



การดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายด้วยชีวมวลที่ปรับสภาพโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

VOCs adsorption by biomass treated via hydrothermal carbonization

กมลวัฒน์ นาคะสรรค์¹ วรณัฐ อธิธิเบญจพงศ์² และ ประเสริฐ ภาวสันต์^{3*}

¹ ภาควิชาวิศวกรรมสุขาภิบาล คณะสาธารณสุขศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพมหานคร 10400

² ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ปทุมธานี 12120

³ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิทยาการด้านพลังงาน สถาบันวิทยสิริเมธี ระยอง 21210

Kamonwat Nakason¹, Vorranutth Itthibenchapong² and Prasert Pavasant^{3*}

¹ Department of Sanitary Engineering, Faculty of Public Health, Mahidol University, Bangkok 10400

² National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathum Thani 12120

³ Department of Chemical Engineering, School of Energy Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Rayong 21210

บทคัดย่อ

ตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ในก๊าซ air zero ถูกนำมาทดสอบการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) พบว่าตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดน้ำหนัก 0.5 กรัม สามารถดูดซับโพลูอินที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 1,600 ppm จนเหลือ 0 ppm ได้นาน 25 และ 55 นาที ตามลำดับ ส่วนการดูดซับไซลีนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 2,400 ppm จนเหลือ 0 ppm พบว่าตัวดูดซับทั้งจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดสามารถดูดซับได้นาน 60 นาที เท่ากัน ซึ่งความแตกต่างของความสามารถในการดูดซับโพลูอินเกิดจากขนาดพื้นที่ผิวและหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ ตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้จากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดมีปริมาณผลผลิตที่ใกล้เคียงกันคือ 4.08 และ 3.70 เปอร์เซ็นต์ ของน้ำหนักแห้งของชีวมวล นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ปริมาณผลผลิตของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในน้ำไฮโดรเทอร์มอล พบว่าซังข้าวโพดสามารถให้ผลผลิตของสารที่มีมูลค่าสูงได้ดี เช่น เฟอร์ฟูรัล 6.93 เปอร์เซ็นต์ ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล 4.00 เปอร์เซ็นต์ เฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ 6.25 เปอร์เซ็นต์ กรดอะซิติก 7.43 เปอร์เซ็นต์ และกรดแลคติก 2.80 เปอร์เซ็นต์ ของน้ำหนักแห้งชีวมวล ซึ่งสารเคมีเหล่านี้สามารถนำมาใช้เป็นสารเคมีตัวกลางในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้

คำสำคัญ: โพลูอิน ไซลีน ตัวดูดซับ สารเคมีตัวกลาง



Abstract

Adsorbents were obtained from hydrothermal carbonization of cassava rhizome and corncob at 200°C for 4 h with a post activation in air zero at 450°C for 1.5 h. Toluene adsorption was conducted with an initial concentration of 1600 ppm (0.5 g adsorbent) of cassava rhizome and corncob and this could decrease toluene concentration to 0 ppm where the breakthrough occurred at 25 and 55 min, respectively. Xylene adsorption was carried out at the initial concentration of 2400 ppm (0.5 g adsorbent) of cassava rhizome and corncob where a total removal of xylene occurred during the first 60 min for both adsorbents before the breakthrough was observed. The differences in adsorption efficiency were due to the different surface area and functional groups of adsorbent. The yields of adsorbent from cassava rhizome and corncob were 4.08 and 3.70 wt% dry biomass. In addition, analysis revealed that the dissolve organics in hydrothermal liquid obtained from corncob contained several high value chemicals including furfural 6.93%, hydroxymethylfurfural 6.25% acetic 7.43% and lactic acid 2.80%. These dissolved organics could be further used as intermediate chemicals in various industries.

Keywords: Toluene, Xylene, Adsorbent, Intermediate chemicals

บทนำ

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีของเสียชีวมวลที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเกิดขึ้นจำนวนมาก ในปี พ.ศ. 2556 ปริมาณชีวมวลที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมีทั้งหมดประมาณ 134,134,102.21 ตัน และยังไม่มี การนำไปใช้ประโยชน์สูงถึง 62,844,420.53 ตัน หรือ ประมาณ 47 เปอร์เซ็นต์ ของปริมาณทั้งหมด [1] การนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเหล่านั้นมาใช้ประโยชน์ทำให้เกิดผลดีต่าง ๆ เช่น ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยสู่บรรยากาศลดลง การนำชีวมวลที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรมาใช้ประโยชน์ จะไม่เกิดการแข่งขันในเชิงพื้นที่เพาะปลูกกับพืชอาหาร ไม่ส่งผลกระทบต่อปริมาณของพืชอาหารลดลง อีกทั้งยังช่วยลดปริมาณของเสียที่ต้องกำจัด และช่วยเพิ่มมูลค่าของพืชผลทางการเกษตร การใช้ประโยชน์จากชีวมวลมีหลากหลายแนวทางด้วยกัน เช่น ผลิตพลังงานทดแทน เป็นอาหารสัตว์ และอื่น ๆ ซึ่งอย่างไรก็ตามการใช้งานชีวมวลเหล่านี้ จะต้องมีการบริหารจัดการที่เหมาะสม โดยควรเริ่มตั้งแต่การจัดระเบียบพื้นที่ของการเพาะปลูก การเก็บรวบรวม และการขนส่ง เพื่อให้สามารถก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มของการนำชีวมวลมาใช้ประโยชน์ได้

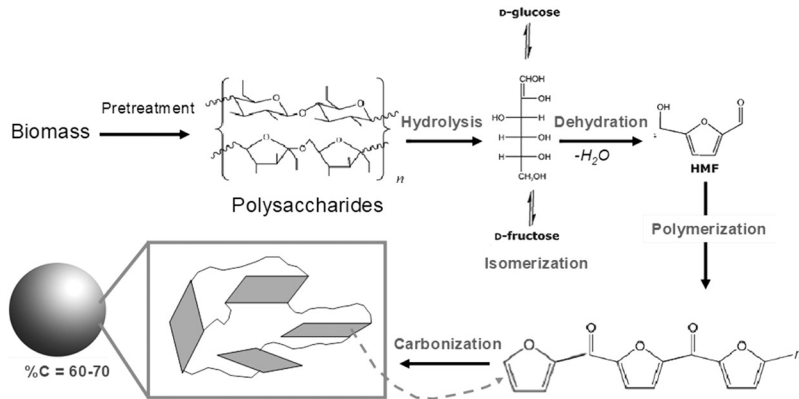
การใช้ชีวมวลในเชิงพลังงานถือเป็นการใช้งานพื้นฐานที่ก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มไม่มากนัก ดังนั้นจึงควรหาทางเลือกอื่นสำหรับการใช้ประโยชน์จากชีวมวลเพื่อเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ให้กับวัสดุเหลือใช้เหล่านี้ เช่น การเปลี่ยนสภาพเพื่อผลิตสารสำคัญอื่น ๆ การใช้ประโยชน์ในเชิงตัวเก็บประจุพลังงาน หรือการใช้เป็นตัวดูดซับซึ่งเป็นวัตถุประสงค์ของการศึกษารุ่นนี้ การนำชีวมวลมาปรับสภาพให้เป็นตัวดูดซับเกิดขึ้นมานานแล้ว โดยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเปลี่ยนสภาพเป็นถ่านกัมมันต์ และการอบแห้งแล้วใช้เป็นตัวดูดซับทางชีวภาพ เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีการมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป เช่น การทำถ่านกัมมันต์อาจใช้พลังงานในการดำเนินงานสูง ส่วนตัวดูดซับทางชีวภาพมีปัญหาเรื่องเสถียรภาพในการใช้งาน เป็นต้น วิธีการที่จะได้นำเสนอในการศึกษานี้ คือ การปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ซึ่งถือว่าเป็นกระบวนการปรับสภาพชีวมวลประเภทหนึ่ง ที่ใช้สภาวะการดำเนินงานไม่รุนแรง (อุณหภูมิต่ำ) เมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น เช่น ไพโรไลซิส และแก๊สลิฟิเคชัน ทำให้ไม่สิ้นเปลืองพลังงานมากนัก และยังทำให้ชีวมวลมีเสถียรภาพสูงขึ้น สามารถเก็บรักษาได้นาน



และมีความคงตัวในการใช้งานระดับหนึ่ง ส่วนการคืนสภาพ ภายหลังจากดูดซับยังคงเป็นประเด็นที่ต้องศึกษากันต่อไป แต่หากพิจารณาความคุ้มค่าในการดูดซับสารอินทรีย์ เช่น สารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) กระบวนการนี้ถือว่าเป็นวิธีการที่เหมาะสม เพราะทั้งตัวดูดซับและสารที่ถูกดูดซับต่างสามารถให้พลังงานได้ทั้งคู่ ดังนั้นเมื่อผ่านการดูดซับแล้วก็สามารถนำไปใช้ต่อเป็นเชื้อเพลิงได้ อันเป็นการเปลี่ยนสภาพมลภาวะทางอากาศให้กลายเป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง

ปฏิกิริยาการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นตัวดูดซับ วัสดุคาร์บอน (carbonaceous material) หรือถ่านหินชีวภาพ

รวมไปถึงสารเคมีทางอุตสาหกรรม และเชื้อเพลิงเหลว มีหลักการที่คล้ายคลึงกัน แต่มีเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน เวลา องค์ประกอบของสารที่อยู่ภายในระบบ และชนิด/ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนั้น ๆ โดยกระบวนการหลักจะแบ่งออกเป็น 4 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) และปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) (ภาพที่ 1)



ภาพที่ 1 กลไกการเกิดวัสดุคาร์บอน [2, 3]

สารอินทรีย์ระเหยง่ายเป็นสารที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมผลิตทินเนอร์ พลาสติก อุตสาหกรรมใยสังเคราะห์ อุตสาหกรรมการทำเฟอร์นิเจอร์ไม้ เป็นต้น การใช้สารอินทรีย์ระเหยง่ายดังกล่าวจะทำให้บรรยากาศทั้งในสถานที่ปฏิบัติงานและบริเวณใกล้เคียงโรงงานอุตสาหกรรมมีการปนเปื้อนด้วยสารอินทรีย์ระเหยง่าย จากการตรวจวัดของกรมควบคุมมลพิษที่ตรวจวัดในพื้นที่นิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุดตั้งแต่เดือนกันยายน พ.ศ. 2549 ถึง เดือนธันวาคม พ.ศ. 2558 พบว่ามีสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีค่าความเข้มข้นเกินค่ามาตรฐานเฉลี่ยรายปี [4] ซึ่งสารอินทรีย์ระเหยง่ายเป็นสารที่มีอันตรายต่อสุขภาพ สามารถก่อให้เกิดโรคได้ทั้งใน

ระยะสั้นและระยะยาว เช่น ทำให้เกิดการมีเนื้องอก ปวดเวียนศีรษะ คลื่นเหียน อาเจียน ไอและน้ำมูกไหล และปวดท้อง เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง ทำให้ผิวหนังไหม้ และทำลายไขมันใต้ผิวหนัง [5, 6] ในที่นี้ผู้วิจัยจึงทำการศึกษากการผลิตตัวดูดซับจากชีวมวลที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เพื่อใช้ดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย ให้มีการปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศน้อยลง สารอินทรีย์ระเหยง่ายที่ทำการศึกษามี 2 ชนิด คือ โทลูอินและไซลีน งานวิจัยนี้เน้นที่การใช้งานวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่หาได้ง่ายทั่วไป เพื่อเป็นตัวอย่างของการศึกษาให้กับวัสดุเหลือใช้อื่น ๆ ต่อไป โดยให้รายละเอียดเกี่ยวกับการเตรียมวัตถุดิบ การปรับสภาพ และการศึกษาการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย



นอกจากนี้ยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการนี้ด้วย เช่น ของเหลวที่ได้จากกระบวนการ ซึ่งประกอบไปด้วยสารเคมีมูลค่าสูงหลายชนิด เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาการเพิ่มมูลค่าต่อไป

วิธีดำเนินการวิจัย

1. แหล่งที่มาของชีวมวลและการปรับสภาพเบื้องต้น

ชีวมวลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการศึกษานี้เป็นวัสดุที่ไม่ได้นำมาใช้ประโยชน์อื่นใด และโดยทั่วไปจะทิ้งให้เสื่อมสภาพตามธรรมชาติ หรือบ้างก็ทิ้งร่วมกับขยะชุมชนทั่วไป ซึ่งชีวมวลเหล่านี้สามารถหาได้ทั่วไปในประเทศ ได้แก่ เหง้ามันสำปะหลัง (cassava rhizome) จากแหล่งปลูกมันจังหวัดระยอง และซังข้าวโพด (corn cob) เป็นของเหลือทิ้งจากตลาดไท จังหวัดปทุมธานี ชีวมวลดังกล่าวจะถูกนำมาบดจนเป็นผงที่มีขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร และทำการอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนเข้าสู่กระบวนการต่อไป

2. การปรับสภาพชีวมวลและการสังเคราะห์ตัวดูดซับ

ผงชีวมวลแต่ละชนิดจะถูกนำมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันโดยการบรรจุผงชีวมวลในขวดปิดมิดชิดซึ่งทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำ 1:5 (ผงชีวมวล 30 กรัม ต่อน้ำ 150 มิลลิลิตร) หลังจากนั้นจึงกรองแยกไฮโดรคาร์ (hydrochar; HC) ซึ่งเป็นกากของแข็งออกจากของเหลว โดยผ่านกระดาษกรองเบอร์ 4 (Whatman®) ทำการล้างไฮโดรคาร์ด้วยน้ำ DI type 1 จนได้น้ำล้างที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำ DI แล้วจึงนำไฮโดรคาร์มาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนัก ก่อนนำไฮโดรคาร์ไปเผากระตุ้นใน air zero (80 มิลลิลิตรต่อนาที) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ตัวดูดซับ (activated carbon; AC) แล้วชั่งน้ำหนักอีกครั้งหนึ่ง ก่อนคัดแยกขนาดให้อยู่ในช่วง 180-500 ไมโครเมตร แล้วนำไปทดสอบการดูดซับ

3. การศึกษาคุณลักษณะ

ชีวมวลที่นำมาใช้ในการศึกษานี้ จะผ่านการตรวจสอบปริมาณองค์ประกอบของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน ด้วยวิธี NREL/TP-510-42618 และซีเฝ้าด้วยวิธี NREL/TP-510-42622 พร้อมทั้งศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมี (Thermo Scientific Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA) ด้วยเทคนิค attenuated total reflectance (ATR) ในช่วงความยาวคลื่น (4000-400 cm^{-1}) และศึกษาปริมาณของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ C, H, N และ S (เปอร์เซ็นต์) (LECO CHNS 628, LECO, USA)

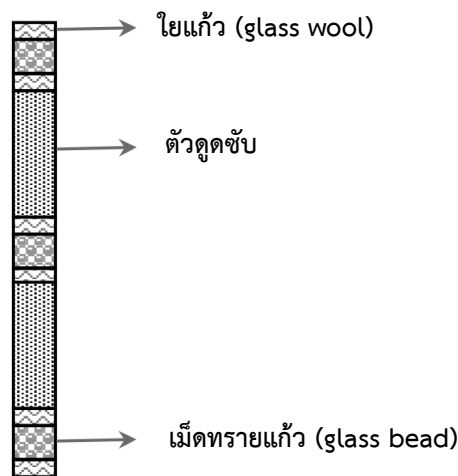
ส่วนไฮโดรคาร์และตัวดูดซับที่ได้จะทำการศึกษาลักษณะต่อไปนี้เป็น หมู่ฟังก์ชันทางเคมี (fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ปริมาณของธาตุ C, H, N, S และ Ash (เปอร์เซ็นต์) รวมทั้งขนาดพื้นที่ผิวและความพรุนของไฮโดรคาร์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (NOVA 2000e, Quantachrome instruments, USA) ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันและน้ำล้างไฮโดรคาร์ จะถูกตรวจสอบค่าคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (total organic carbon; TOC) ด้วยเครื่อง TOC analyzer (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan) และค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์แต่ละชนิดด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (Shimadzu 10A, Shimadzu, Japan) โดยคอลัมน์ที่ใช้คือ Bio-Rad Organic Acid column Aminex HPX-87H ต่อกับ UV-Vis detectors (SPD-20A, Shimadzu, Japan) และใช้สารตัวพาเป็นกรดซัลฟิวริกผสมน้ำความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ในการวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างปริมาตร 10 ไมโครลิตร ที่อัตราการไหล 0.6 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งในการวิเคราะห์คอลัมน์จะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างคือ 60 นาที และชนิดของสารในตัวอย่างจะถูกระบุโดยนำพีคที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดเวลาไปเทียบกับจุดเวลาของพีคสารมาตรฐาน ความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดในตัวอย่างคำนวณได้จากกราฟมาตรฐานของสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน



4. การทดสอบการดูดซับ

การทดสอบการดูดซับทำโดยบรรจุตัวดูดซับแต่ละชนิดด้วยน้ำหนัก 0.5 กรัม ลงในหลอดสแตนเลส (stainless tube) โดยแบ่งเป็นชั้นดังภาพที่ 2 แล้วนำไปต่อเข้ากับระบบดูดซับที่มีก๊าซโทลูอีนที่ความเข้มข้นประมาณ 1,600 ppm และไซลีนที่ความเข้มข้นประมาณ 2,400 ppm ไหลผ่านที่

อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมีก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวพาและควบคุมอุณหภูมิในท่อที่ก๊าซไหลผ่านให้อยู่ที่ 40 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของก๊าซโทลูอีนและไซลีนถูกวิเคราะห์อย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu GC-2010 Plus) ซึ่งจะทำการวิเคราะห์ทุก 5 นาที



ภาพที่ 2 การบรรจุตัวดูดซับ

5. การคำนวณ

การคำนวณผลผลิตไฮโดรคาร์บอน (HC yield) และตัวดูดซับ (AC yield) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{HC yield (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักไฮโดรคาร์บอน (g)}}{\text{น้ำหนักชีวมวล (g)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{AC yield (\%dry HC)} = \frac{\text{น้ำหนักตัวดูดซับ (g)}}{\text{น้ำหนักไฮโดรคาร์บอน (g)}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{AC yield (\%dry biomass)} = \frac{\text{น้ำหนักตัวดูดซับ (g)}}{\text{น้ำหนักชีวมวล (g)}} \times 100\% \quad (3)$$



การคำนวณผลผลิตคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC yield) และสารอินทรีย์ ตามสมการต่อไปนี้

$$\text{TOC yield}_Y(\%) = \frac{(\text{TOC ของน้ำไฮโดรเทอร์มอล}_Y \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \times \text{ปริมาณน้ำไฮโดรเทอร์มอล}_Y (\text{L})) + (\text{TOC ของน้ำล้างไฮโดรคาร์}_Y \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \times \text{ปริมาณน้ำล้างไฮโดรคาร์}_Y (\text{L}))}{\text{น้ำหนักชีวมวล}_Y (\text{g})} \times 100\% \quad (4)$$

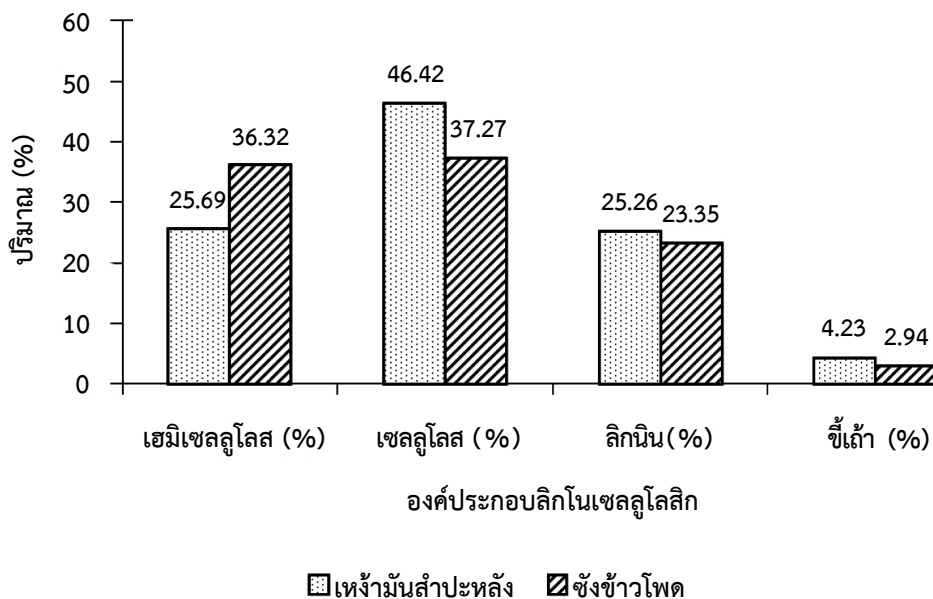
$$\text{Yield}_X(\%) = \frac{(\text{ความเข้มข้นน้ำไฮโดรเทอร์มอล}_X \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \times \text{ปริมาณน้ำไฮโดรเทอร์มอล}_X (\text{L})) + (\text{ความเข้มข้นน้ำล้างไฮโดรคาร์}_X \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \times \text{ปริมาณน้ำล้างไฮโดรคาร์}_X (\text{L}))}{\text{น้ำหนักชีวมวล}_Y (\text{g})} \times 100\% \quad (5)$$

เมื่อ X แทนด้วยความเข้มข้นของเฟอร์ฟูรัล (furfural) ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล (HMF) กรดซัคซินิก (succinic acid) กรดแลคติก (lactic acid) กรดฟอร์มิก (formic acid) กรดอะซิติก (acetic acid) กรดเลวูลินิก (levulinic acid) กรดโพรพิโอนิก (propionic acid) และเฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ (furfuryl alcohol) ส่วน Y แทนชนิดของชีวมวล คือ เหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพด

ผลการวิจัย

1. องค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลก่อนปรับสภาพ

ภาพที่ 3 แสดงองค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสของชีวมวล พบว่าชีวมวลแต่ละชนิดมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน โดยซังข้าวโพดจะมีปริมาณเฮมิเซลลูโลสสูงกว่าเหง้ามันสำปะหลังถึง 10.63 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่เหง้ามันสำปะหลังจะมีปริมาณเซลลูโลสสูงกว่าซังข้าวโพด 9.15 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ปริมาณองค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสของชีวมวลในภาพที่ 3 ยังสอดคล้องกับข้อมูลที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [7]



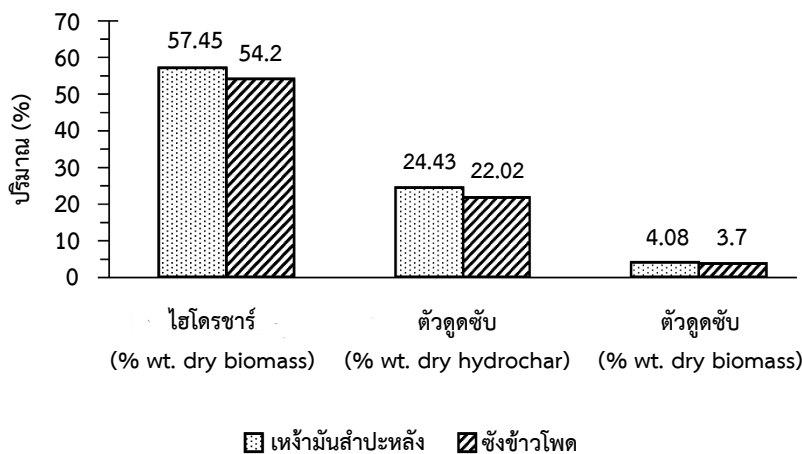
ภาพที่ 3 องค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสของชีวมวล



2. ปริมาณไฮโดรซาร์

ภาพที่ 4 แสดงปริมาณไฮโดรซาร์และตัวดูดซับที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้เหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพด พบว่าปริมาณไฮโดรซาร์จากซังข้าวโพดมีปริมาณ 54.20 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งต่ำกว่าเหง้ามันสำปะหลังเล็กน้อย ซึ่งความแตกต่างของปริมาณไฮโดรซาร์ที่ผลิตได้จากชีวมวลแต่ละชนิดคาดว่าเกิดจากความแตกต่างของลักษณะของชีวมวลตั้งต้น โดยเฉพาะองค์ประกอบของชีวมวล จากภาพที่ 3 ซึ่งพบว่าซังข้าวโพดเป็นชีวมวลที่มีปริมาณส่วนประกอบของเฮมิเซลลูโลสสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเหง้ามันสำปะหลัง เฮมิเซลลูโลสมีองค์ประกอบเป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม เช่น ไส้โลสซึ่งถูกย่อยได้ง่ายโดยใช้กระบวนการ

ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ส่วนเหง้ามันสำปะหลังมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักซึ่งประกอบด้วยน้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม เช่น กลูโคส ต่อกันด้วยพันธะ β -(1-4)-glycosidic ซึ่งมีความแข็งแรง โดยเซลลูโลสจะมีโครงสร้างทั้งแบบผลึก (crystallinity) และอสัณฐาน (amorphous) [8, 9] ซึ่งย่อยได้ยากกว่าเฮมิเซลลูโลส ทำให้ปริมาณไฮโดรซาร์จากเหง้ามันสำปะหลังมีปริมาณสูงกว่าซังข้าวโพด ส่วนตัวดูดซับพบว่า ตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดมีปริมาณอยู่ในช่วง 24.43 และ 22.02 เปอร์เซ็นต์ของไฮโดรซาร์แห้ง (% wt. dry HC) หรือ 4.08 และ 3.70 เปอร์เซ็นต์ ของวัตถุดิบแห้ง (% wt. dry biomass) ตามลำดับ



ภาพที่ 4 ปริมาณผลิตภัณฑ์ไฮโดรซาร์ที่ได้หลังจากการทำไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันของชีวมวลแต่ละชนิด

3. พื้นที่ผิวและความหนาแน่น

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้จากชีวมวลทั้ง 2 ชนิด พบว่า ตัวดูดซับที่ผลิต

จากซังข้าวโพดจะมีพื้นที่ผิวสูงถึง 528.80 m²/g ส่วนตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลังมีพื้นที่ผิว 401 m²/g (ตารางที่ 1)

ตารางที่ 1 Surface area, Pore volume, Pore size และ Bulk density ของตัวดูดซับที่ผลิตได้จากชีวมวลแต่ละชนิด

ชีวมวล	Bulk density (g/mL)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore size (nm)
เหง้ามันสำปะหลัง	0.11	401	0.15	1.23
ซังข้าวโพด	0.16	529	0.14	1.30



4. องค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ไฮโดรซาร์ และ ตัวดูดซับ

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ไฮโดรซาร์ และตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลังและ ชังข้าวโพด โดยจากองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลพบว่ามีเหง้ามันสำปะหลังและชังข้าวโพดมีองค์ประกอบของคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจนใกล้เคียงกัน แต่ปริมาณซีเถ้าของชังข้าวโพดจะมีน้อยกว่าเหง้ามันสำปะหลัง ซึ่งหลังจากทำไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนใน เซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า ไฮโดรซาร์ที่ได้จะมีองค์ประกอบของคาร์บอนเพิ่มขึ้น และมี องค์ประกอบของออกซิเจน ซัลเฟอร์ และเถ้าลดลง โดยการ ที่ไฮโดรซาร์มีคาร์บอนเพิ่มขึ้นและออกซิเจนลดลงเกิดจาก ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน และดีคาร์บอกซิเลชันที่จะกำจัดน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ออกจากชีวมวล ตามลำดับ ซึ่งแนวโน้มการเพิ่มขึ้น ของคาร์บอนและการลดลงของออกซิเจนสอดคล้องกับ ไฮโดรซาร์ที่ได้จากการทำไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชัน

ของแกลบ [10] ชังข้าวโพด [9, 11] ทะลายปาล์ม [12] เปลือก ยูคาลิปตัส [13] และมูลสัตว์ปีก [14] ส่วนการลดลงของซีเถ้า เกิดจากในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันทำให้องค์ประกอบของชีวมวล เช่น เฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลสถูก ย่อยสลายไป ซึ่งในเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสมีสารอนินทรีย์ แทรกปะปนอยู่ด้วย ดังนั้นการย่อยสลายของเฮมิเซลลูโลส ทำให้สารอนินทรีย์เหล่านั้นหลุดออกจากชีวมวลมาอยู่ใน ของเหลว [13, 15] ในส่วนขององค์ประกอบทางเคมีของ ตัวดูดซับพบว่า สัดส่วนคาร์บอนของตัวดูดซับจะมีแนวโน้ม เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับของไฮโดรซาร์และ วัสดุดิบ ในส่วนของสัดส่วนซีเถ้าพบว่า ตัวดูดซับจะมีสัดส่วน ซีเถ้าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับไฮโดรซาร์และวัสดุดิบ ซึ่งเกิดจาก ในการเผากระตุ้นจะทำให้องค์ประกอบที่เป็นสารอนินทรีย์เกิด การเผาไหม้ไปด้วย ทำให้ซีเถ้าซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ยังคงเหลือ อยู่และมีสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น ส่วนสัดส่วนออกซิเจนพบว่า ตัวดูดซับที่ผลิตได้จากชีวมวลทั้ง 2 ชนิดจะมีแนวโน้มสัดส่วน ออกซิเจนลดลงเมื่อเทียบกับไฮโดรซาร์และวัสดุดิบ

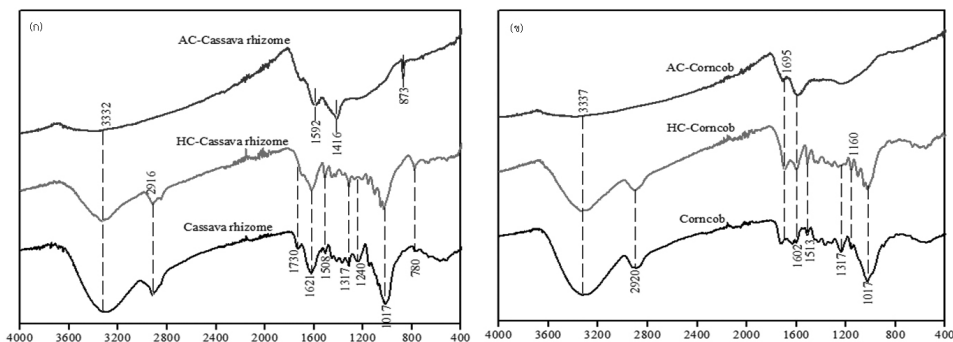
ตารางที่ 2 องค์ประกอบของชีวมวล ไฮโดรซาร์ (HC) และตัวดูดซับ (AC) ที่ผลิตได้จากชีวมวลแต่ละชนิด

ชีวมวล		องค์ประกอบของชีวมวล ไฮโดรซาร์ และตัวดูดซับ (เปอร์เซ็นต์)						
		ความชื้น	ซีเถ้า	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ซัลเฟอร์	ออกซิเจน
เหง้ามันสำปะหลัง	(CR)	51.25	4.23	44.94	6.09	1.08	0.11	43.54
HC-CR			3.17	55.51	5.85	1.52	0.11	33.84
AC-CR			12.12	59.89	2.02	3.40	0.15	22.43
ชังข้าวโพด	(CC)	67.29	0.94	45.96	6.17	0.60	0.11	46.22
HC-CC			0.14	55.24	5.83	0.93	0.09	37.79
AC-CC			1.55	65.11	2.21	2.13	0.07	28.93

5. หมู่ฟังก์ชันทางเคมี

ภาพที่ 5 แสดง FTIR spectrum ของวัสดุดิบ ชีวมวล ไฮโดรซาร์ และตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด ซึ่งพบว่าลักษณะ เส้นกราฟของวัสดุดิบและไฮโดรซาร์จะมีลักษณะที่แตกต่าง กันเพียงเล็กน้อย ในขณะที่เส้นกราฟของตัวดูดซับจะแตกต่าง

จากของวัสดุดิบและไฮโดรซาร์อย่างชัดเจนโดยเฉพาะในช่วง 3,000-3,600 ซึ่งเป็นพีคของ -OH จะเห็นว่าความเข้มพีค ของตัวดูดซับจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับการ ลดลงของปริมาณออกซิเจนและหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนผิวของ ตัวดูดซับ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3



ภาพที่ 5 FTIR spectrum ของวัตถุดิบ ไฮโดรซาร์ และตัวดูดซับของชีวมวลทั้ง 2 ชนิด คือ (ก) เหง้ามันสำปะหลัง (ข) ชั่งข้าวโพด

ตารางที่ 3 หมู่ฟังก์ชันเคมีบนผิวของตัวดูดซับ

ชีวมวล	ความยาวคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
เหง้ามันสำปะหลัง	3332, 1592, 1416, 873	-OH, C-C aromatic, C-H aromatic
ชั่งข้าวโพด	3337, 1695, 1602	-OH, C=O, C-C aromatic

6. คาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมดในน้ำไฮโดรเทอร์มอลและน้ำล้างไฮโดรซาร์ (Total organic carbon; TOC)

ค่าคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (TOC) ในน้ำไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal water) และน้ำล้างไฮโดรซาร์ (wash water) ซึ่งแสดงในตารางที่ 4 พบว่า น้ำไฮโดรเทอร์มอล และน้ำล้างไฮโดรซาร์จากชั่งข้าวโพดมีค่า TOC สูงกว่าจาก

เหง้ามันสำปะหลัง ในขณะที่เมื่อคำนวณค่าผลผลิต TOC (TOC yield) พบว่าชั่งข้าวโพดยังคงมีค่า TOC yield สูงกว่า เหง้ามันสำปะหลัง ซึ่งเกิดจากชั่งข้าวโพดมีส่วนประกอบหลักคือ เฮมิเซลลูโลสซึ่งสามารถถูกย่อยได้ง่ายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ตารางที่ 4 ค่าคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total organic carbon; TOC) ที่ละลายอยู่ในของเหลวที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันของชีวมวลแต่ละชนิด

ชีวมวล	TOC ในน้ำไฮโดรเทอร์มอล (mg/L)	TOC ในน้ำล้าง (mg/L)	ผลผลิต TOC (% wt. on dry biomass)
เหง้ามันสำปะหลัง	11,050.2	431.3	9.67
ชั่งข้าวโพด	14,758.8	716.3	16.01

7. ความเข้มข้นและผลผลิตของสารอินทรีย์แต่ละชนิดที่ละลายอยู่ในน้ำไฮโดรเทอร์มอล

ตารางที่ 5 แสดงปริมาณผลผลิต (yield) ของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในน้ำไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าซังข้าวโพดสามารถให้ผลผลิตของกรดอะซิติก เฟอร์ฟูรัล เฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์ ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล และกรดแลคติกสูงกว่าเหง้ามันสำปะหลังอย่างชัดเจน ซึ่งเกิดจากซังข้าวโพด

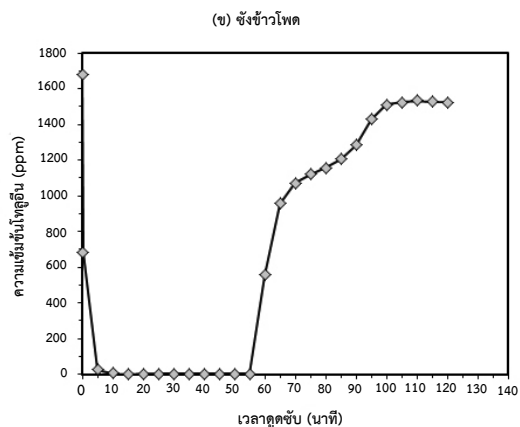
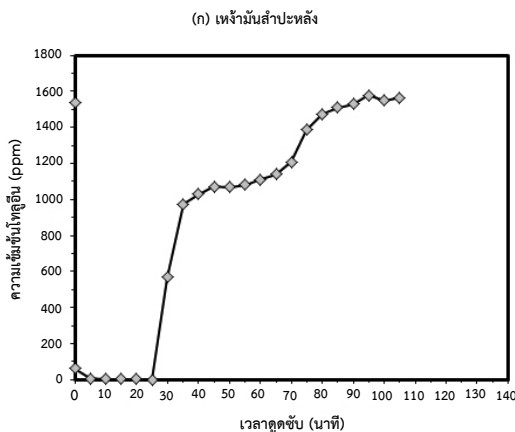
มีองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสสูงซึ่งสามารถถูกย่อยสลายไปเป็นสารอินทรีย์ดังกล่าวได้ง่าย ซึ่งสารเคมีดังกล่าวจัดเป็นสารเคมีตัวกลาง (intermediate chemical) ที่มีมูลค่าสูงสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้ เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก เรซิน อาหาร ยา บีโตรีเลียม และอุตสาหกรรมการผลิตสารเคมีต่าง ๆ [16, 17]

ตารางที่ 5 ปริมาณผลผลิต (yield) ของสารอินทรีย์แต่ละชนิดที่ได้จากการทำไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันของชีวมวลแต่ละชนิด

ชีวมวล	ผลผลิต (% on dry biomass)								
	เฟอร์ฟูรัล	ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัล	กรดซัคซินิก	กรดแลคติก	กรดฟอร์มิก	กรดอะซิติก	กรดเลวูลินิก	กรดไพโรไคนิก	เฟอร์ฟูรัลแอลกอฮอล์
เหง้ามันสำปะหลัง	0.63	2.77	0.33	2.56	1.43	4.63	3.04	2.94	5.04
ซังข้าวโพด	6.93	4.00	0.51	2.80	1.85	7.43	1.44	2.02	6.25

8. ผลการทดสอบการดูดซับ

การดูดซับโทลูอิน



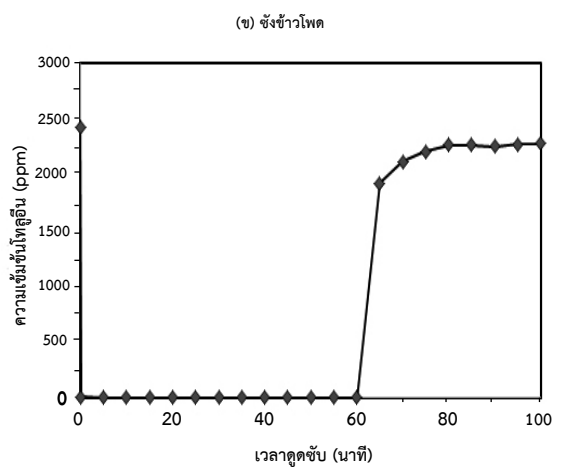
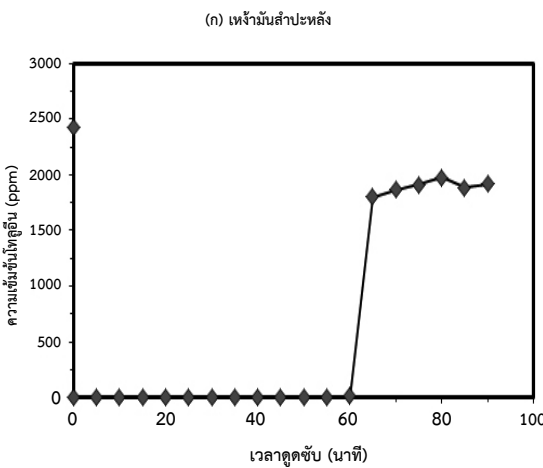
ภาพที่ 6 ผลการทดสอบการดูดซับโทลูอินโดยใช้ตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลัง (ก) ซังข้าวโพด (ข)



ภาพที่ 6 แสดงผลการทดสอบการดูดซับโทลูอิน โดยใช้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดพบว่า ตัวดูดซับที่ผลิตจากซังข้าวโพดสามารถดูดซับโทลูอินให้เหลือความเข้มข้นเท่ากับ 0 ppm ได้เป็นระยะเวลา 55 นาที ซึ่งนานกว่าตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลัง ซึ่งในที่นี่ใช้โทลูอินที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 1,600 ppm ในขณะที่ตัวดูดซับจากเหง้า

มันสำปะหลังสามารถดูดซับโทลูอินได้เพียง 25 นาที ซึ่งความแตกต่างของระยะเวลาดังกล่าวคาดว่าเกิดจากความแตกต่างขององค์ประกอบลิกโนเซลลูโลสซึ่งส่งผลต่อขนาดพื้นที่ผิวและหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ ทำให้ความสามารถในการดูดซับโทลูอินของตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดต่างกัน

การดูดซับไซลีน



ภาพที่ 7 ผลการทดสอบการดูดซับไซลีนโดยใช้ตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลัง (ก) ซังข้าวโพด (ข)

ภาพที่ 7 แสดงผลการทดสอบการดูดซับไซลีนโดยใช้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากซังข้าวโพดทั้ง 2 ชนิด พบว่าตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดสามารถดูดซับไซลีนให้เหลือความเข้มข้นเป็นศูนย์ได้เป็นระยะเวลา 60 นาทีเท่ากัน ซึ่งในที่นี่ใช้ไซลีนที่ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 2,400 ppm

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

การผลิตตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลังและซังข้าวโพดโดยนำตัวดูดซับที่ได้มาทดสอบการดูดซับโทลูอินและไซลีนพบว่า ตัวดูดซับที่ผลิตจากซังข้าวโพดและเหง้ามันสำปะหลังเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับโทลูอินและไซลีน โดยตัวดูดซับที่ผลิตจากซังข้าวโพดมีขนาด

พื้นที่ผิว 529 m²/g และสามารถดูดซับโทลูอินและไซลีนได้นาน 55 และ 60 นาที ตามลำดับ ซึ่งนานกว่าตัวดูดซับจากเหง้ามันสำปะหลัง ในขณะที่ผลผลิตของตัวดูดซับที่ผลิตจากซังข้าวโพดมี 3.70 เปอร์เซ็นต์ ของวัตถุดิบซังข้าวโพดแห้งซึ่งค่อนข้างต่ำ ส่วนตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลังมีพื้นที่ผิว 401 m²/g สามารถดูดซับโทลูอินและไซลีนได้ 25 และ 60 นาที ตามลำดับ และผลผลิตของตัวดูดซับที่ผลิตจากเหง้ามันสำปะหลังมี 4.08 เปอร์เซ็นต์ ของวัตถุดิบเหง้ามันสำปะหลังแห้ง ทั้งนี้ความแตกต่างของประสิทธิภาพในการดูดซับโทลูอินคาดว่าขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวและหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับตามที่แสดงในตารางที่ 6 อีกด้วย



ตารางที่ 6 สรุปผลการทดสอบการดูดซับโทลูอินและไซลีน

ชีวมวล	ผลผลิตตัวดูดซับ (% wt. dry biomass)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	หมู่ฟังก์ชัน	น้ำหนักตัวดูดซับ (g)	ความยาวของ ตัวดูดซับ (cm)	เวลาดูดซับ (นาที)	
						โทลูอิน	ไซลีน
เหง้ามัน สำปะหลัง	4.08	401	-OH, C-C aromatic, C-H aromatic	0.50	6.6	25	60
ซังข้าวโพด	3.70	529	-OH, C=O, C-C aromatic	0.50	8.4	55	60

กิตติกรรมประกาศ

มหาวิทยาลัยมหิดลและห้องปฏิบัติการวัสดุนาโน เพื่อพลังงานและการเร่งปฏิกิริยา ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

เอกสารอ้างอิง

- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. ระบบรายงานศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย. [อินเทอร์เน็ต]. 2556 [เข้าถึงเมื่อ 3 พ.ย. 2559]. เข้าถึงได้จาก: <http://biomass.dede.go.th/Symfony/web/map/district?year=2556>
- Czimczik CI, Masiello CA. Controls on black carbon storage in soils. *Global Biogeochem Cy* 2007;21(3):n/a-n/a.
- Titirici MM, Antonietti M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem Soc Rev* 2010;39(1):103-16.
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007;86(12-13):1781-8.
- สำนักโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม. โรคจากโทลูอิน. [อินเทอร์เน็ต]. 2559 [เข้าถึงเมื่อ 3 พ.ย. 2559]. เข้าถึงได้จาก: <http://envocc.ddc.moph.go.th/contents/view/58>
- สำนักโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม. โรคจากไซลีน. [อินเทอร์เน็ต]. 2559 [เข้าถึงเมื่อ 3 พ.ย. 2559]. เข้าถึงได้จาก: <http://envocc.ddc.moph.go.th/contents/view/60>
- Pattiya A, Titiloye JO, Bridgwater AV. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *J Anal Appl Pyrol* 2008;81(1):72-9.
- Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Froling M, Jr Antal MJ, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energ Environ Sci* 2008;1(1):32-65.
- Zhang L, Wang Q, Wang B, Yang G, Lucia LA, Chen J. Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energ Fuel* 2015;29(2):872-6.
- Kalderis D, Kotti MS, Méndez A, Gascó G. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth* 2014;5(1):477-83.
- Worasuwannarak N, Potisri P, Tanthapanichakoon, W. Upgrading of biomass by carbonization in hot compressed water. *Songklanakarin J Sci Technol* 2006; 28(5):1049-57.



12. Novianti S, Biddinika MK, Prawisudha P, Yoshikawa K. Upgrading of palm oil empty fruit bunch employing hydrothermal treatment in lab-scale and pilot scale. *J Pro Env* 2014; 20:46-54.
13. Gao P, Zhou Y, Meng F, Zhang Y, Liu Z, Zhang W, et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy* 2016;97:238-45.
14. Ghanim BM, Pandey DS, Kwapinski W, Leahy JJ. Hydrothermal carbonization of poultry litter: effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technol* 2016;216:373-80.
15. Petrović J, Perišić N, Maksimović JD, Maksimović V, Kragović M, Stojanović M, et al. Hydrothermal conversion of grape pomace: detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *J Anal Appl Pyrol* 2016;118:267-77.
16. Mukherjee A, Dumont MJ, Raghavan V. Review: sustainable production of hydroxymethyl furfural and levulinic acid: challenges and opportunities. *Biomass Bioenerg* 2015;72: 143-83.
17. Tsuji H, Limsuwan P, Hirajima T, Sasaki K, Miki H, Kumagai S. Recovery of furfural produced by hydrothermal treatment with biomass charcoal. *Int J Environ* 2014;4(1):11-7.