



ถ่านกัมมันต์ประสิทธิภาพสูงจากน้ำยางดำ

High Performance Activated Carbon Produced From Black Liquor

สุธาธิพย์ ศิริปาณี (Sutathip Siripanee)* พรณภา เกษมศิริ (Pornnapa Kasemsiri)**

ขนิษฐา คำวิลัยศักดิ์ (Khanita Kamwilaisak)¹** ขวัญตรี แสงประชาชนารักษ์ (Khwantri Saengprachatanarug)***

(Received: August 14, 2018; Revised: September 27, 2018; Accepted: September 30, 2018)

บทคัดย่อ

น้ำยางดำเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตกระดาษที่มีลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงและเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินโดยวิธีการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก กระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์จะใช้การกระตุ้นก่อนกระบวนการคาร์บอนไนซ์ โดยปัจจัยในการศึกษาคือ ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก 0-30% โดยปริมาตร เวลาในการกระตุ้น 0-12 ชั่วโมง และอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 400-500°C โดยมีการตรวจสอบหาคุณสมบัติของลิกนินและถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ รวมถึงการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวดูดซับสีเมธิลีนบลู พบว่าที่สภาวะความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก 30% โดยปริมาตร ที่เวลาในการกระตุ้น 8 ชั่วโมง อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C เป็นสภาวะการเตรียมถ่านกัมมันต์ให้พื้นที่ผิวสูงสุดที่ 806 m²/g ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.02 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย 0.41 cm³/g เป็นรูพรุนผสม microporous และ mesoporous และผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสีเมธิลีนบลู ที่ความเข้มข้น 20-100ppm ของถ่านกัมมันต์ พบว่าสามารถดูดซับได้สูงสุดถึง 100% ภายในเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 20ppm นอกจากนี้ได้เปรียบเทียบวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่าวิธีการกระตุ้นก่อนคาร์บอนไนซ์ให้พื้นที่ผิวและประสิทธิภาพการดูดซับสูง

ABSTRACT

Lignin is a main component in black liquor from pulp and paper industry. Lignin can be used as fuel and raw material for activated carbon production due to its high carbon content. In this research work, activated carbon was prepared from lignin by chemical activation method. The preparation of activated carbon was impregnation by phosphoric acid and then carbonization. The preparation is parameters such as phosphoric acid concentration (0-30%v/v), impregnation time (0-12h), and carbonization temperature (400 450 and 500°C) was investigated. Furthermore, physical and chemical properties of lignin and as-activated carbon were examined. The adsorption capacity of as-activated carbon was also determined by methylene blue (20-100ppm). It was found that specific surface area of as-activated carbon was increased with increasing of phosphoric acid concentration. The maximum specific surface area of 806 g/m² with pore volume 2.02 nm and pore size 0.41 cm³/g was obtained at 30%v/v of phosphoric acid, impregnation time 8 h, and carbonization temperature 500°C. The microporous and mesoporous were observed in as-activated carbon. Interestingly, the obtained activated carbon can absorb 100% methylene blue adsorption within 2 h. It was found that the method in this work provided

คำสำคัญ: ถ่านกัมมันต์ ลิกนิน น้ำยางดำ เมธิลีนบลู

Keywords: Activated carbon, Lignin, Black liquor, Methylene blue

¹ Correspondent author: khanita@kku.ac.th

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมเกษตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

ถ่านกัมมันต์ (ACs) เป็นตัวดูดซับที่ได้รับความนิยม เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและมีโครงสร้างที่มีรูพรุนมาก สามารถประยุกต์ใช้ในงานทางวิศวกรรม เช่น บำบัดน้ำเสีย และมีความสามารถในการขจัดมลพิษที่หลากหลายรวมทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ในของเหลวหรือแก๊ส [1] นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์เมื่อใช้แล้วสามารถนำกลับมาใช้ได้อีก ในปัจจุบันได้มีการนำของเสียทางการเกษตรมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ชีวมวลที่เป็นของเสียทางการเกษตร เช่น ไม้ กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม กากกาแฟ ลิกนิน กากเบียร์ และสารชีวมวลอื่นๆ [2-3] นอกจากนี้ยังพบของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษในขั้นตอนการต้มและฟอกเยื่อกระดาษเพื่อให้ได้เยื่อกระดาษที่มีความขาว ซึ่งในกระบวนการนี้จะเกิดของเสียหรือที่เรียกว่า น้ำยางดำ (Black liquor) ซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือลิกนิน [4] โดยทั่วไปพบว่าน้ำยางดำมีองค์ประกอบของ เซลลูโลส 16.8%, เฮมิเซลลูโลส 28.4% ลิกนิน 27.8% ซีเถ้า 4.6% โปรตีน 15.2% สารสกัด 5.8% และกลุ่ม acetyl 1.4% [3] ในปัจจุบันมีการศึกษาเชิงประยุกต์ในการเอาลิกนินมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย รวมถึงการนำไปผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ [1] เนื่องจากในโครงสร้างของลิกนินนั้นมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบสูง ทำให้เหมาะที่จะนำไปผลิตเป็นถ่านกัมมันต์เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุทดแทนถ่านหินและลิกไนต์

กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์มีขั้นตอนการกระตุ้นถ่านเพื่อให้ได้พื้นที่ผิว รูพรุน และประสิทธิภาพในการดูดซับสูง สามารถแบ่งวิธีการกระตุ้นออกเป็น 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) เป็นการกระตุ้นด้วยการใช้สารเคมี ซึ่งใช้พลังงานในการกระตุ้นค่อนข้างต่ำ นิยมใช้ในการกำจัดสีของน้ำเสีย [2] แต่มีข้อเสียคือวิธีนี้ต้องล้างสารเคมีออกให้หมดไม่ให้เหลือสารตกค้าง การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) เป็นการกระตุ้นด้วยการใช้แก๊สหรือไอน้ำโดยรูพรุนที่ได้จะมีรูพรุนขนาดเล็กซึ่งเหมาะสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์เพื่อดูดซับกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ [2] มีข้อเสียคือใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นค่อนข้างสูงและค่าใช้จ่ายในการกระตุ้นค่อนข้างแพง [5-7] อย่างไรก็ตามการกระตุ้นทั้งสองวิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดโดยขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่นำมากระตุ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมีเพราะมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างต่ำ ใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อยแต่พื้นที่ผิวที่ได้ค่อนข้างสูง [7] จากงานวิจัยของ Chu G, et al. [8] ได้เตรียมถ่านกัมมันต์จากซีเถ้าโดยกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก พบว่าให้พื้นที่ผิวสูงสุด $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีขนาดรูพรุนเป็นแบบผสมคือ microporous เท่ากับ $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ และ mesoporous เท่ากับ $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ Carbamazepine (CBZ) และ Bisphenol A (BPA) ของถ่านกัมมันต์ ที่ความเข้มข้น 50ppm พบว่าถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับ CBZ และ BPA สูงสุด 270 mg/g และ 280 mg/g ตามลำดับ ดังนั้นการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกในการเตรียมถ่านกัมมันต์จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นตัวดูดซับสารมลพิษอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ในน้ำ เนื่องจากให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูง นอกจากนี้กรดฟอสฟอริกมีราคาถูก และมีความเป็นมลพิษน้อยจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับถ่านกัมมันต์คุณภาพสูงสามารถพิจารณาเบื้องต้นได้จากพื้นที่ผิว รูพรุน ขนาดรูพรุน และรูปแบบไอโซเทอมการดูดซับในรูปแบบที่ I และ II ตามระบบการจำแนกของ IUPAC [9] และขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์นั้นมีหลากหลายกระบวนการ เช่น การคาร์บอนไนซ์ให้เป็นถ่านแล้วนำไปกระตุ้น [10-12] หรือการกระตุ้นก่อนแล้วนำไปคาร์บอนไนซ์ [2, 9, 13-14] ซึ่งขึ้นอยู่กับวัสดุแต่ละชนิดว่าวิธีการเตรียมแบบใดจะให้ประสิทธิภาพสูงกว่า ดังนั้นในการศึกษานี้จะศึกษาวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน โดยเลือกการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นลิกนินก่อนแล้วนำมาคาร์บอนไนซ์ เนื่องจากลิกนินมีโครงสร้างที่ซับซ้อนและแข็งแรงมากการกระตุ้นลิกนินก่อนอาจทำให้โครงสร้างที่แข็งแรงของลิกนินมีขนาดเล็กลงและเป็นการกระตุ้นเพื่อชะสารปนเปื้อนในรูพรุนของลิกนินออก [15] ก่อนนำไปคาร์บอนไนซ์ นอกจากนี้ได้เปรียบเทียบกับผลกับวิธีการเตรียมโดยการคาร์บอนไนซ์ให้เป็นถ่านแล้วนำไปกระตุ้นของงานวิจัยอื่นๆ เพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินที่ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยการเตรียมถ่านกัมมันต์ (AC) ของลิกนินจากน้ำยางดำ โดยทำการกระตุ้นลิกนินด้วยกรดฟอสฟอริกและคาร์บอนไนซ์



ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับเมธิลินบลูของถ่านกัมมันต์ (AC) และศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินกับงานวิจัยอื่นๆ เพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน โดยการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก ตัวแปรที่ศึกษาอุณหภูมิในการคาร์บอนไนซ์ ความเข้มข้นในการกระตุ้น และเวลาในการกระตุ้น ที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิว
2. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินโดยการกระตุ้นด้วยสารเคมีก่อนการคาร์บอนไนซ์
3. เพื่อเปรียบเทียบวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินโดยการคาร์บอนไนซ์ก่อนการกระตุ้นของงานวิจัยอื่นๆ เพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน

วัสดุ/วิธีการวิจัย

1. วัสดุและอุปกรณ์

น้ำยางคำ ได้มาจากบริษัท ฟินิกซ์ พัลพ แอนด์ เพเพอร์ จำกัด (มหาชน) กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) เข้มข้น 96% EMSURE ประเทศสหรัฐอเมริกา สารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้นกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 85% EMSURE ประเทศสหรัฐอเมริกา

2. การตกตะกอน

นำน้ำยางคำปริมาตร 500 มิลลิลิตร ปรับ pH ด้วยการเติมกรด H_2SO_4 เข้มข้น 96% ให้ได้ pH 4 พร้อมทำการปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 3 รูพรุน 6 ไมโครเมตร ให้ได้ตะกอนของลิกนิน จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ประมาณ 7 และทำการกรองอีกครั้ง นำไปอบที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ให้ลิกนินแห้ง และบดให้ละเอียดนำไปแยกขนาดด้วยตะแกรงขนาด 80 mesh (180 ไมโครเมตร) จะได้ลิกนิน (L)

3. การเตรียมถ่านกัมมันต์

นำลิกนินที่ได้จากการตกตะกอน 3 กรัม กระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 0-30%w/v ปริมาตร 200 มิลลิลิตร พร้อมปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 0-12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 3 ขนาดรูพรุน 6 ไมโครเมตร และอบที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้สภาวะอับอากาศ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ C/min$ จะได้ถ่านกัมมันต์จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง pH ประมาณ 7 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $8^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง บดและแยกด้วยตะแกรงขนาด 80 mesh จะได้ถ่านกัมมันต์

4. การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายเมธิลินบลูของถ่านกัมมันต์

ทดสอบการดูดซับสารละลายเมธิลินบลูโดยเตรียมสารละลายเมธิลินบลูที่มีความเข้มข้น 20-100ppm ปริมาตร 250 มิลลิลิตรต่อถ่านกัมมันต์ 0.25 กรัม โดยทำการเขย่าด้วยเครื่อง Shaking Incubator ยี่ห้อ N-BIOTEK ที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างที่เวลาต่างๆ จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer หาความเข้มข้นของสารละลายเมธิลินบลูที่เหลืออยู่

5. สารตัวอย่างถูกวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเครื่องวิเคราะห์

ค่าการสลายตัวทางความร้อนของสารตัวอย่าง ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ที่อุณหภูมิ 35-700°C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min ภายใต้สภาวะไนโตรเจน รุ่น TGA 50 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนของตัวอย่าง ถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) เป็นการวัดค่าการดูดซับและการคายไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 167K ด้วยเครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP2010 ลักษณะพื้นผิววิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) รุ่น Tensor 27 บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี ที่ช่วงความยาวคลื่นเท่ากับ 4000 ถึง 650 cm^{-1} โครงสร้างและองค์ประกอบความเป็นผลึกของสารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ที่องศาการสแกน 5-80 องศา รุ่น D8-ADVANCE บริษัท Bruker รุ่น S-3000N บริษัท HITACHI ประเทศญี่ปุ่น และวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเมธิลีนบลูด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. ผลการสลายตัวทางความร้อนของลิกนิน

ลิกนินถูกนำมาวิเคราะห์ค่าการสลายตัวทางความร้อนและอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดเพื่อหาอุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์ถ่านกัมมันต์ ด้วยเครื่อง TGA ดังภาพที่ 1 โดยสามารถแบ่งช่วงการสลายตัวทางความร้อนของลิกนินออกเป็น 3 ช่วง [4, 6] ช่วงแรกการสูญเสียน้ำหนักเริ่มต้นเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 30-315°C มีการสูญเสียน้ำหนักถึง 17% ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวของน้ำและสารระเหยบางชนิด เช่น น้ำมัน (Tar) [2] ช่วงที่สองการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 315-573°C เป็นช่วงการคาร์บอไนซ์โดยช่วงนี้ลิกนินสูญเสียน้ำหนักถึง 79.2% ซึ่งช่วงนี้จะเหลือของแข็งคาร์บอนอยู่ [2] และช่วงที่สามอุณหภูมิสูงกว่า 573°C มวลลดลงเล็กน้อยแสดงว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของลิกนินเสร็จสิ้นสมบูรณ์แล้ว [2, 4] เหลือเพียงปริมาณเถ้าอยู่ 3.8% และเมื่อพิจารณาอัตราการสลายตัวทางความร้อนด้วยการแยกพิคของการสลายตัวทางความร้อน พบว่าช่วงที่สองคือช่วงคาร์บอน มีอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดคือ 4.95 ที่อุณหภูมิ 450°C ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวทางความร้อนที่สูงที่สุดของลิกนิน เหมาะที่จะใช้เลือกช่วงอุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์ถ่านกัมมันต์ เพราะมีการสลายตัวทางความร้อนของสารอื่นสูงที่สุด ดังนั้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์ จึงเลือกใช้อุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์ในช่วง 400 450 และ 500°C เนื่องจากมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนในช่วงนี้สูงที่สุดแสดงถึงการสลายตัวทางความร้อนที่สมบูรณ์ที่สุดของลิกนิน

2. ผลของสภาวะการเตรียมถ่านกัมมันต์ต่อพื้นที่ผิว และรูพรุน

2.1 ผลของอุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์

ภาพที่ 2 ผลของอุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์ถ่านที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500°C พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์ถ่าน ผลของพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ 65 98 และ 217 g/m^2 ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์ 500°C ให้พื้นที่ผิวสูงที่สุดในการเตรียมถ่าน เนื่องจากเกิดการสลายตัวขององค์ประกอบของสารระเหยบางส่วนออกจากรูพรุน เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน [15] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการคาร์บอไนซ์สูง สารระเหยหรือสารปนเปื้อนที่อยู่ในรูพรุนก็จะเกิดการสลายตัวออกมามากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น



2.2 ผลของความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในการกระตุ้นถ่าน

ภาพที่ 3 พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ความเข้มข้นในการกระตุ้น 0-30% โดยปริมาตร ที่เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิคาร์บอน 500°C ของลิกนิน พบว่าเมื่อไม่มีการกระตุ้นลิกนินที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนให้พื้นที่ผิว 217 g/m² ในขณะที่เมื่อผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกพบว่าพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ความเข้มข้นสูงสุด 30% โดยปริมาตร ให้พื้นที่ผิวสูงสุดถึง 665 g/m² เนื่องจากกรดเข้าไปชะสลายปฏิกิริยาที่อยู่ในรูพรุนของลิกนินออก ทำให้พื้นที่ผิวของลิกนินเพิ่มสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก 30 % โดยปริมาตร ยังไม่ใช่ว่าความเข้มข้นที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงได้ศึกษาผลของเวลาในการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก เพื่อลดปริมาณกรดที่ใช้ในการกระตุ้นที่สูงจนเกินไป

นอกจากนี้ผลของรูพรุน ปริมาตรรูพรุน ของถ่านกัมมันต์สามารถยืนยันผลของพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นได้ ดังภาพที่ 4 ซึ่งพบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดรูพรุนระหว่าง (1.7~4.4 นาโนเมตร) เป็นรูพรุนผสม microporous และ mesoporous [6, 9, 16] โดยพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการกระตุ้นเพิ่มสูงขึ้น ปริมาตรรูพรุนที่ได้จะเพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากกรดฟอสฟอริกเข้าไปทำให้ลิกนินอึดตัวและส่วนประกอบของลิกนินอ่อนตัวลง นอกจากนี้ปริมาณของกรดฟอสฟอริกยังเข้าไปยับยั้งการหดตัวของลิกนินในระหว่างที่ให้ความร้อน คือ จะสร้างฟอสเฟตและสะพาน polyphosphate ที่เชื่อม (crosslink) กับ biopolymer ทำให้สารจำพวก biopolymer หลุดออกจากรูพรุนมาจับกับฟอสเฟตเมื่อเผาให้ความร้อน [17] ซึ่งสอดคล้องกับผลของพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่ถึงอย่างไรก็ตามขนาดรูพรุนที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง (1.7~4.4 นาโนเมตร) โดยที่ความเข้มข้นในการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก 30% โดยปริมาตร ที่เวลาในการกระตุ้น 1 ชั่วโมง ให้พื้นที่ผิว 665 g/m² ซึ่งให้ปริมาณรูพรุนเฉลี่ยสูงสุดถึง 0.35 cm³/g และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.10 นาโนเมตร

2.3 ผลของเวลาในการแช่ด้วยกรดฟอสฟอริก

เพื่อศึกษาผลของเวลาในการกระตุ้นที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวและรูพรุนของถ่านกัมมันต์ ภาพที่ 5 ผลของพื้นที่ผิวที่เปอร์เซ็นต์ในการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก 30% โดยปริมาตร เวลาการกระตุ้น 0-12 ชั่วโมง ของลิกนิน พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการกระตุ้น ที่เวลา 0-8 ชั่วโมง ให้พื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากเวลาเพียงพอที่กรดจะเข้าไปชะสลายปฏิกิริยาที่อยู่ในรูพรุนออก ส่งผลให้พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์สูงขึ้น โดยระยะเวลาในการกระตุ้นที่ให้พื้นที่ผิวสูงสุดคือที่ระยะเวลา 8 ชั่วโมง ให้พื้นที่ผิวสูงสุดถึง 806 m²/g เมื่อเพิ่มเวลาในการกระตุ้นเพิ่มเป็น 12 ชั่วโมง พบว่าพื้นที่ผิวลดต่ำลง เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นมากเกินไป ทำให้กรดเข้าไปกัดเซาะพื้นผิวและรูพรุนให้มีขนาดใหญ่จนเกิดเป็นโพรง ซึ่งสามารถยืนยันได้จาก ผลของรูพรุน และปริมาณรูพรุนของถ่านกัมมันต์ ดังภาพที่ 6 โดยพบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดรูพรุนระหว่าง (1.7~4.4 นาโนเมตร) เป็นรูพรุนผสม microporous และ mesoporous โดยที่ระยะเวลาการกระตุ้น 8 ชั่วโมง ให้พื้นที่ผิวสูงสุด ซึ่งมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่ 2.02 นาโนเมตร และมีปริมาณรูพรุนเฉลี่ยมากที่สุด 0.41 cm³/g และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการกระตุ้นเป็น 12 ชั่วโมง พบว่ามีปริมาณรูพรุนขนาดใหญ่สูงกว่าที่ระยะเวลาการกระตุ้น 8 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการยืนยันว่าระยะเวลาในการกระตุ้นที่มากเกินไป จะส่งผลให้กรดเข้าไปกัดเซาะพื้นผิวทำให้เกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่ที่พื้นที่ผิวที่ได้จึงลดต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้กล่าวมาในข้างต้น ดังนั้นที่สภาวะการเตรียมที่ให้พื้นที่ผิวสูงสุด ที่สภาวะความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก 30 % โดยปริมาตร และเวลาในการกระตุ้น 8 ชั่วโมง อุณหภูมิในการคาร์บอน 500°C โดยภาพที่ 7(a) แสดงขนาดรูพรุนและปริมาณรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะการเตรียมที่ดีที่สุดเปรียบเทียบกับถ่านที่ไม่ผ่านการกระตุ้น โดยรูพรุนขนาดเล็ก microporous อยู่ในช่วง (0.5~2 นาโนเมตร) [6, 9, 16] และรูพรุนขนาดกลาง mesoporous ในช่วง (2~10 นาโนเมตร) [6, 9] โดยถ่านที่ไม่ผ่านการกระตุ้น (LC) ให้พื้นที่ผิว 217 m²/g มีการกระจายตัวของรูพรุนระหว่าง (1.7~4.4 นาโนเมตร) เป็นรูพรุน

แบบผสม microporous และ mesoporous มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.05 นาโนเมตร และปริมาณของรูพรุนเฉลี่ย 0.11 cm³/g และถ่านกัมมันต์ที่สภาวะที่ดีที่สุด (LAC-30-8) พบว่าให้พื้นที่ผิว 806 m²/g มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเดิม เป็นรูพรุนผสม microporous และ mesoporous มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.02 นาโนเมตร และปริมาณของรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มสูงถึง 0.41 cm³/g

เมื่อพิจารณาไอโซเทอมการดูดซับของ LC และ LAC-30-8 ดังภาพที่ 7(b) พบว่ามีรูปแบบการดูดซับเป็นไอโซเทอมแบบที่ I ตามการจำแนกของ IUPAC แสดงถึงการมีรูพรุนแบบ microporous และ mesoporous [9] เป็นการดูดซับแบบ monolayer-multilayer โดยมีรูพรุนที่เหมือนช่องแคบ (narrow slit-like pores) ของเส้นเลือดฝอย (capillary condensation) [18, 19] โดยที่ LC แทบจะไม่มี การดูดซับในโตรเจนเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้น แต่ LAC-66-8 พบว่ามีการดูดซับในโตรเจนเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญที่ความดันต่ำ <0.1 และเริ่มคงที่ที่ความดันประมาณ >0.4 ดังนั้น ไอโซเทอมรูปแบบที่ I จึงเป็นไอโซเทอมที่เหมาะสมสำหรับการเป็นตัวดูดซับที่ดี เนื่องจากสามารถดูดซับจนอิ่มตัวที่ความดันต่ำ

2.4 ผลการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์

จากตารางที่ 1 เป็นการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน โดยการกระตุ้นทางเคมีก่อนนำไปคาร์บอนไนซ์ ในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ผ่านมาโดยมีลิกนินเป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ พบว่า มีปริมาณพื้นที่ผิวสูงในช่วง 500-2889 m²/g โดยเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่เตรียมในงานวิจัยนี้ ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงสุดที่ 806 m²/g ปริมาณพื้นที่ผิวในงานวิจัยนี้ให้พื้นที่ผิวที่ไม่สูงนักเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ทั้งนี้การเตรียมถ่านกัมมันต์มีปัจจัยหลายประการ เช่น สารกระตุ้น เวลา และชนิดของลิกนิน สาร KOH ที่ใช้กระตุ้นจากงานวิจัยอื่นๆ จะให้ปริมาณพื้นที่ผิวสูงที่สุด อย่างไรก็ตามสารเคมีที่ใช้ในงานนี้ คือ กรดฟอสฟอริก จะให้ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะไม่สูงนัก แต่สารชนิดนี้มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ลิกนินที่ใช้เป็นสารตั้งต้นเป็นลิกนินจากกระบวนการผลิตกระดาษ ซึ่งใช้ไม้ยูคาลิปตัสเป็นสารตั้งต้น อาจส่งผลต่อปริมาณรูพรุนที่ได้

ตารางที่ 2 เป็นกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์โดยการคาร์บอนไนซ์ก่อนการกระตุ้นด้วยสารเคมี จากงานวิจัยอื่นๆ พบว่า ถ้าเป็นสาร KOH จะให้ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก ในช่วง 2031-2233 m²/g เช่นเดียวกับในกระบวนการกระตุ้นทางเคมีก่อนนำไปคาร์บอนไนซ์ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากกรดฟอสฟอริก ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ 403 m²/g

เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ทั้งสองวิธีโดยเปรียบเทียบวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก พบว่า การกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกก่อนการคาร์บอนไนซ์จะให้ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าการคาร์บอนไนซ์แล้วกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก เนื่องจากการกระตุ้นด้วยกรดก่อนนำไปคาร์บอนไนซ์กรดจะเข้าไปชะสารปนเปื้อนบางส่วนออกจากรูพรุนก่อน ทำให้ลิกนินมีความบริสุทธิ์มากขึ้น ดังนั้นวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินที่ผ่านการกระตุ้นก่อนคาร์บอนไนซ์จึงให้พื้นที่ผิวมากกว่าวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ก่อนกระตุ้น

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์จากบริษัท Shanghai ประเทศจีน ให้พื้นที่ผิว 900 m²/g [20] ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์จากถ่านหินให้พื้นที่ผิว 984.3 m²/g [21] และถ่านกัมมันต์จากลิกนินในงานวิจัยนี้ให้พื้นที่ผิวสูงสุด 806 m²/g ซึ่งพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันเป็นผลจากปริมาณคาร์บอนในสารตั้งต้นที่แตกต่างกันจากการศึกษาพบว่า วัสดุถ่านหินมีปริมาณคาร์บอนสูงถึง 81% [22] และลิกนินมีปริมาณคาร์บอน 69.7% [23] โดยสารตั้งต้นที่มีปริมาณคาร์บอนสูงจะมีความบริสุทธิ์มากกว่าสารตั้งต้นที่มีปริมาณคาร์บอนต่ำ ทำให้พื้นที่ผิวที่ได้ของถ่านกัมมันต์จากถ่านหินมีพื้นที่ผิวมากกว่าถ่านกัมมันต์จากลิกนิน แต่อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ก็ยังคงขึ้นอยู่กับสภาวะการเตรียม ปัจจัยต่างๆ เช่น อุณหภูมิในการคาร์บอนไนซ์ วิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ และอื่นๆ



3. ผลลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง

ภาพที่ 8 แสดงลักษณะพื้นผิวของลิกนินที่สภาวะต่างๆ a) Lignin มีลักษณะพื้นผิวเหมือนผงเกาะที่พื้นผิว และ b) LC เมื่อนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 500°C มีลักษณะผิวที่เรียบ สะอาด และมีรูพรุนขนาดใหญ่ เมื่อผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 30% โดยปริมาตร เวลา 8 ชั่วโมง c) LAC-30-8 ให้พื้นที่ผิวสูงที่สุดถึง $806 \text{ m}^2/\text{g}$ พบว่ามีลักษณะเหมือนพื้นผิวของตัวอย่าง LC โดยที่ LAC-30-8 มีลักษณะเป็นเศษแตกของรูพรุนซึ่งเกิดจากการเข้าไปกัดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่จนรูพรุนเกิดการแตก

4. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR

ภาพที่ 9 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR ของ (a) Lignin (b) LC และ (c) LAC-30-8 โดยภาพ (a) Lignin พบพีกที่โดดเด่นคือ ที่พีก 850 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม C-O stretching of phenolic compounds ที่พีก 1030 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม C-O alcohols หรือ aliphatic ethers [24] ที่พีก 1100 และ 1200 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม C-O syringyl [25-26] ที่พีก 1450 , 1510 และ 1600 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม aromatic ring [4, 25-27] ที่พีก 1700 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม carboxyl group stretching [28-29] ที่พีก $2800\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของกลุ่ม C-H, C=H stretching aromatic methoxyl groups [4, 25] ที่พีก 3400 cm^{-1} เป็นกลุ่มของ O-H hydroxyl groups of alcoholic and phenolic [25] หรือการสั่นของพิกน้ำ [11] เมื่อผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ดังภาพ (b) LC พบพีกที่หายไปคือ ที่พีก 850 cm^{-1} กลุ่มของ C-O stretching of phenolic compounds เป็นสารจำพวก organic volatile material และที่พีก $2800\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของกลุ่ม C-H, C=H stretching aromatic methoxyl groups ที่พีก 3400 cm^{-1} เป็นกลุ่มของ O-H hydroxyl groups of alcoholic and phenolic หรือการสั่นของพิกน้ำ เนื่องจากสารเหล่านี้ส่วนใหญ่เป็นสารระเหยง่าย เมื่อผ่านความร้อนที่อุณหภูมิสูงจึงสลายตัว และนอกจากนี้ยังพบพีกบางส่วนที่ลดค่าลงที่พีก 1100 cm^{-1} หายไปเหลือเพียงพีก 1200 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม C-O stretching of carbonyl groups พบพีกที่เหลืออยู่คือที่พีก 1200 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม C-O syringyl ที่พีก 1600 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม aromatic ring ที่พีก 1700 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม carboxyl group stretching เมื่อผ่านกระบวนการกระตุ้นในภาพ (c) LAC-30-8 พบพีกที่หายไปคือ พีก 1700 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม carboxyl group stretching [28-29] จะเห็นว่าเมื่อกระตุ้นด้วยกรดพบพีกเพิ่มมาคือ พีกที่ 1900 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม aromatic ring และ 2110 cm^{-1} เป็นกลุ่มของ alkynes แสดงให้เห็นถึงความเป็นคาร์บอนของถ่านกัมมันต์เนื่องจากมีความโดดเด่นของการสั่นในช่วงกลุ่ม aromatic ring เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสามารถสนับสนุนผลของพื้นที่ผิวที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรด

5. ผลการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์

ภาพที่ 10 ผลของประสิทธิภาพการดูดซับเมธิลินบลูของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะการเตรียมที่ดีที่สุด ที่ความเข้มข้น 20 40 60 80 และ 100 ppm เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับเมธิลินบลูของถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับได้สูงสุด 100% โดยที่ความเข้มข้น 20 ppm ที่เวลาเริ่มต้นถึง 1 ชั่วโมง มีการดูดซับเมธิลินบลูอย่างรวดเร็วถึง 83% และค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนหมดที่เวลา 2 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 40 ppm ที่เวลา 2 ชั่วโมง มีการดูดซับเมธิลินบลู 36% และดูดซับจนหมดที่เวลา 12 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 60 ppm ที่เวลา 2 ชั่วโมง มีการดูดซับเมธิลินบลู 48% และดูดซับจนหมดที่เวลา 12 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 80 ppm ที่เวลา 2 ชั่วโมง มีการดูดซับเมธิลินบลู 23% และดูดซับจนหมดที่เวลา 36 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่เวลา 2 ชั่วโมง มีการดูดซับเมธิลินบลู 18% และดูดซับจนหมดที่เวลา 36 ชั่วโมง จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสูงขึ้นเวลาในการดูดซับสารละลายเมธิลินบลูก็จะสูงขึ้นตาม เนื่องจากความเข้มข้นที่สูงทำให้การดูดซับของถ่านกัมมันต์ต้องใช้เวลาในการดูดซับที่สูงขึ้น

สรุปผลการวิจัย

การเตรียมถ่านกัมมันต์ประสิทธิภาพสูงจากลิกนิน พบว่าสภาวะการเตรียมที่ดีที่สุดคือ ที่ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก 30% โดยปริมาตร เวลาในการกระตุ้น 8 ชั่วโมง และอุณหภูมิการคาร์บอนไนซ์ 500°C ให้พื้นที่ผิวสูงสุด 806 m²/g โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 2.02 นาโนเมตร เป็นรูพรุนผสม microporous และ mesoporous มีปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย 0.41 cm³/g องค์ประกอบของลิกนินด้วยเครื่อง FTIR เมื่อผ่านกระบวนการกระตุ้นและคาร์บอนไนซ์พบว่า มีหมู่ของ aromatic ring โคเค้นและชัดเจนขึ้น และทดสอบประสิทธิภาพด้วยการดูดซับเมธิลีนบลูของถ่านกัมมันต์ ที่ความเข้มข้น 20-100ppm สามารถดูดซับสารละลายเมธิลีนบลูได้สูงสุด 100% โดยที่ความเข้มข้น 20ppm ใช้เวลาในการดูดซับ 2 ชั่วโมง 40ppm และ 60ppm ใช้เวลาในการดูดซับ 12 ชั่วโมง 80ppm และ 100ppm ใช้เวลาในการดูดซับ 36 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มสูงขึ้นเวลาในการดูดซับก็จะเพิ่มสูงตาม

เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริกกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่า การกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกก่อนการคาร์บอนไนซ์จะให้ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าการคาร์บอนไนซ์แล้วกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และกลุ่มวิจัยวิศวกรรมประยุกต์เพื่อพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของภาคตะวันออกเฉียงเหนือ (Applied Engineering for Important Crops of the North East Research Group, AENE) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

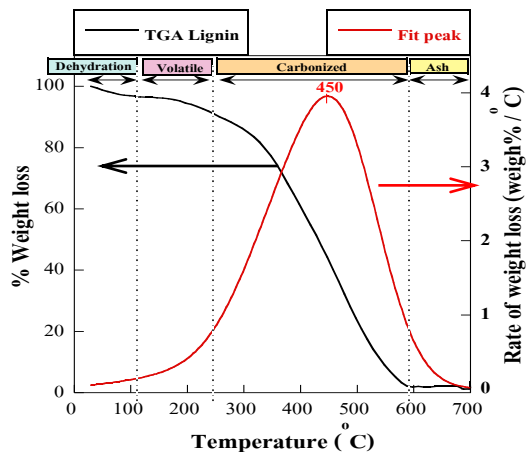
เอกสารอ้างอิง

1. Suhas, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*. 2007; 98(12): 2301-2312.
2. Jutakradsada P, Prajaksud C, Kuboonya-Aruk L, Theerakulpisut S, Kamwilaisak K. Adsorption characteristics of activated carbon prepared from spent ground coffee. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2016; 18(3): 639-645.
3. Mussatto SI, Fernandes M, Rocha GJM, Órfão JJM, Teixeira JA, Roberto IC. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresource Technology*. 2010; 101(7): 2450-2457.
4. Gao Y, Yue Q, Gao B, Sun Y, Wang W, Li Q, et al. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 217: 345-353.
5. Hayashi Ji, Kazehaya A, Muroyama K, Watkinson AP. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*. 2000; 38(13): 1873-1878.
6. Fu K, Yue Q, Gao B, Sun Y, Zhu L. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 228: 1074-1082.
7. Youme P. Preparation of Activated Carbons with High Surface Area from Wood Charcoal Powder by Dry Chemical Activation. *KKU SCIENCE JOURNAL*. 2015; 43(4): 788-798.

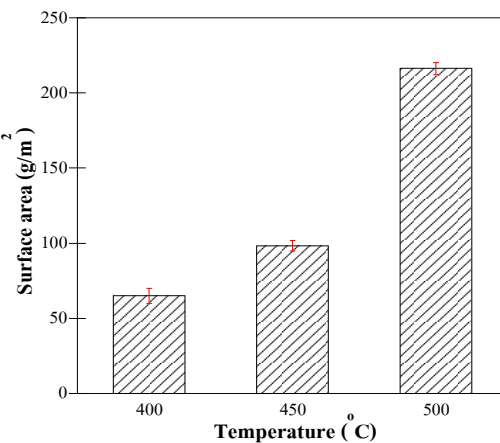


8. Chu G, Zhao J, Huang Y, Liu Y, Wu M, Peng H, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution*. 2018; 240: 1-9.
9. Zhu G-z, Deng X-l, Hou M, Sun K, Zhang Y-p, Li P, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. *Fuel Processing Technology*. 2016; 144: 255-261.
10. Zou Y, Han B-X. Preparation of Activated Carbons from Chinese Coal and Hydrolysis Lignin. *Adsorption Science & Technology*. 2001; 19(1): 59-72.
11. Le Van K, Luong Thi TT. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014; 24(3): 191-198.
12. Tang Y-b, Liu Q, Chen F-y. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 203: 19-24.
13. Yakout SM, Sharaf El-Deen G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016; 9: S1155-S1162.
14. Chandra TC, Mirna MM, Sunarso J, Sudaryanto Y, Ismadji S. Activated carbon from durian shell: Preparation and characterization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2009; 40(4): 457-462.
15. Ngernyen Y, Kamwilaisak K. Activated carbon from Thailand's biomass: A review literature. *Engineering and Applied Science Research*. 2013;40(2): 267-283.
16. Zhang Jp, Sun Y, Woo MW, Zhang L, Xu KZ. Preparation of steam activated carbon from black liquor by flue gas precipitation and its performance in hydrogen sulfide removal: Experimental and simulation works. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016; 59: 395-404.
17. Fierro V, Torné-Fernández V, Celzard A. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006; 92(1): 243-250.
18. Sych NV, Trofymenko SI, Poddubnaya OI, Tsyba MM, Sapsay VI, Klymchuk DO, et al. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*. 2012; 261: 75-82.
19. Kumar A, Jena HM. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*. 2016; 6: 651-658.
20. Dong Z, Wang H, Tian S, Yang Y, Yuan H, Huang Q, et al. Fluidized granular activated carbon electrode for efficient microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide. *Bioresource Technology*. 2018; 269: 203-209.
21. Zhang G, Yinghui S, Ying X, Riguang Z. Catalytic performance of N-doped activated carbon supported cobalt catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018; 20: 1-11
22. Wang J, Jin L, Li Y, Jia C, Hu H. Effect of air pre-oxidization on coal-based activated carbon for methane decomposition to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. 41(25): 10661-10669.
23. Hidayu A.R, Muda N. Preparation and Characterization of Impregnated Activated Carbon from Palm Kernel Shell and Coconut Shell for CO₂ Capture. *Procedia Engineering*. 2016. 148: 106-113.

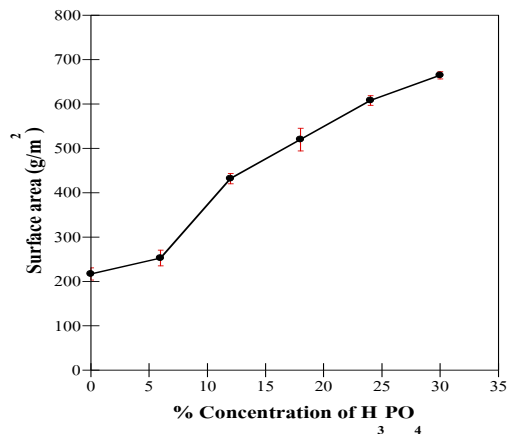
24. Zhao J, Xiuwen W, Hu J, Liu Q, Shen D, Xiao R. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*. 2014; 108: 133-138.
25. Wang W, Tan X, Yu Q, Wang Q, Qi W, Zhuang X, et al. Effect of stepwise lignin removal on the enzymatic hydrolysis and cellulase adsorption. *Industrial Crops and Products*. 2018; 122: 16-22.
26. Li J, Li B, Zhang X. Comparative studies of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin. *Polymer Degradation and Stability*. 2002; 78(2): 279-285.
27. Zhang H, Wu S, Xie J. Evaluation of the effects of isolated lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Enzyme and Microbial Technology*. 2017; 101: 44-50.
28. Huang Y, Liu H, Yuan H, Zhan H, Zhuang X, Yuan S, et al. Relevance between chemical structure and pyrolysis behavior of palm kernel shell lignin. *Science of The Total Environment*. 2018; 633: 785-795.
29. Asoka Panamgama L, Peramune PRUSK. Coconut coir pith lignin: A physicochemical and thermal characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018; 113: 1149-1157.
30. Rosas JM, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Kinetic study of SO₂ removal over lignin-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2017; 307: 707-721.
31. Gustafsson Å, Hale S, Cornelissen G, Sjöholm E, Gunnarsson JS. Activated carbon from kraft lignin: A sorbent for in situ remediation of contaminated sediments. *Environmental Technology & Innovation*. 2017; 7: 160-168.
32. Yu B, Chang Z, Wang C. The key pre-pyrolysis in lignin-based activated carbon preparation for high performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*. 2016; 181: 187-193.
33. Tsubouchi N, Nishio M, Mochizuki Y. Role of nitrogen in pore development in activated carbon prepared by potassium carbonate activation of lignin. *Applied Surface Science*. 2016; 371: 301-306.
34. Guo Y, Rockstraw DA. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon*. 2006; 44(8): 1464-1475.
35. Pisuttangkul S. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation for methylene blue adsorption [B.Eng.thesis]. Khon Kaen: Khon Kaen University; 2014. Thai.
36. Rodríguez Correa C, Stollovsky M, Hehr T, Rauscher Y, Rolli B, Kruse A. Influence of the Carbonization Process on Activated Carbon Properties from Lignin and Lignin-Rich Biomasses. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017; 5(9): 8222-8233.



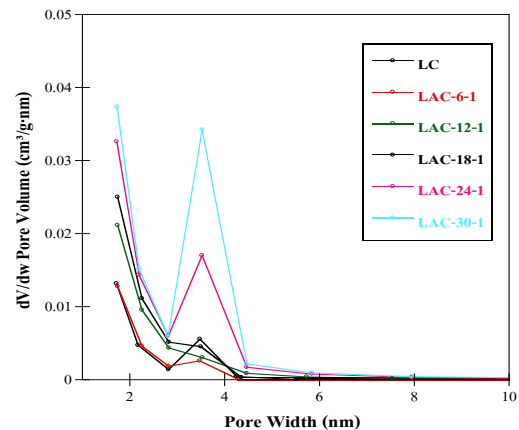
ภาพที่ 1 วิเคราะห์ค่าการสลายตัวทางความร้อน TGA-DTA ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ของลิกนิน



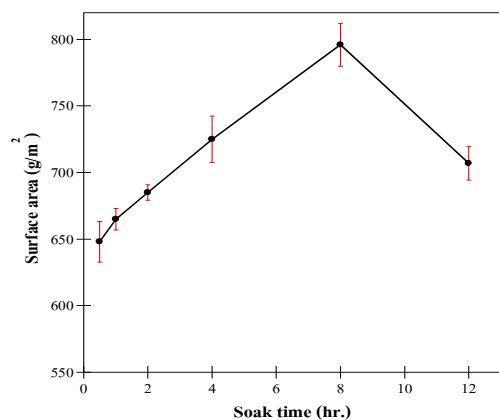
ภาพที่ 2 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อพื้นที่ผิว ที่อุณหภูมิ 400 450 และ 500°C



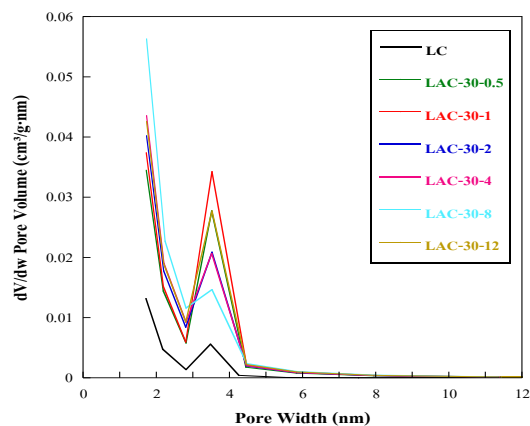
ภาพที่ 3 ผลของความเข้มข้นในการกระตุ้นที่มีผลต่อพื้นที่ผิวที่ความเข้มข้นในการกระตุ้น 0-30% เวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C



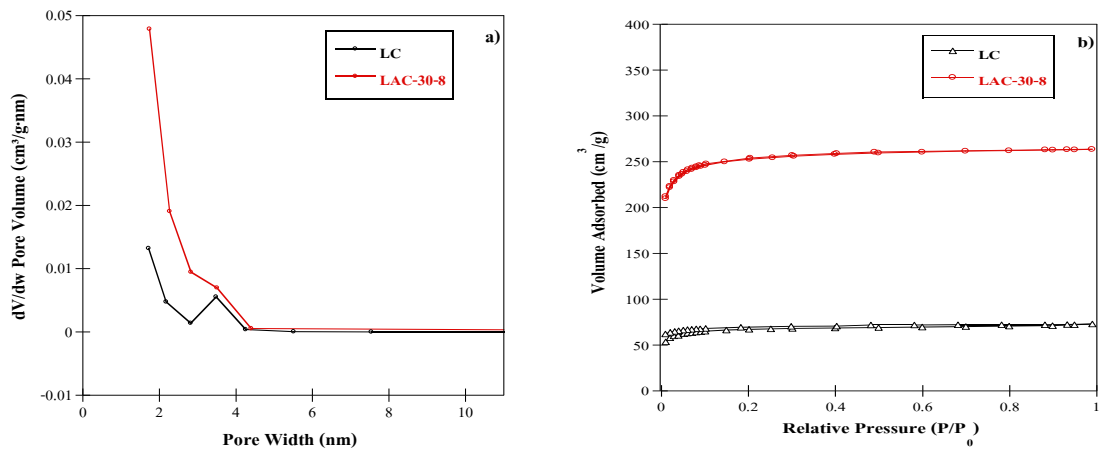
ภาพที่ 4 ผลของขนาดรูพรุนและปริมาณรูพรุนของถ่าน-กัมมันต์ที่ความเข้มข้นในการกระตุ้น 30% เป็นเวลา 0-12 ชั่วโมง อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C



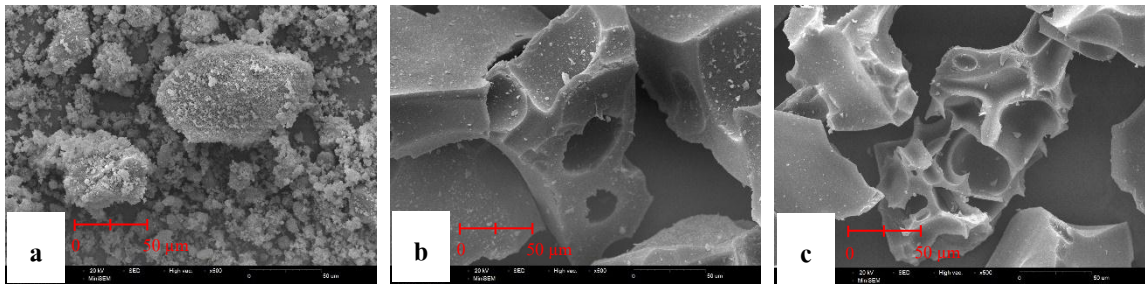
ภาพที่ 5 ผลของระยะเวลาในการกระตุ้นที่มีผลต่อพื้นที่ผิวที่ความเข้มข้นในการกระตุ้น 30% เป็นเวลา 0-12 ชั่วโมง อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C



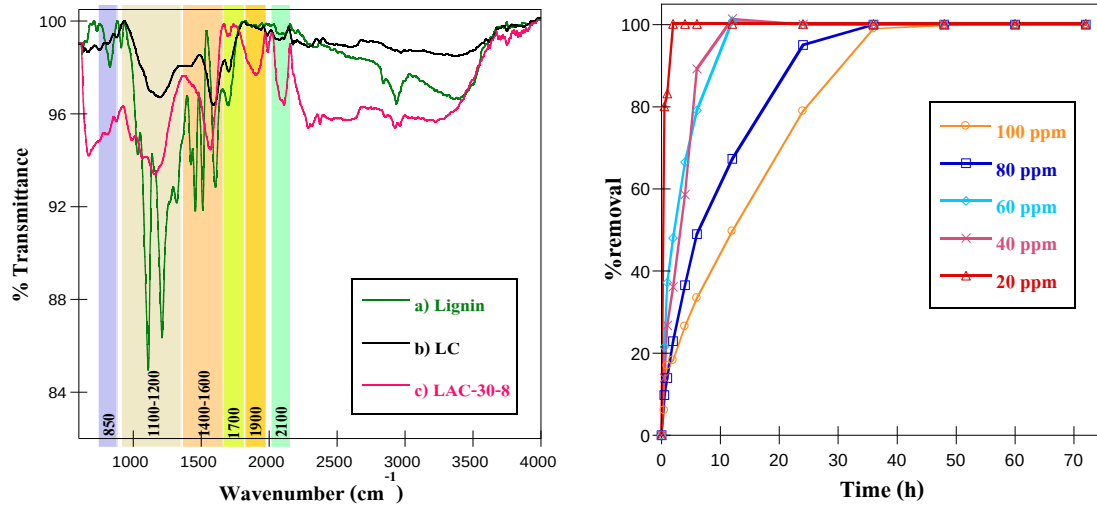
ภาพที่ 6 ผลของขนาดรูพรุนและปริมาณรูพรุนของถ่าน-กัมมันต์ ที่ความเข้มข้นในการกระตุ้น 30% เป็นเวลา 0-12 ชั่วโมง อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 500°C



ภาพที่ 7 ผลของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะการเตรียมที่ดีที่สุด a) ขนาดรูพรุน และปริมาณรูพรุน
b) N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K



ภาพที่ 8 ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพ ด้วยเครื่อง SEM ของ a) Lignin b) LC และ c) LAC-30-8



ภาพที่ 9 ผล FTIR วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ a) Lignin
b) LC และ c) LAC-66-8

ภาพที่ 10 ผลการดูดซับสารละลายเมธิลีนบลูที่ความเข้มข้น 20 40 60 80 และ 100 ppm
ของตัวอย่าง LAC-66-8



ตารางที่ 1 ผลพื้นที่ผิวด้วยวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน (วิธีการกระตุ้นลิกนินก่อนคาร์บอนไนซ์)

Lignin	สารเคมีที่ใช้กระตุ้น	สถานะการทดลอง	พื้นที่ผิว m^2/g	Ref.
Black liquor	H_3PO_4	กระตุ้นลิกนิน 30%v/v เวลาในการกระตุ้น 8 ชั่วโมง คาร์บอนไนซ์ที่ $500^\circ C$ เวลา 1 ชั่วโมง	806	This work
Kraft lignin from Eucalyptus	$ZnCl_2$	อัตราส่วนในการกระตุ้น $ZnCl_2$:ลิกนิน เท่ากับ 2.3 คาร์บอนไนซ์ที่ $500^\circ C$ เวลา 2 ชั่วโมง	1321	[30]
Black liquor	KOH	กระตุ้นที่อัตราส่วน ลิกนิน:KOH 1:3 คาร์บอนไนซ์ $700^\circ C$	1055	[31]
Lignin precursor	KOH	กระตุ้นที่อัตราส่วน ลิกนิน:KOH 1:3 คาร์บอนไนซ์ $800^\circ C$	2889	[32]
Commercially available lignin	K_2CO_3	กระตุ้นที่อัตราส่วน ลิกนิน: K_2CO_3 1:1 คาร์บอนไนซ์ $900^\circ C$	500	[33]
Kraft lignin was provided by MeadWestvaco Corporation	H_3PO_4	กระตุ้นที่อัตราส่วน ลิกนิน: H_3PO_4 1:5 คาร์บอนไนซ์ $450^\circ C$ อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ $2^\circ C / นาที$ (ภายใต้บรรยากาศที่มีอัตราการไหล 0.6 ลิตร / นาที)	1600	[34]

ตารางที่ 2 ผลพื้นที่ผิวด้วยวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนิน (วิธีการคาร์บอนไนซ์ลิกนินก่อนกระตุ้น)

Lignin	สารเคมีที่ใช้กระตุ้น	สถานะการทดลอง	พื้นที่ผิว m^2/g	Ref.
Black liquor	H_3PO_4	คาร์บอนไนซ์ $700^\circ C$ เวลา 4 ชั่วโมง กระตุ้นถ่านด้วย H_3PO_4 20%wt เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	413	[35]
Lignin precursor	KOH	คาร์บอนไนซ์ $600^\circ C$ เวลา 1 ชั่วโมง กระตุ้นที่อัตราส่วนลิกนิน:KOH 1:3 และคาร์บอนไนซ์ $800^\circ C$	2233	[32]
Lignin: low sulfonate (Sigma-Aldrich 471003)	KOH	ไพโรไลซิส $600^\circ C$ เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ไนโตรเจน กระตุ้นที่อัตราส่วนลิกนิน:KOH 1:4 และคาร์บอนไนซ์ $600^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	2123	[36]
Lignin: alkali kraft (Sigma-Aldrich 370959)	KOH	ไพโรไลซิส $600^\circ C$ เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ไนโตรเจน กระตุ้นที่อัตราส่วนลิกนิน:KOH 1:4 และคาร์บอนไนซ์ $600^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	2031	[36]