



## การเตรียมและศึกษาสมบัติของถ่านชีวภาพจากเปลือกถั่วลิสงด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน

จารุณี เข็มพิลา\*

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม จังหวัดมหาสารคาม  
ภูมินทร์ คงโต

หลักสูตรเทคโนโลยีพลังงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา

\* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 08 2135 1536 อีเมล: Jarunee.kh@rmu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2023.02.001

รับเมื่อ 21 กุมภาพันธ์ 2565 แก้ไขเมื่อ 4 พฤษภาคม 2565 ตอรับเมื่อ 21 มิถุนายน 2565 เผยแพร่ออนไลน์ 10 กุมภาพันธ์ 2566

© 2023 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับสภาพเชื้อเพลิงแข็งจากเปลือกถั่วลิสงด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal Carbonization; HTC) ที่สภาวะน้ำกึ่งวิกฤต (175–225 องศาเซลเซียส) และกระบวนการทอรรีแฟกชัน ในบรรยากาศไฮโดรเจน (250–300 องศาเซลเซียส) ด้วยระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที โดยวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด ค่าความร้อนสูง อัตราส่วนอะตอม และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์แข็ง ผลการศึกษาบ่งชี้ว่าการปรับสภาพทั้ง 2 กระบวนการช่วยปรับปรุงสมบัติด้านเชื้อเพลิงของเปลือกถั่วลิสงให้สูงขึ้น คือ ปริมาณออกซิเจนมีค่าลดลง ปริมาณคาร์บอน และค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้น กระบวนการทอรรีแฟกชันให้ผลดีกว่ากระบวนการ HTC ในด้านปริมาณผลได้เชิงมวล ค่าความร้อนสูงของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการ HTC ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส (22.86 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม) มีค่าใกล้เคียงกับทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส (22.78 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม) บ่งชี้ว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าทอรรีแฟกชันเพื่อให้ได้ค่าความร้อนที่เท่ากัน การปรับสภาพทั้งสองวิธีทำให้อัตราส่วนอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลงใกล้เคียงกับถ่านหินพีท ผลวิเคราะห์ FTIR ยืนยันการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ จากผลการวิจัยสรุปได้ว่าถ่านชีวภาพจากเปลือกถั่วลิสงมีสมบัติด้านเชื้อเพลิงที่ดีขึ้นและสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งสำหรับการใช้งานด้านความร้อนและทดแทนการใช้ถ่านหินในโรงไฟฟ้า

**คำสำคัญ:** เปลือกถั่วลิสง เชื้อเพลิงชีวภาพ ทอรรีแฟกชัน ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ถ่านชีวภาพ

การอ้างอิงบทความ: จารุณี เข็มพิลา และ ภูมินทร์ คงโต, “การเตรียมและศึกษาสมบัติของถ่านชีวภาพจากเปลือกถั่วลิสงด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน,” *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, ปีที่ 34, ฉบับที่ 1, หน้า 1–14, เลขที่บทความ 241-175813, ม.ค.-มี.ค. 2567.



## Preparation and Characterization of Biocoal from Groundnut Shell via Torrefaction and Hydrothermal Carbonization Processes

Jarunee Khempila\*

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Mahasarakham University, Maha Sarakham, Thailand  
Pumin Kongto

Energy Technology Program, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand

\* Corresponding Author, Tel. 08 2135 1536, E-mail: Jarunee.kh@rmu.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2023.02.001

Received 21 February 2022; Revised 4 May 2022; Accepted 21 June 2022; Published online: 10 February 2023

© 2023 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

### Abstract

This research studied the pretreatment of solid fuel from groundnut shells using the Hydrothermal Carbonization (HTC) process (sub-critical water, 175–225 °C) and torrefaction (nitrogen atmosphere, 250–300°C) with 30 minutes of residence time. The solid products were determined in terms of their fuel properties and surface functional groups. The results indicated that both pretreatment processes improved the fuel properties of groundnut shells, including lower oxygen content, higher carbon content and heating values. Torrefaction process had a more favorable impact than the HTC on higher mass yield. The solid product from HTC process at 225°C had a heating value of 22.86 MJ/kg, comparable to torrefaction at 275°C (22.78 MJ/kg). This indicated that HTC could be carried out at a lower temperature than that of torrefaction to achieve the same heating value. Both methods of treatment decreased the ratios of H/C and O/C, reaching typical values of peat coal. Results of FTIR confirmed that HTC led to increased oxygen-containing functional groups. According to these findings, biocoal derived from groundnut shells has better fuel quality. It can be considered a solid fuel for heat applications, including a replacement of coal in power plants.

**Keywords:** Groundnut Shell, Biofuels, Torrefaction, Hydrothermal Carbonization, Biocoal

Please cite this article as: J. Khempila and P. Kongto, "Preparation and characterization of biocoal from groundnut shell via torrefaction and hydrothermal carbonization processes," *The Journal of KMUTNB*, vol. 34, no. 1, pp. 1–14, ID. 241-175813, Jan.–Mar. 2024 (in Thai).

## 1. บทนำ

ถั่วลิสงเป็นพืชไร่ที่ปลูกได้ทั้งปีเกือบทุกพื้นที่ของประเทศไทย แม้จะไม่ใช่พืชเศรษฐกิจหลักของประเทศ เช่นเดียวกับ ข้าว ปาล์มน้ำมัน อ้อย ข้าวโพด และยางพารา แต่เมื่อพิจารณาเศษวัสดุจากการเพาะปลูก การเก็บเกี่ยวและการแปรรูปถั่วลิสงพบว่า มีชีวมวลเหลือทิ้งที่ประกอบด้วยลำต้น ใบ และเปลือกถั่ว และเมื่อพิจารณาค่าสัดส่วนชีวมวลต่อผลผลิต (Residues-to-Product Ratios; RPR) พบว่า มีศักยภาพพอที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยค่า RPR ของลำต้น (Groundnut Straw) และเปลือกถั่วลิสง (Groundnut Shell) มีค่าเป็น 2.15 และ 0.37 ตามลำดับ [1] ถึงแม้เปลือกจะมีค่า RPR น้อยกว่าลำต้น แต่ข้อได้เปรียบของเปลือกคือเป็นเศษเหลือที่ได้จากกระบวนการกะเทาะเปลือกภายหลังการเก็บเกี่ยว ในขณะที่ลำต้นและใบถั่วลิสงแม้มีศักยภาพในการกลายเป็นเศษเหลือทางการเกษตรมากกว่า แต่ต้องทำการเก็บรวบรวมทำให้สิ้นเปลืองแรงงาน นอกจากนี้ยังมีการนำเข้าถั่วลิสงจากประเทศนอกกลุ่มอาเซียน เช่น จีน และอินเดีย ทำให้มีชีวมวลจากเปลือกถั่วลิสงเพิ่มมากขึ้น อีกทั้งเปลือกถั่วลิสงมีสมบัติด้านเชื้อเพลิงที่ดี เช่น มีค่าความร้อนสูงเป็น 18.55 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม [2] ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความร้อนของชีวมวลประเภทไม้ (18.54–19.92 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม) [3] จึงมีศักยภาพในการใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

อย่างไรก็ดีการใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเพื่อการเผาไหม้โดยตรงจะให้ค่าพลังงานความร้อนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงแข็งอื่นๆ เนื่องจากชีวมวลมีค่าความชื้นสูง ความหนาแน่นต่ำ และเกิดสลายตัวทางชีวภาพในขณะที่จัดเก็บ ดังนั้นเพื่อเพิ่มศักยภาพการนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงจำเป็นต้องผ่านการเปลี่ยนรูปหรือปรับสภาพชีวมวลเพื่อให้มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงที่สูงขึ้น ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนรูปทางเคมีความร้อนเป็นกระบวนการหนึ่งที่น่านำมาปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง สามารถแบ่งเป็นกระบวนการย่อยโดยขึ้นอยู่กับช่วงอุณหภูมิ วัตถุประสงค์ และผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ ได้แก่ กระบวนการทอริฟิเคชัน (Torrefaction) ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal Carbonization; HTC) คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ไพโรไลซิส (Pyrolysis) และการเผาไหม้ (Combustion) ซึ่งทั้งกระบวนการทอริฟิเคชันและกระบวนการ HTC ต่างให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นของแข็งจึงเป็นข้อพิจารณาในการเลือกกระบวนการดังกล่าวมาใช้งานวิจัยนี้ โดยกระบวนการ HTC เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปชีวมวลให้มีสภาพเป็นถ่านเรียกว่า ไฮโดรชาร์ มีคุณลักษณะที่มีปริมาณคาร์บอนและค่าความร้อนสูงขึ้น สามารถใช้กับวัสดุดิบได้หลากหลาย โดยเฉพาะวัสดุดิบที่ยังคงมีความชื้นอยู่มาก เช่น ขยะอินทรีย์จากชุมชน ผลผลิตจากเกษตรกรรมที่มีความชื้นหลงเหลืออยู่ ตะกอนน้ำเสีย เป็นต้น โดยต้องสิ้นเปลืองพลังงานในการทำให้แห้งก่อนขั้นตอนปรับสภาพเนื่องจากกระบวนการนี้ดำเนินการในสารตัวกลางที่เป็นของเหลว

ส่วนกระบวนการทอริฟิเคชันนั้น เป็นกระบวนการให้ความร้อนกับเชื้อเพลิงชีวมวล ที่อุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส ในสภาวะอับอากาศ การใช้ความร้อนส่งผลให้เกิดการสลายตัวทางเคมีขององค์ประกอบหลัก เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ในรูปของสารระเหย เชื้อเพลิงแข็งที่ได้จะมีปริมาณคาร์บอนและความหนาแน่นของพลังงานสูงขึ้น รวมถึงมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างคาร์บอนที่เป็นระเบียบส่งผลให้เชื้อเพลิงแข็งดังกล่าวมีค่าความร้อนสูงขึ้น ลดการสลายตัวทางชีวภาพและต้นทุนขณะจัดเก็บ

อย่างไรก็ตาม จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา ตรวจสอบการนำเปลือกถั่วมาผ่านกระบวนการอัดเป็นเชื้อเพลิงแข็งหรือนำมาผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปทางเคมีความร้อนเพื่อผลิตถ่านกัมมันต์ หรือเพื่อปรับปรุงคุณภาพด้านเชื้อเพลิงในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 300 องศาเซลเซียส และต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ดังงานวิจัยของ วีระวัฒน์ และ พรสวรรค์ [4] ที่ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วลิสง ด้วยอุณหภูมิในการคาร์บอนไนซ์ที่ 300–450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30–90 นาที พบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการคาร์บอนไนซ์ คือ 400 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที ได้ปริมาณผลได้เชิงมวลร้อยละ 38.99 ทั้งนี้ พัทรี และ แพรชวัญ [5] ได้พัฒนาเชื้อเพลิงชีวมวลจากเศษเปลือกถั่ว



ลิสด้วยกระบวนการคาร์บอนไนเซชันเช่นกัน ในขณะปิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่งผลให้เปลือกถั่วลิสงมีค่าความร้อนสูงขึ้นจาก 14.48 เป็น 20.29 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม นอกจากนี้ Jiang และคณะ [6] ยังได้ศึกษาการผลิตชีวมวลอัดเม็ดจากเปลือกถั่วลิสงแห้ง พบว่ามีปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน และซัลเฟอร์ ร้อยละ 44.02, 5.82, 37.48, 1.13 และ 0.04 ตามลำดับ และค่าความร้อนสูงมีค่าระหว่าง 16.04–16.43 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pawar และ Panwar [7] ที่ศึกษาการผลิตไบโอชาร์จากเปลือกถั่วลิสงแห้ง และพบว่ามีปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ร้อยละ 51.2, 5.3, 41.7 และ 0.6 ตามลำดับ และค่าความร้อนสูงมีค่าเป็น 15.69 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ที่ความชื้นร้อยละ 10.5 ภายหลังการคาร์บอนไนซ์พบว่า เปลือกถั่วลิสงแห้งมีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นเป็นร้อยละ 82.90 ขณะที่ปริมาณออกซิเจนมีค่าลดลงเป็นร้อยละ 9.35 และผลได้เชิงมวลมีค่าร้อยละ 30 นอกจากนี้ยังพบการปรับปรุงคุณภาพเปลือกถั่วแมคคาเดเมียด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ที่ศึกษาโดย Fan และคณะ [8] ซึ่งได้ผลิตเป็นไฮโดรชาร์ที่อุณหภูมิ 180–260 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลา 60–180 นาที พบว่า ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ไฮโดรชาร์มีค่าความร้อนระหว่าง 22.75–24.68 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ขณะที่ผลได้เชิงมวลมีค่าเป็นร้อยละ 63.73, 56.81, และ 52.22 ที่เวลา 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ

จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมาพบการปรับปรุงสภาพทางความร้อนด้วยกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูง (มากกว่า 300 องศาเซลเซียส) ส่งผลให้ผลได้เชิงมวลมีค่าลดลงเป็นอย่างมาก และพบการปรับปรุงสภาพที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (180–260 องศาเซลเซียส) แต่การศึกษาดังกล่าวข้างต้นใช้เวลาในการปรับปรุงยาวนาน คือ 30–180 นาที ซึ่งเวลาที่เหมาะสมในการปรับปรุงไม่ควรมากกว่า 30 นาที [9] ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติด้านเชื้อเพลิงของเปลือกถั่วลิสงซึ่งเกิดจากเศษเหลืออุตสาหกรรมแปรรูปอาหารที่อุณหภูมิไม่มากกว่า 300

องศาเซลเซียส ด้วยสองกระบวนการทางความร้อนที่ให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นของแข็ง คือ กระบวนการทอร์รีแฟกชัน และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที และศึกษาสมบัติด้านเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้แก่ ผลได้เชิงมวล ค่าความร้อนสูง องค์ประกอบแบบละเอียด อัตราส่วนอะตอม และหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ เพื่อศึกษาเปรียบเทียบศักยภาพของทั้งสองกระบวนการในการปรับปรุงสมบัติด้านเชื้อเพลิงของชีวมวลจากเปลือกถั่วลิสงหรือชีวมวลประเภทอื่นๆ เพื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล ลดปัญหาผลกระทบจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล ทั้งด้านสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

## 2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

### 2.1 การเตรียมวัตถุดิบ

ชีวมวลที่ใช้ในการวิจัย คือ เปลือกถั่วลิสงไม่ระบุสายพันธุ์ จากโรงงานในจังหวัดอยุธยา การเตรียมตัวอย่างเริ่มต้นจากนำเปลือกถั่วลิสงมาล้างด้วยน้ำเพื่อขจัดสิ่งเจือปนก่อนนำไปตากแห้งด้วยวิธีธรรมชาติ จากนั้นนำมาบดละเอียดด้วยเครื่องบดรุ่น HC-800Y ประเทศจีน และร่อนแยกด้วยตะแกรงขนาด 18 เมช ผลิตโดยบริษัท Gilson จำกัด ประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร [10] นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วบรรจุใส่ถุงกันความชื้นเตรียมไว้สำหรับการทดลองและวิเคราะห์ต่อไป โดยสมบัติทางเคมีและค่าความร้อนของเปลือกถั่วลิสงแห้งแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางเคมีของเปลือกถั่วลิสงแห้ง

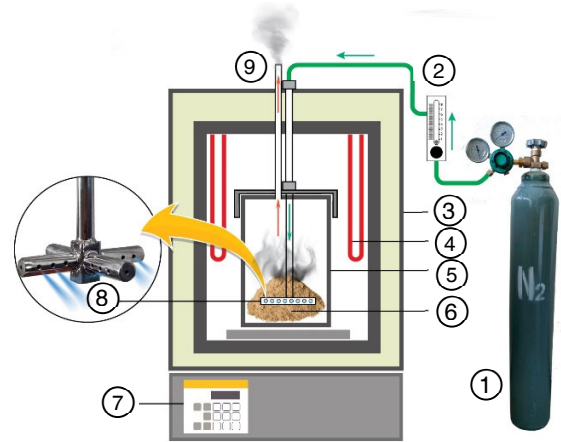
ความชื้น (wt.%, as received)	8.30±0.12
ค่าความร้อนสูง (MJ/kg)	18.58±0.00
องค์ประกอบแบบละเอียด (wt.%, dry basis)	
คาร์บอน	46.40±0.02
ไฮโดรเจน	6.80±0.02
ไนโตรเจน	1.05±0.03
ออกซิเจน	45.75±0.04

## 2.2 การกำหนดเงื่อนไขอุณหภูมิการปรับสภาพ

การปรับสภาพชีวมวลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน นิยมดำเนินการภายใต้อุณหภูมิในช่วง 180–260 องศาเซลเซียส [11] ส่วนกระบวนการทอร์รีแฟกชันดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 200–300 องศาเซลเซียส [12] จากผลการศึกษาของ Babinszki และคณะ [13] พบว่า การปรับสภาพแหนแดงด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ส่งผลให้องค์ประกอบของชีวมวลเกิดการสลายตัวได้มากกว่าการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Khempila และคณะ [14] ที่พบว่า การปรับสภาพใบอ้อยแห้งด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน และทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 225 และ 300 องศาเซลเซียส ส่งผลต่อค่าความร้อนที่ใกล้เคียงกัน คือ 19.93 และ 20.07 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับสังเกตได้ว่าอุณหภูมิในปฏิกิริยาทั้งสองกระบวนการที่ให้การปรับสภาพใกล้เคียงกันนั้นมีค่าความแตกต่างมากกว่า 40 องศาเซลเซียส การกำหนดเงื่อนไขการทดลองในการศึกษานี้จึงดำเนินการภายใต้ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมของแต่ละกระบวนการประกอบกับการพิจารณาค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากทั้งสองกระบวนการตั้งข้างกล่าวต้น ดังนั้นจึงกำหนดเงื่อนไขการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 250, 275 และ 300 องศาเซลเซียส และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 175, 200 และ 225 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที โดยมีได้มีค่าของอุณหภูมิที่ทับซ้อนกัน

## 2.3 การปรับปรุงสมบัติของเปลือกถั่วลิสงแห้งด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชัน

ซึ่งตัวอย่างเปลือกถั่วลิสงบดละเอียด 20 กรัม ใส่ในปฏิกรณ์สแตนเลส แล้วนำเข้าเตาเผาอุณหภูมิสูงรุ่น LT ยี่ห้อ Nabertherm ป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ปฏิกรณ์ที่อัตราการไหล 1 ลิตรต่อนาที ดังแผนภาพชุดอุปกรณ์ในรูปที่ 1 ปรับตั้งอุณหภูมิและเวลาในการให้ความร้อนคงที่แก่เปลือกถั่วลิสงแห้งเป็น 250 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เมื่อสิ้นสุด



(1) ถังแก๊สไนโตรเจน (2) เครื่องควบคุมอัตราการไหล (3) เตาเผาอุณหภูมิสูง (4) แท่งฮีตเตอร์ (5) ปฏิกรณ์สแตนเลส (6) ผงชีวมวล (7) ระบบควบคุมอุณหภูมิ (8) ท่อกระจายแก๊สไนโตรเจน (9) ปล่องทางออกก๊าซและสารระเหย

### รูปที่ 1 แผนภาพชุดอุปกรณ์ในกระบวนการทอร์รีแฟกชัน

กระบวนการให้ความร้อน ปล่อยให้ชีวมวลเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิแวดล้อม นำผลิตภัณฑ์ออกจากเตาเผาโดยเทใส่ถุงกันความชื้นและชั่งผลิตภัณฑ์แข็งทันที ทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง แล้วเปลี่ยนเงื่อนไขการทดลองเป็น 275 และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

## 2.4 การปรับปรุงสมบัติของเปลือกถั่วลิสงแห้งด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

ซึ่งตัวอย่างเปลือกถั่วลิสงบดละเอียด 20 กรัม และบันทึกลงเป็นค่ามวลเริ่มต้น ตวงน้ำปราศจากไอออน 350 มิลลิลิตร เทส่วนผสมเปลือกถั่วลิสงและน้ำปราศจากไอออนลงในปฏิกรณ์ขนาด 500 มิลลิลิตร ดังแผนภาพชุดอุปกรณ์ในรูปที่ 2 ทำการกวนส่วนผสมเป็นเวลา 5 นาที นำปฏิกรณ์ที่มีส่วนผสมเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ ปรับตั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพ คือ 175 องศาเซลเซียส และปรับตั้งเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อน ณ อุณหภูมิดังกล่าว นาน 30 นาที หลังจกลิ้นสุดกระบวนการทำการลดความดันภายในชุดปฏิกรณ์โดยแช่ในน้ำเย็นที่มีอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที จากนั้นแยกส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ระหว่างของแข็งและ



(1) ถังแก๊สไนโตรเจน (2) เครื่องควบคุมอัตราการไหล (3) วาล์วทางเข้าแก๊ส (4) ปฏิกรณ์สแตนเลส (5) เทอร์โมคัปเปิล (6) ผงชีวมวล (7) ระบบควบคุมอุณหภูมิ (8) วาล์วทางออกแก๊ส (9) เกจความดัน

## รูปที่ 2 แผนภาพชุดอุปกรณ์ในกระบวน HTC

ของเหลวด้วยกระบวนการกรองสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์แข็งเข้าตู้อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตัวอย่างที่ได้มาชั่งน้ำหนัก ทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง แล้วเปลี่ยนเงื่อนไขการทดลองเป็น 200 และ 225 องศาเซลเซียส ก่อนจะนำเฉพาะผลิตภัณฑ์แข็งไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ต่อไป

## 2.5 การวิเคราะห์สมบัติ

### 2.5.1 องค์ประกอบแบบละเอียด

เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในเปลือกถั่วลิสงก่อนและหลังการปรับปรุงสภาพ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน โดยใช้เครื่อง CHNS/O Analyzer รุ่น Flash 2000 ประเทศอิตาลี

### 2.5.2 ผลได้เชิงมวล (Mass Yield)

คำนวณร้อยละผลได้เชิงมวลโดยพิจารณาจากค่ามวลเริ่มต้นของชีวมวลเปลือกถั่วลิสงก่อนปรับปรุงสภาพ เทียบกับภายหลังการปรับปรุงสภาพดังสมการที่ (1) [15] โดย  $m_{solid}$  คือมวลของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ภายหลังการปรับปรุงสภาพ และ

$m_{raw}$  คือ มวลของเปลือกถั่วลิสงก่อนปรับปรุงสภาพ

$$Mass\ yield\ (\%) = \frac{m_{solid}\ (g)}{m_{raw}\ (g)} \times 100 \quad (1)$$

### 2.5.3 อัตราส่วนอะตอม

นำร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด ในหัวข้อ 2.4.1 มาคำนวณสัดส่วนดังสมการที่ (2) และ (3) โดยแทนค่าเลขมวลของไฮโดรเจน คาร์บอน และออกซิเจนเป็น 1.00797, 12.01115 และ 15.9994 amu ตามลำดับ

$$O/C\ molar\ ratio = \frac{\%O/atomic\ mass\ of\ oxygen}{\%C/atomic\ mass\ of\ carbon} \quad (2)$$

$$H/C\ molar\ ratio = \frac{\%H/atomic\ mass\ of\ hydrogen}{\%C/atomic\ mass\ of\ carbon} \quad (3)$$

### 2.5.4 ค่าความร้อนสูง

ในงานวิจัยนี้อ้างอิงสมการคำนวณค่าความร้อนสูง (Higher Heating Value; HHV) ของ Friedl และคณะ (2005) ดังสมการที่ (4) ซึ่งเป็นสมการทำนายค่าความร้อนโดยอ้างอิงจากผลวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดของชีวมวล 11 กลุ่ม จำนวนข้อมูลรวม 154 ชุด นับได้ว่าเป็นสมการที่ครอบคลุมความหลากหลายของชีวมวลอีกทั้งได้รับการยอมรับในระดับนานาชาติโดยมีจำนวนการอ้างอิง (Citations) รวมกว่า 600 ครั้ง [16] ค่าที่นำมาใช้ในการคำนวณ คือ ร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด

$$HHV = 5.22C^2 - 319C - 1647H + 38.6CH + 133N + 21028 \quad (4)$$

### 2.5.5 หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์

ศึกษาเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์บนพื้นผิวของเปลือกถั่วลิสงก่อนและหลังการปรับปรุงสภาพ โดยอาศัย

เทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์หมอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR) เนื่องจากตัวอย่างผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งจึงเลือกใช้เทคนิค KBr-pellet และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR Spectrometer รุ่น Perkin Elmer ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 4000 ถึง 400 ต่อเซนติเมตร ผลวิเคราะห์แสดงในรูปของร้อยละการส่งผ่าน (Transmittance)

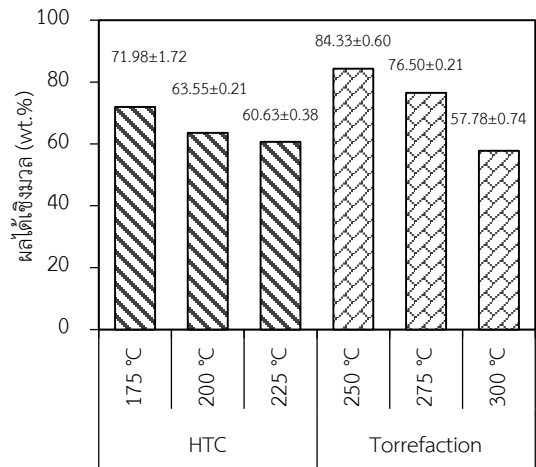
## 2.6 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

งานวิจัยนี้ศึกษาเพียงปัจจัยเดียวที่มีผลต่อสมบัติด้านเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์นั้นคือ อุณหภูมิ ดังนั้นจึงใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว (One Way ANOVA) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 และเปรียบเทียบความแตกต่างค่าเฉลี่ยของสมบัติด้านเชื้อเพลิงด้วยวิธี Duncan's New Multiple Range Test (DMRT)

## 3. ผลการทดลอง

### 3.1 ผลวิเคราะห์ผลได้เชิงมวล

ผลได้เชิงมวลของผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้จากการปรับสภาพเปลือกถั่วลิสงด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและกระบวนการ HTC แสดงดังรูปที่ 3 พบว่า อุณหภูมิของปฏิกิริยาในกระบวนการ HTC (มีค่าในช่วง 175 ถึง 225 องศาเซลเซียส) มีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทอรรีแฟกชัน แต่ส่งผลต่อการลดลงของผลได้เชิงมวลที่มากกว่า โดยมีค่าในช่วงร้อยละ 60.63 ถึง 71.98 ในขณะที่ผลได้เชิงมวลจากกระบวนการทอรรีแฟกชันมีค่าในช่วงร้อยละ 57.78 ถึง 84.33 สอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ของ Sermaygina และคณะ [17] ซึ่งทำการปรับสภาพเปลือกกาแฟที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและ HTC พบว่า ผลได้เชิงมวลมีค่าเป็นร้อยละ 94 และ 72 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับชีวมวลประเภทอื่นดังเช่นผลการศึกษาของ Kambo และ Dutta [17] ซึ่งทำการปรับสภาพหญ้ามีสแคนทัส (Miscanthus) ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส ด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและ HTC พบว่า ผลได้เชิงมวลมีค่าเป็นร้อยละ 84.9 และ 47.8 ตามลำดับ เช่น



รูปที่ 3 ผลได้เชิงมวลของเปลือกถั่วลิสงภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC และทอรรีแฟกชัน

เดียวกันกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ของ Khempila และคณะ [14] ที่ศึกษาการปรับสภาพใบอ้อยที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและ HTC พบว่า ผลได้เชิงมวลมีค่าเป็นร้อยละ 88.63 และ 41.84 ตามลำดับ

ที่เป็นเช่นนี้เนื่องด้วยการเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงกว่าในกระบวนการ HTC ซึ่งแม้จะดำเนินการภายใต้อุณหภูมิในปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าในกระบวนการทอรรีแฟกชันแต่การที่ชีวมวลซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคที่ละเอียดอืดกักทั้งจมในตัวกลางของเหลวทำให้มีพื้นที่สัมผัสระหว่างชีวมวลและตัวกลางมากกว่า จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้รุนแรงกว่า ดังเช่นผลการศึกษาก่อนหน้านี้ของ Fan และคณะ [8] ที่วิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของไฮโดรชาร์พบว่า เปลือกแมคคาเดเมียดิบมีพื้นที่ผิวเป็น 0.28 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ที่อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส พบว่า ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 12.41 ตารางเมตรต่อกรัม ดังนั้นการถ่ายเทความร้อนและมวลภายในปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ดี การสลายตัวขององค์ประกอบสารอินทรีย์หลัก (เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน) ในชีวมวลจึงเกิดขึ้นได้มาก จากผลการศึกษาก่อนหน้านี้ของ Hoekman และคณะ (2013) [18] พบว่า ผลได้เชิงมวลของไฮโดรชาร์จากไม้สนและขานอ้อยที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละ



77.71 และ 69.63 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับผลได้เชิงมวลของไฮโดรคาร์บอนจากเปลือกถั่วลิสงในงานวิจัยนี้ที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า มีค่ามากกว่าไฮโดรคาร์บอนจากขานอ้อย และต้นกล้วย [19] แต่มีค่าน้อยกว่าไฮโดรคาร์บอนจากไม้สน เนื่องจากไม้สนจัดเป็นชีวมวลประเภทไม้ (Woody) แต่เปลือกถั่วลิสงและขานอ้อยเป็นชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้ (Non-woody) จึงมีปริมาณเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน ในสัดส่วนที่ความแตกต่างกัน ซึ่งชีวมวลที่ไม่ใช่ไม้ จะมีปริมาณสารอินทรีย์อันได้แก่ เฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลส สูงกว่าชีวมวลประเภทไม้ ซึ่งอินทรีย์สารดังกล่าวเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ (160–180 องศาเซลเซียส [20]) ดังนั้นจึงเกิดการสลายตัวได้มากเมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในกระบวนการ HTC จึงส่งผลให้ผลได้เชิงมวลมีค่าลดลงมากกว่าชีวมวลประเภทไม้ จึงเป็นข้อจำกัดของการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ที่ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์แข็งน้อยกว่ากระบวนการทอรรีแฟกชัน

### 3.2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดและค่าความร้อนสูง

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียดของคาร์บอนไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน แสดงดังตารางที่ 1 พบว่า ปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงขึ้นส่วนปริมาณออกซิเจนมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญตามอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาซึ่งพบแนวโน้มเดียวกันทั้ง 2 กระบวนการปรับสภาพ การลดลงของปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนอาจเกิดจากการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) และหมู่ที่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้าง (Oxygenated Groups) [21] ด้วยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) และดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) โดยสูญเสียในรูปของไอน้ำ สารระเหย และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนของผลิตภัณฑ์แข็งที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากกระบวนการ HTC กับผลิตภัณฑ์แข็งที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จากกระบวนการทอรรีแฟกชัน พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน และที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส (กระบวนการ HTC) เทียบกับอุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส (กระบวนการทอรรีแฟกชัน) พบแนวโน้มดังกล่าวเช่นเดียวกัน กล่าวได้ว่า

การปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แข็งมีปริมาณคาร์บอนใกล้เคียงกับการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันภายใต้อุณหภูมิในปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า จึงอาจช่วยประหยัดพลังงานและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพได้

เปลือกถั่วลิสงดิบมีค่าความร้อนสูงเป็น 18.58 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม และแม้มีชีวมวลประเภทไม้แต่มีค่าความร้อนสูงใกล้เคียงกับไม้นั้นคือมีค่าในช่วง 18.54 ถึง 19.92 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม [3] ซึ่งภายหลังจากการปรับสภาพส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนมีค่าลดลง ซึ่งส่งผลให้ค่าความร้อนสูงของชีวมวลดิบมีค่าสูงขึ้น จากตารางที่ 2 พบว่า การปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ที่อุณหภูมิ 200 และ 225 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์แข็งที่มีค่าความร้อนสูงเป็น 21.79 และ 22.86 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน ที่อุณหภูมิ 250 และ 275 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าความร้อนสูงเป็น 21.31 และ 22.78 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ จึงเป็นข้อได้เปรียบของการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ที่สามารถดำเนินการภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิในปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่า สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ (2018) ที่พบว่าภายหลังจากปรับสภาพต้นข้าวโพดด้วยกระบวนการ HTC ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันที่ 200 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้มีค่าความร้อนสูงใกล้เคียงกันคือ 18.67 และ 18.74 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม [22] แต่การปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC มีข้อดีคือมีผลได้เชิงมวลที่ต่ำกว่ากระบวนการทอรรีแฟกชันประมาณร้อยละ 20

### 3.3 ผลวิเคราะห์อัตราส่วนอะตอม

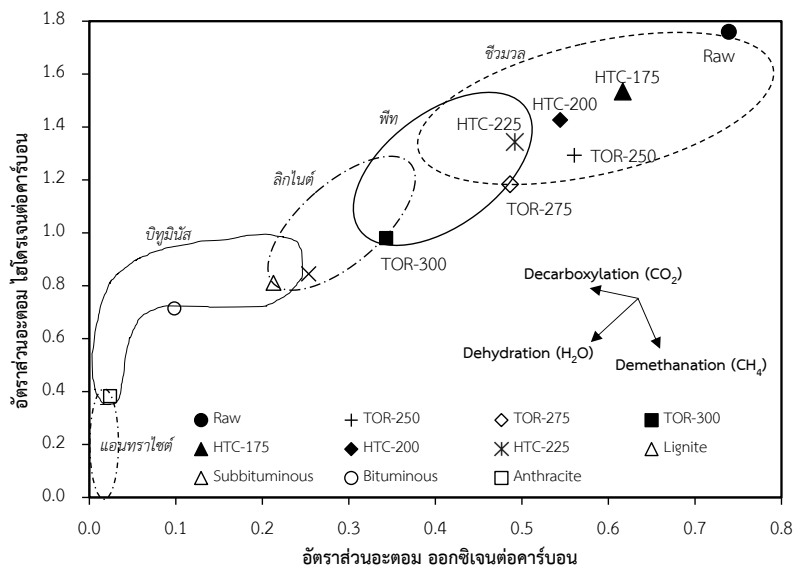
ผลวิเคราะห์อัตราส่วนอะตอม ออกซิเจนต่อคาร์บอนและไฮโดรเจนต่อคาร์บอน สามารถแสดงด้วยกราฟ Van Krevelen [23] เพื่อเปรียบเทียบกับถ่านหิน โดยกำหนดสัญลักษณ์แสดงผลิตภัณฑ์แข็งจากการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและ HTC เป็น TOR- และ HTC- แล้วตามด้วยอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพ เช่น TOR-300 หมายถึงเปลือกถั่วลิสงที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการ



ตารางที่ 2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบแบบละเอียด ค่าความร้อนสูง และอัตราส่วนอะตอม ของเปลือกถั่วลิสงดิบและเปลือกถั่วลิสงภายหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน

เงื่อนไขการทดลอง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก, มาตรฐานแห้ง)				ค่าความร้อนสูง (เมกกะจูลต่อกิโลกรัม)	ออกซิเจนต่อคาร์บอน	ไฮโดรเจนต่อคาร์บอน
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน*			
เปลือกถั่วลิสงดิบ	46.40 <sup>a</sup> ± 0.02	6.80 <sup>f</sup> ± 0.02	1.05 <sup>b</sup> ± 0.03	45.75 <sup>e</sup> ± 0.04	18.58 <sup>a</sup> ± 0.00	0.74	1.76
ปรับสภาพด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน							
175 °C	50.87 <sup>b</sup> ± 0.19	6.50 <sup>e</sup> ± 0.01	0.90 <sup>a</sup> ± 0.03	41.73 <sup>d</sup> ± 0.20	20.45 <sup>b</sup> ± 0.07	0.62	1.53
200 °C	53.74 <sup>c</sup> ± 0.23	6.39 <sup>d</sup> ± 0.04	0.92 <sup>a</sup> ± 0.03	38.95 <sup>c</sup> ± 0.22	21.79 <sup>c</sup> ± 0.15	0.54	1.43
225 °C	56.15 <sup>d</sup> ± 0.42	6.29 <sup>d</sup> ± 0.10	0.97 <sup>b</sup> ± 0.03	36.59 <sup>b</sup> ± 0.50	22.86 <sup>d</sup> ± 0.22	0.49	1.34
ปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริรีแฟกชัน							
250 °C	53.09 <sup>c</sup> ± 0.29	5.72 <sup>c</sup> ± 0.00	1.51 <sup>c</sup> ± 0.03	39.68 <sup>c</sup> ± 0.26	21.31 <sup>c</sup> ± 0.13	0.56	1.29
275 °C	56.37 <sup>d</sup> ± 0.34	5.56 <sup>b</sup> ± 0.05	1.52 <sup>c</sup> ± 0.04	36.55 <sup>b</sup> ± 0.24	22.78 <sup>d</sup> ± 0.13	0.49	1.18
300 °C	63.88 <sup>e</sup> ± 0.22	5.22 <sup>a</sup> ± 0.02	1.69 <sup>d</sup> ± 0.06	29.22 <sup>a</sup> ± 0.18	26.45 <sup>e</sup> ± 0.13	0.34	0.98

หมายเหตุ: ตัวอักษร<sup>a-f</sup> หมายถึง สัญลักษณ์ที่สื่อถึงค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกันในแนวสถิติ โดยค่าเฉลี่ยที่มีอักษรเหมือนกันหมายถึงไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

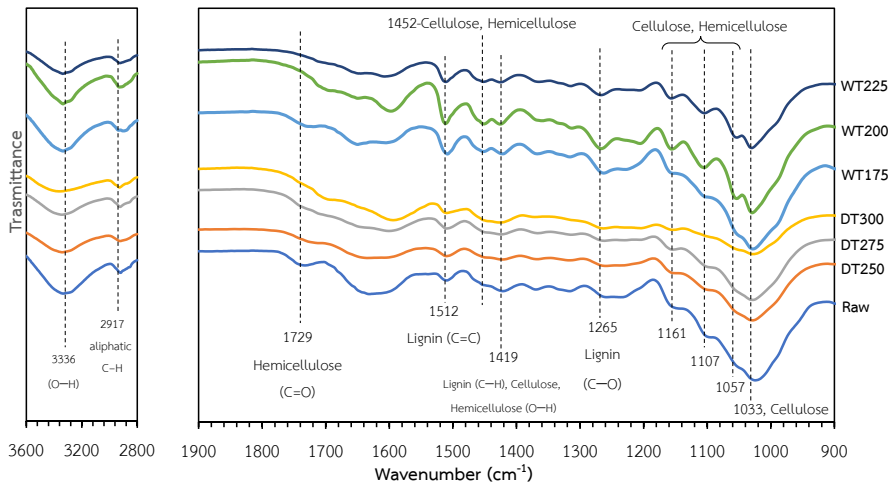


รูปที่ 4 แผนภาพ Van Krevelen ของเปลือกถั่วลิสงภายหลังปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริรีแฟกชันและ HTC

การทอริรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งพบว่า ชีวมวลเปลือกถั่วลิสงที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพ (Raw) จะมีค่าอัตราส่วน O/C และ H/C สูงที่สุด เมื่อผ่านการปรับสภาพทางความร้อนด้วยกระบวนการทอริรีแฟกชันและ HTC ส่งผลให้อัตราส่วนอะตอมดังกล่าว

ข้างต้นมีค่าลดลง การลดลงของอัตราส่วนอะตอมทั้งสองส่งผลต่อการลดลงของการเกิดเขม่า คาร์บอน และไอน้ำ ทำให้พลังงานที่สูญเสียในระหว่างการผลิตแก๊สชีวภาพลดลง [17] อัตราส่วนอะตอม O/C และ H/C มีแนวโน้มการลดลงเชิงเส้นไปที่ด้านล่างซ้ายของกราฟซึ่งบริเวณดังกล่าวเป็นพื้นที่ในขอบเขตของ

จารุณี เข้มพิลา และ ภูมินทร์ คงโต, “การเตรียมและศึกษาสมบัติของถ่านชีวภาพจากเปลือกถั่วลิสงด้วยกระบวนการทอริรีแฟกชันและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน.”



รูปที่ 5 สเปกตรัมการส่งผ่านรังสีอินฟราเรดของเปลือกถั่วลิสงหลังจากปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริฟิเคชันและ HTC

ถ่านหินประเภทต่างๆ โดยถ่านหินที่มีสมบัติด้านเชื้อเพลิงสูงที่สุดจะมีค่าอัตราส่วนอะตอม O/C และ H/C ต่ำที่สุด ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการปรับสภาพด้วยทั้ง 2 กระบวนการ ส่งผลให้ชีวมวลเปลือกถั่วลิสงมีสมบัติเข้าใกล้ถ่านหินมากขึ้น การปรับสภาพทางความร้อนส่งผลให้ชีวมวลดิบมีอัตราส่วนอะตอมเปลี่ยนแปลงไปด้วยเหตุจาก 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) [24] การเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันระหว่างการปรับสภาพทำให้เกิดการแยกตัวของอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมของคาร์บอนในรูปของไอน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ทำให้อัตราส่วนอะตอมมีค่าลดลง ส่วนการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของสารประกอบในชีวมวลเปลือกถั่วลิสงที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกนั้นจะสลายตัวไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ทำให้สูญเสียปริมาณออกซิเจนและคาร์บอนบางส่วน ดังนั้นปริมาณออกซิเจนในผลิตภัณฑ์แข็งจึงมีค่าลดลง นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาดีเมทาเนชัน (Demethanation) ร่วมด้วย ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดก๊าซมีเทน (CH<sub>4</sub>) ดังนั้นจะเป็นปฏิกิริยาที่ส่งผลทำให้เกิดการกำจัดก๊าซมีเทนออกจากผลิตภัณฑ์แข็ง

### 3.4 ผลวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์

สเปกตรัมจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิวเปลือก

ถั่วลิสงด้วยเทคนิค FT-IR ของเปลือกถั่วลิสงดิบและเปลือกถั่วลิสงที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริฟิเคชันและ HTC แสดงดังรูปที่ 5 ซึ่งเป็นสเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการส่งผ่าน (Transmittance Unit) กับเลขคลื่น (Wavenumber, เซนติเมตร<sup>-1</sup>) พบว่า การปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 175 ถึง 225 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที มิได้ส่งผลให้พีคของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ หายไปหรือเกิดขึ้นใหม่ เพียงแต่ส่งผลให้ตัวอย่างมีกลุ่มของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่านั้น จากรูปที่ 5 พบว่าทั้งชีวมวลดิบและชีวมวลที่ผ่านการปรับสภาพทั้ง 2 วิธีพบสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่างๆ เช่นเดียวกันต่างกันเพียงสัดส่วนพีคที่สูงหรือต่ำกว่ากัน เช่นการปรากฏแถบสเปกตรัมกว้างในช่วงเลขคลื่น 3,600–3,500 เซนติเมตร<sup>-1</sup> แสดงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งสังเกตความเข้มของสเปกตรัมที่ลดลงได้ชัดเจนจากการลดลงของสัดส่วนพีคภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริฟิเคชัน โดยสัดส่วนพีคแปรผันตรงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นในปฏิกิริยาซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน นั่นหมายถึง การปรับสภาพด้วยกระบวนการทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิสูงส่งผลดี คือ ผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้มีสมบัติการดูดซับความชื้นในขณะจัดเก็บได้ลดลง

เนื่องจากการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล [25] และพบสเปกตรัมของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H) ในกลุ่มเมทิลีน ( $\text{CH}_2$ ) ของหมู่แอลเคนซึ่งเป็นโครงสร้างของเซลลูโลสในช่วงเลขคลื่น 3,000–2,800  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งในงานวิจัยนี้สังเกตเห็นไม่พบการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนพีคภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันแต่พบการลดลงของสัดส่วนพีคเพียงเล็กน้อยเมื่อปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส

ภายหลังการปรับสภาพส่งผลต่อการลดลงของสัดส่วนพีคที่เลขคลื่น 1,729  $\text{cm}^{-1}$  อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นสเปกตรัมที่เกิดจากการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) ของหมู่แอลดีไฮด์ในเฮมิเซลลูโลส [26] นั้นหมายถึง การปรับสภาพทางความร้อนทำให้เกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสได้มากขึ้นตามอุณหภูมิในปฏิกิริยา

พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1,512 และ 1,265  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของลิกนิน [27] สัดส่วนพีคภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบ แต่เมื่อสังเกตตัวอย่างที่ปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC พบว่า สัดส่วนพีคมีค่าสูงกว่าในชีวมวลดิบอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งนับได้ว่าเป็นข้อได้เปรียบอย่างมากของผลิตภัณฑ์แข็งที่ปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC เนื่องจากลิกนินจะทำหน้าที่เป็นตัวประสานตามธรรมชาติช่วยให้เกิดการยึดเกาะเป็นเม็ดเชื้อเพลิงได้ง่ายโดยมีต้องอาศัยการเติมตัวประสานจากภายนอก [28]–[30] เมื่อพิจารณาช่วงเลขคลื่น 1,600–1,400  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ C-OH จะพบว่า ภายหลังการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC ส่งผลให้มีสัดส่วนพีคสูงขึ้น เช่นที่เลขคลื่น 1,419  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับหมู่ C-H และ Methoxy ในลิกนิน ซึ่งพบผลการศึกษาเช่นเดียวกันกับ Yang และคณะ ที่พบการคงอยู่ของพีคที่เลขคลื่น 1,420  $\text{cm}^{-1}$  ในไม้ไผ่ภายหลังการปรับสภาพทั้งจากกระบวนการ HTC และทอรรีแฟกชัน [31] ซึ่ง Wang และคณะ [22] ได้ให้คำอธิบายไว้ว่า การสูงขึ้นของพีคใน

หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) เกิดจากการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ของโฮโลเซลลูโลส (Holocellulose) ส่วนการเพิ่มขึ้นของพีคหมู่ C-H อาจเกิดจากการก่อตัวของกลุ่มเมทิลีน (Methylene) จากการแตกหักของกรดอะมิโนที่มีหมู่ R เป็นไฮโดรคาร์บอน (Aliphatic Side Chain) [32] ส่วนการเพิ่มขึ้นของพีคหมู่ C-OH เกิดจากการก่อตัวของโครงสร้างฟีนอลิก (Phenolic) [33] ทำนองเดียวกันกับสัดส่วนพีคที่เลขคลื่น 1,161, 1,107 และ 1,057  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นช่วงวิเคราะห์ของเฮมิเซลลูโลสแสดงถึงการโค้งงอ (Bending) ของหมู่ฟังก์ชัน C-OH ในเฮมิเซลลูโลส พบว่า สัดส่วนพีคมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการปรับสภาพมีค่าสูงขึ้น โดยเฉพาะการลดลงของสัดส่วนพีคสังเกตได้ชัดเจนในการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 275 องศาเซลเซียส

#### 4. สรุป

กระบวนการปรับสภาพเปลือกถั่วลิสงทางความร้อนด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันและกระบวนการ HTC ล้วนส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้มีสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงที่ดีขึ้น นั่นคือ มีปริมาณออกซิเจนลดลงในขณะที่คาร์บอนสูงขึ้น ค่าความร้อนสูงขึ้น มีสมบัติการดูดซับความชื้นลดลง ช่วยลดการสลายตัวทางชีวภาพขณะจัดเก็บ และอัตราส่วนอะตอม ออกซิเจนต่อคาร์บอน และไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมีค่าลดลงส่งผลให้มีสมบัติเข้าไถ่ถ่านหินมากขึ้น ดังนั้นจึงใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ร่วมกับถ่านหินได้ ข้อดีของการปรับสภาพด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชันคือ มีปริมาณผลได้เชิงมวลที่สูงเมื่อเทียบกับการปรับสภาพด้วยกระบวนการ HTC แต่กระบวนการ HTC มีข้อได้เปรียบในด้านสามารถผลิตผลิตภัณฑ์แข็งในปริมาณเท่ากันแต่มีค่าความร้อนสูงกว่าได้ด้วยอุณหภูมิในปฏิกิริยาที่ต่ำกว่ากระบวนการทอรรีแฟกชันจึงช่วยประหยัดพลังงาน อีกทั้งการคงอยู่ของลิกนินในผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้จากกระบวนการ HTC ช่วยในการทำหน้าที่เป็นตัวประสานตามธรรมชาติเพื่อการผลิตเป็นเชื้อเพลิงอัดเม็ด อย่างไรก็ตาม ผลการศึกษาจากผลงานวิจัยนี้พบว่า กระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ต่อยอด



ในระดับอุตสาหกรรมได้เนื่องจากมีผลได้เชิงมวลอยู่ในช่วงร้อยละ 60-80 สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ และมีค่าอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนต่ำกว่า 1 นั่นคือสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงร่วมสำหรับโรงไฟฟ้าได้ดีและยังเกิดควันน้อยขณะเผาไหม้ อีกทั้งกระบวนการทอรรีแฟกชันมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรมในหลายประเทศ ขณะที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนต์เซชันยังอยู่ในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากกระบวนการมีความซับซ้อน อีกทั้งการจัดการน้ำเสียที่เกิดขึ้นในกระบวนการยังต้องได้รับการวิจัยและศึกษาเพิ่มเติม

### เอกสารอ้างอิง

- [1] P. A. Seglah, Y. Wang, H. Wang, and Y. Bi, "Estimation and efficient utilization of straw resources in Ghana," *Sustainability*, vol. 11, no. 15, 2019.
- [2] M. A. Perea-Moreno, F. Manzano-Agugliaro, Q. Hernandez-Escobedo, and A. J. Perea-Moreno, "Peanut shell for energy: Properties and its potential to respect the environment," *Sustainability*, vol. 10, no. 9, 2018.
- [3] I. Domingos, U. Ayata, J. Ferreira, L. Cruz-Lopes, A. Sen, S. Sahin, and B. Esteves, "Calorific power improvement of wood by heat treatment and its relation to chemical composition," *Energies*, vol. 13, no. 20, 2020.
- [4] W. Clowutimon and P. Assawasaengrat, "Production of activated carbon from peanut hill using phosphoric acid and microwave activation," *KKU Engineering Journal*, vol. 42, no. 2, pp. 185-191, 2015 (in Thai).
- [5] P. Intanoo and P. Ketrom, "The development of biomass fuel from peanut shell," *The Journal of KMUTNB*, vol. 28, no. 4, pp. 837-847, 2018 (in Thai).
- [6] X. Jiang, W. Cheng, J. Liu, H. Xu, D. Zhang, Y. Zheng, and H. Cai, "Effect of moisture content during preparation on the physicochemical properties of pellets made from different biomass materials," *Bioresources*, vol. 15, no. 1, pp. 557-573, 2020.
- [7] A. Pawar and N. L. Panwar, "Experimental investigation on biochar from groundnut shell in a continuous production system," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, pp. 1093-1103, 2022.
- [8] F. Fan, Z. Yang, H. Li, Z. Shi, and H. Kan, "Preparation and properties of hydrochars from macadamia nutshell via hydrothermal carbonization," *Royal Society Open Science*, vol. 5, no. 10, pp. 181126, 2018.
- [9] N. Cellatoglu and M. İlkan, "Torrefaction of solid olive mill residue," *BioResources*, vol. 10, no. 3, 2015.
- [10] J. H. Peng, H. T. Bi, S. Sokhansanj, and J. C. Lim, "A study of particle size effect on biomass torrefaction and densification," *Energy Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3826-3839, 2012.
- [11] A. Yu. Krylova and V. M. Zaitchenko, "Hydrothermal carbonization of biomass: A review," *Solid Fuel Chemistry*, vol. 52, no. 2, pp. 91-103, 2018.
- [12] W. H. Chen, B. J. Lin, Y. Y. Lin, Y. S. Chu, A. T. Ubando, P. L. Show, H. C. Ong, "Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 82, pp. 100887, 2021.
- [13] B. Babinszki, E. Jakab, Z. Sebestyen, M. Blazso, B. Berenyi, J. Kumar, and Z. Czegeny,



- “Comparison of hydrothermal carbonization and torrefaction of azolla biomass: Analysis of the solid products,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 149, pp. 104844, 2020.
- [14] J. Khempila, P. Kongto, and P. Meena, “Comparative study of solid biofuels derived from sugarcane leaves with two different thermochemical conversion methods: Wet and dry torrefaction,” *BioEnergy Research*, 2021.
- [15] B. Acharya and A. Dutta, “Fuel property enhancement of lignocellulosic and nonlignocellulosic biomass through torrefaction,” *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 6, no. 2, pp. 139–149, 2016.
- [16] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, and K. Varnuza, “Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 544, no. 1, pp. 191–198, 2005.
- [17] H. S. Kambo and A. Dutta, “Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization,” *Applied Energy*, vol. 135, pp. 182–191, 2014.
- [18] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, B. Zielinska, and L. Felix, “Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks,” *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 3, no. 2, pp. 113–126, 2013.
- [19] Md. A. Islam, Md. A. Akber, S. H. Limon, and Md. A. Akbor, “Characterization of solid biofuel produced from banana stalk via hydrothermal carbonization,” *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 9, no. 4, pp. 651–658, 2019.
- [20] J. H. Park, Y. C. Choi, Y. J. Lee, and H. T. Kim, “Characteristics of miscanthus fuel by wet torrefaction on fuel upgrading and gas emission behavior,” *Energies*, vol. 13, no. 10, 2020.
- [21] J. S. Tumuluru, B. Ghiasi, N. R. Soelberg, and S. Sokhansanj, “Biomass torrefaction process, product properties, reactor types, and moving bed reactor design concepts,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 9, 2021.
- [22] X. Wang, J. Wu, Y. Chen, A. Pattiya, H. Yang, and H. Chen, “Comparative study of wet and dry torrefaction of corn stalk and the effect on biomass pyrolysis polygeneration,” *Bioresource Technology*, vol. 258, pp. 88–97, 2018.
- [23] J. M. C. Ribeiro, R. Godina, J. C. de O. Matias, and L. J. R. Nunes, “Future perspectives of biomass torrefaction: review of the current state-of-the-art and research development,” *Sustainability*, vol. 10, no. 7, pp. 1–17, 2018.
- [24] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, and J. Yanik, “Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation,” *Bioresource Technology*, vol. 161, pp. 255–262, 2014.
- [25] D. Zhang, F. Wang, A. Zhang, W. Yi, Z. Li, and X. Shen, “Effect of pretreatment on chemical characteristic and thermal degradation behavior of corn stalk digestate: Comparison of dry and wet torrefaction,” *Bioresource Technology*, vol. 275, pp. 239–246, 2019.
- [26] J. Jian, Z. Lu, S. Yao, X. Li, and W. Song, “Comparative study on pyrolysis of wet and dry torrefied beech wood and wheat straw,” *Energy Fuels*, vol. 33, no. 4, pp. 3267–3274, 2019.
- [27] X. Xu, R. Tu, Y. Sun, Z. Li, and E. Jiang, “Influence of biomass pretreatment on



- upgrading of bio-oil: Comparison of dry and hydrothermal torrefaction,” *Bioresource Technology*, vol. 262, pp. 261–270, 2018.
- [28] Y. Yu, A. Lau, and S. Sokhansanj, “Hydrothermal carbonization and pelletization of moistened wheat straw,” *Renewable Energy*, vol. 190, pp. 1018–1028, 2022.
- [29] A. Mohammadi, “Overview of the benefits and challenges associated with pelletizing biochar,” *Processes*, vol. 9, no. 9, 2021.
- [30] R. L. Setsepu, J. Abdulsalam, and S. O. Bada, “Effects of *Searsia lancea* hydrochar inclusion on the mechanical properties of hydrochar/discard coal pellets,” *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 121, no. 12, pp. 617–621, 2021.
- [31] W. Yang, S. Wu, H. Wang, P. Ma, T. Shimanouchi, Y. Kimura, and J. Zhou, “Effect of wet and dry torrefaction process on fuel properties of solid fuels derived from bamboo and Japanese cedar,” *BioResources*, vol. 12, no. 4, pp. 8629–8640, 2017.
- [32] Z. Yao and X. Ma, “Effects of hydrothermal treatment on the pyrolysis behavior of Chinese fan palm,” *Bioresource Technology*, vol. 247, pp. 504–512, 2018.
- [33] P. Gao, D. Yao, S. Zhong, L. Zhang, G. Xue, and H. Jia, “Factors controlling the formation of persistent free radicals in hydrochar during hydrothermal conversion of rice straw,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 16, pp. 1–6, 2018.