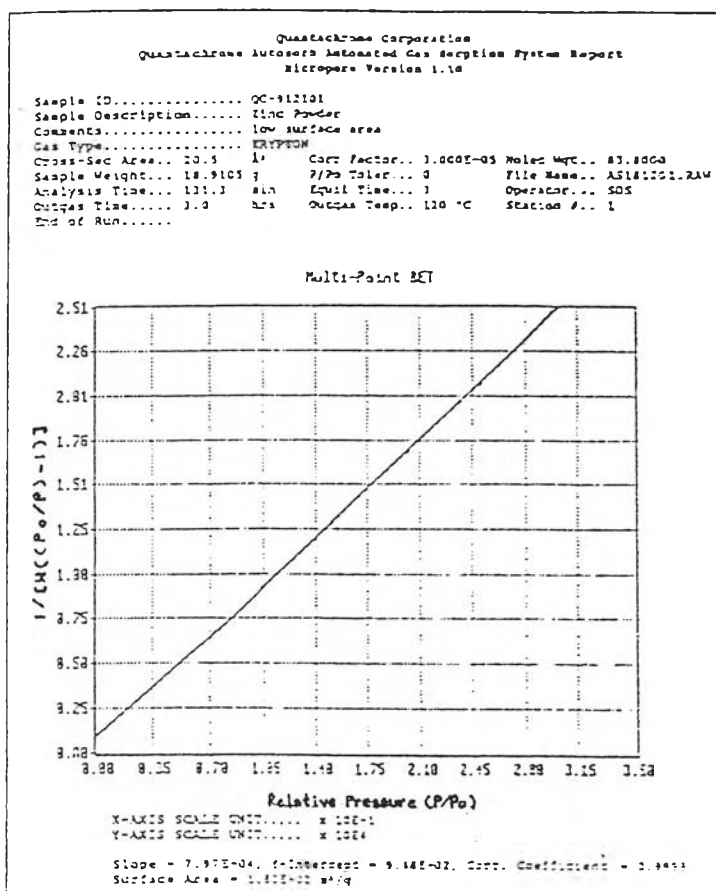
$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (15)$$

โดย W = ปริมาณสารถูกดูดซับทั้งหมด

W_m = ปริมาณสารถูกดูดซับชั้นเดียวและปกคลุมผิวทั้งหมดของสารดูดซับ

P/P_0 = ความดันสัมพัทธ์ที่ภาวะสมดุลของการดูดซับ

- C = ค่าคงที่ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับ
- = $\exp [(q_1 - q_L)/RT]$
- q_1 = ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับแบบชั้นเดียว
- q_L = ความร้อนที่เกิดจากการดูดซับแบบหลายชั้น



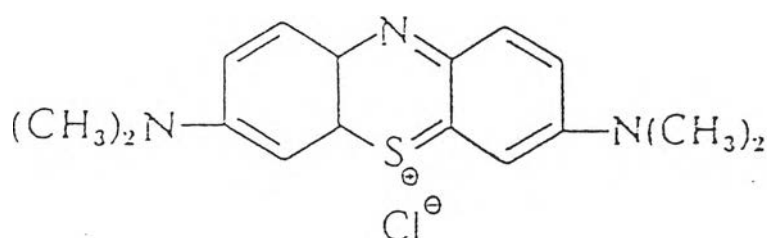
รูปที่ 2.14 ลักษณะกราฟตามสมการบีอีที

3.5.2 การหาปริมาณแก๊สของถ่านกัมมันต์ หมายถึง สารอนินทรีย์ที่ทนความร้อนได้สูง และปนเปื้อนอยู่ในถ่านกัมมันต์ ถ้าจะทำให้ความสามารถในการดูดซับของถ่านลดลงเนื่องจากแก๊สจะอุดตันอยู่ในรูพรุน ถ่านกัมมันต์ที่มีค่าแก๊สสูงจะมีราคาต่ำลงเนื่องจากน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่มีอยู่จริงจะน้อยกว่าน้ำหนักของสินค้าที่ซื้อขายกันโดยทั่วไปถ่านกัมมันต์จะมีค่าแก๊ส

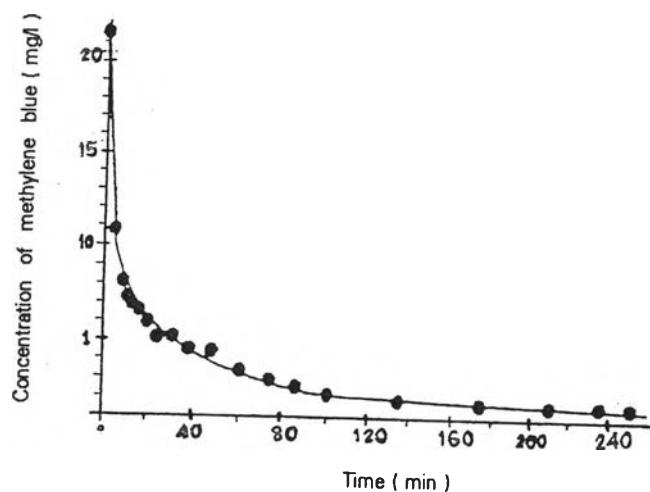
ได้ไม่เกินร้อยละ 10 โดยน้ำหนักถ้ามีปริมาณสูงควรนำไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำ หรือสารละลายกรด จะช่วยให้ความสามารถในการดูดซับมีค่ามากขึ้น (บุญชัย ตระกูลมหชัย และคณะ, 2534)

3.5.3 การหาความหนาแน่นเชิงปริมาตร หมายถึง การหาน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อหน่วยปริมาตร ปริมาตรในที่นี้หมายถึงปริมาตรของช่องว่างระหว่างอนุภาคและปริมาตรของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นค่านี้จึงขึ้นกับขนาดและความพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้าจะมีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรระหว่าง 0.3 ถึง 0.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในการวิเคราะห์ที่กำหนดให้ขนาดของอนุภาคคงที่จะพบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรต่ำ จะมีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (คือเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดี) นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรยังขึ้นกับความชื้นของอนุภาคด้วย กล่าวคือ อนุภาคที่มีความชื้นสูงจะมีความหนาแน่นเชิงปริมาตรลดลง

3.5.4 การหาความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู เป็นการหาว่าถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับออกจากน้ำ โดยใช้สีน้ำเงินที่เกิดจากสารเมทิลีนบลู (methylene blue) ซึ่งเป็นสื่อนินทรีย์ประเภทต่างและมีประจุเป็นบวก (รูปที่ 2.15) รูพรุนที่มีขนาดรัศมีมากกว่า 15 อังสตรอม (Hassler, 1974) จะเป็นบริเวณที่ดูดซับโมเลกุลของเมทิลีนบลูได้ดี จากผลงานศาสตร์ของการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (รูปที่ 2.16) จะเห็นว่าการใช้ถ่านกัมมันต์ 0.025 กรัมใช้สารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร จำนวนโมเลกุลของเมทิลีนบลูในสารละลายจะลดลงเรื่อย จนเวลาประมาณ 175 นาที การดูดซับจึงจะอยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้นการวิเคราะห์ค่าเมทิลีนบลู จึงต้องควบคุมเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ให้แน่นอน เพื่อให้การวิเคราะห์ได้ค่าที่น่าเชื่อถือ เพราะความสามารถในการดูดซับขึ้นกับปริมาณของสารถูกดูดซับที่ภาวะสมดุล โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้าจะมีค่าเมทิลีนบลู 200 ถึง 350 มิลลิกรัมต่อกรัม



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของเมทิลีนบลู



Kinetic data of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at 25 °C

รูปที่ 2.16 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับเมทิลีนบลู บนถ่านกัมมันต์ที่ 25 องศาเซลเซียส
(Potgieter, 1990)

3.5.5 การหาความสามารถในการดูดซับไอโอดีน เป็นการหาความสามารถในการดูดซับโมเลกุลที่เป็นพิษออกจากน้ำของถ่านกัมมันต์ ไอโอดีนจัดเป็นสารพิษโดยเฉพาะไอโอดีนที่อยู่ในภาวะที่เป็นแก๊สจะมีความสามารถในการกัดกร่อนสูงมาก รูปทรงที่ใช้ในการดูดซับไอโอดีนมีขนาดรัศมีประมาณ 10 อังสตรอม(Hassler,1974) สำหรับมาตรฐานการวิเคราะห์ที่เหมาะสม คือ ASTM (American Associate Testing Method) การวิเคราะห์นี้กำหนดให้ความเข้มข้นของไอโอดีนที่ภาวะสมดุลเท่ากับ 0.02 นอร์มัลซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยการแปรน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพดีควรใช้น้ำหนักในการวิเคราะห์ต่ำ ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้จึงต้องทำการวิเคราะห์โดยใช้น้ำหนักถ่าน 3 ค่า เพื่อให้มีความเข้มข้นของไอโอดีนที่ภาวะสมดุลมากกว่าและน้อยกว่า 0.2 นอร์มัลแล้วใช้วิธีเฉลี่ยแบบลอกการริ่ม ทำให้ค่าที่ได้มีความถูกต้องยิ่งขึ้น โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์เกรดการค้าจะมีค่าไอโอดีนมากกว่า 800 มิลลิกรัมต่อกรัม วิธีการวิเคราะห์ตามมาตรฐานของญี่ปุ่นจะให้ความเชื่อถือได้น้อย เพราะไม่มีการล้างแก้วที่มีอยู่ในถ่านกัมมันต์ออกไปก่อนรวมทั้งกำหนดน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ที่ใช้วิเคราะห์คงที่ ดังนั้นหากความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์แตกต่างกันมาก ความเข้มข้นของไอโอดีนที่สมดุลจะแตกต่างกันมีผลให้ความสามารถในการดูดซับที่ภาวะสมดุลแตกต่างกันด้วย