วารสาร มทร.อีสาน
ฉบับวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
ISSN 1906-215X

การปรับปรุงลีโอนาร์ไดต์และดินแดงเป็นตัวดูดซับสำหรับกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพ

Modification of Leonardite and Red Clay as Adsorbents for H_2S Removal from Biogas

อาทิตย์ อัศวสุขี[1*] คันธพจน์ ศรีสถิตย์[2] และตะวัน สุขน้อย[3]

Received: May, 2017; Accepted: July, 2017

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ใช้ลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้จากการทำเหมืองแม่เมาะซึ่งมีราคาถูกและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมาเป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพ การทดลองดำเนินการโดยใช้แก๊สชีวภาพสังเคราะห์ที่มีแก๊สมีเทน 72 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนไดออกไซด์ 28 เปอร์เซ็นต์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ 4,400 พีพีเอ็ม ซึ่งวิเคราะห์โดยเครื่องจีโอเทค จีเอ 5000 ตัวดูดซับบรรจุในคอลัมน์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.0 เซนติเมตร เพื่อให้แก๊สชีวภาพไหลผ่านอย่างต่อเนื่องในอัตรา 50 มิลลิลิตรต่อนาที ผลปรากฏว่าความจุในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงมีค่า 0.2087 และ 0.0134 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อปรับปรุงลีโอนาร์ไดต์และดินแดงโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (5 – 40 เปอร์เซ็นต์) และถ่านกะลามะพร้าว (15 – 70 เปอร์เซ็นต์) สามารถเพิ่มความจุในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์เมื่อเปรียบเทียบกับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ไม่ได้รับการปรับปรุง จากการคำนวณความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์ ลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการปรับปรุงสามารถใช้เป็นตัวดูดซับที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพสำหรับใช้ในชุมชนได้

คำสำคัญ : ลีโอนาร์ไดต์; ดินแดง; ไฮโดรเจนซัลไฟด์; แก๊สชีวภาพ; โซเดียมไฮดรอกไซด์; ถ่านกะลามะพร้าว

[1] *Innovative Materials for Energy and Environment Research Group, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima*
[2] *Faculty of Engineering, Mahanakorn University of Technology, Bangkok*
[3] *Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok*
[*] *Corresponding Author E - mail Address: ausavasukhi@gmail.com*

Abstract

In this study, leonardite and red clay obtained from Mah Moh mine, which they were utilized as low cost and eco-friendly adsorbents for hydrogen sulphide (H_2S) removal from biogas. The experiments were performed with a synthetic biogas: 72 % CH_4, 28 % CO_2 and 4,400 ppm H_2S. The adsorbents were packed in a column of 3.0 cm in diameter. Geotech GA5000 was used to analyze synthetic biogas, at the continuous flow rate of 50 mL/min. The H_2S adsorption capacity of leonardite and red clay were 0.2087 and 0.0134 mg/g, respectively. Modified leonardite and red clay were upgraded by sodium hydroxide (NaOH) (5 - 40 %) and coconut shell biochar (CSB) (15 - 70 %) can provide higher H_2S adsorption capacity than the non-modified sample. From the economic feasibility calculations, the modified leonardite and red clay can be used as suitable adsorbent for H_2S removal from biogas for community use.

Keywords: Leonardite; Red Clay; Hydrogen Sulphide; Biogas; Sodium Hydroxide; Coconut Shell Biochar

บทนำ

ปัจจุบันแก๊สชีวภาพ (Biogas) เป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่ได้รับการส่งเสริมทั้งจากหน่วยงานของภาครัฐและภาคเอกชนหลายแห่งเพื่อแก้ปัญหาการใช้พลังงานจากฟอสซิล (Fossil fuel) ซึ่งนับวันจะมีปริมาณลดลงและมีราคาสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการผลิตแก๊สชีวภาพเพื่อนำมาใช้ในภาคครัวเรือนด้วยระบบถุงหมัก ซึ่งทำให้ภาคครัวเรือนประหยัดการใช้แก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied petroleum gas; LPG) รวมถึงการผลิตแก๊สชีวภาพเพื่อนำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรมสำหรับเป็นเชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามแก๊สชีวภาพนอกจากจะให้แก๊สมีเทน (Methane; CH_4) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงแล้ว ยังให้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide; CO_2) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide; H_2S) อีกด้วย [1] – [2] โดยไฮโดรเจนซัลไฟด์นี้มีกลิ่นรบกวนที่รุนแรง อีกทั้งยังมีสมบัติในการกัดกร่อนโลหะ [3] ทำให้หัวเตาหุงต้มเกิดเป็นสนิมอุดตัน และทำให้เครื่องยนต์เกิดการสึกหรอได้ ทำให้การส่งเสริมการพัฒนาพลังงานทดแทนจากแก๊สชีวภาพเกิดขึ้นอยู่ในวงจำกัด ดังนั้นเพื่อให้การส่งเสริมการใช้แก๊สชีวภาพเป็นพลังงานทดแทนอย่างยั่งยืนจึงจำเป็นที่จะต้องมีกระบวนการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ปนเปื้อนมากับแก๊สชีวภาพ และกระบวนการนี้จะต้องมีราคาถูก และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ประชาชนทั่วไปเมื่อได้รับการถ่ายทอดเทคโนโลยีสามารถนำไปใช้ปฏิบัติได้จริง

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่ามีการใช้กระบวนการดูดซึมด้วยน้ำ (Water scrubbing) [4] กระบวนการดูดซึมด้วยสารเคมี (Chemical absorption) เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ [5] แคลเซียมไฮดรอกไซด์ [5] โมโนเอทาโนลามีน [5] ไอร์ออน-เอททิลีน

ไดเอมีนเตตระอะซิติก แอซิด (Iron-ethylenediaminetetraacetic acid; Fe-EDTA) [6] การแยกด้วยเมมเบรน [7] การใช้เทคโนโลยีทางชีวภาพที่เรียกว่า Microaerobic desulphurisation unit (MDU) [8] อย่างไรก็ตามกระบวนการเหล่านี้มีค่าใช้จ่ายสูงในการติดตั้ง รวมถึงจำเป็นที่จะต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูง และดำเนินงานโดยผู้เชี่ยวชาญ กระบวนการที่ง่าย มีราคาถูก และเหมาะสมกับผู้ผลิตแก๊สชีวภาพเพื่อนำมาใช้ในภาคครัวเรือน หรือในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก ได้แก่ กระบวนการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยพบว่ามีการใช้ตัวดูดซับ ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด X และ Y ซึ่งทำการเติมแต่งเงิน และทองแดงโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน [9] โลหะผสมออกไซด์ซึ่งมีสังกะสีและไททาเนียมเป็นส่วนประกอบ [10] ถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการเติมแต่งโดยวิธีการฝังตัว (Impregnation) โดยใช้คอปเปอร์ (II) ไนเตรต ($Cu(NO_3)_2$) [11] ถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการฝังตัว 2 เปอร์เซ็นต์ โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide; KI) [12] รวมถึงการพัฒนาตัวดูดซับให้มีราคาถูกลง ได้แก่ เฟอร์ริก คลอไรด์ ($FeCl_3$) และโซดาไฟ (NaOH) ร่วมกับปูนซีเมนต์และทราย [13] ถ่านกัมมันต์ ขี้กลึงเหล็กปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก ขี้กลึงเหล็กไม่ปรับสภาพและถ่านกัมมันต์ร่วมกับขี้กลึงเหล็กไม่ปรับสภาพ [14]

แม้ว่าตัวดูดซับดังกล่าวจะสามารถกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์จากแก๊สชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ยังมีขั้นตอนการเตรียมที่ยุ่งยาก รวมถึงมีการใช้สารเคมีที่มีราคาแพงและเป็นอันตราย จึงมีความพยายามที่จะใช้ลิโอนาร์ไดต์ (Leonardite) และดินแดง (Red clay) [15] เป็นตัวดูดซับที่ได้จากธรรมชาติซึ่งหาได้ง่าย ราคาไม่แพง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยลิโอนาร์ไดต์ และดินแดงเป็นวัสดุที่มีมูลค่าต่ำที่ได้จากการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ปัจจุบันวัสดุนี้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นจนกลายเป็นปัญหาในการจัดการ จากการศึกษาพบว่าลิโอนาร์ไดต์ และดินแดงมีองค์ประกอบทางเคมีซึ่งมีโลหะแทรนซิชัน (Transition metal) เช่น เหล็ก เป็นส่วนประกอบ รวมถึงมีสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ และมีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูง ทำให้มีศักยภาพในการใช้เป็นตัวดูดซับ [15] อย่างไรก็ตาม การกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยใช้ลิโอนาร์ไดต์ และดินแดงเพียงลำพังยังมีประสิทธิภาพต่ำ งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะศึกษาการปรับปรุงลิโอนาร์ไดต์ และดินแดงให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้มากขึ้น โดยใช้ถ่านกะลามะพร้าวซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูง ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีสมบัติเป็นเบส และใช้ฝอยเหล็กซึ่งเป็นโลหะทรานซิชัน รวมถึงศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ เช่น อัตราส่วนของลิโอนาร์ไดต์ และดินแดงต่อสารเพิ่มประสิทธิภาพ โดยพิจารณาประสิทธิภาพการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์จากความจุของการดูดซับจนกระทั่งไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดการหลุดออก (Breakthrough capacity) ศึกษาการคืนสภาพตัวดูดซับและกลไกการดูดซับ รวมทั้งการประเมินศักยภาพการนำตัวดูดซับลิโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการปรับปรุงไปใช้ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งจะช่วยให้การใช้ประโยชน์จากแก๊สชีวภาพในชุมชน และในอุตสาหกรรมขนาดเล็กมีประสิทธิภาพมากขึ้น

วิธีการวิจัย

1. **การเตรียมตัวดูดซับลิโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการปรับปรุงประสิทธิภาพ**
   นำลิโอนาร์ไดต์หรือดินแดงที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ระดับ 5, 10,

15, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการฝังตัว (Impregnation) ซึ่งทำได้โดยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปบนลีโอนาร์ไดต์หรือดินแดง ในขณะหยดให้กวนผสมสารเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์ที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า xNaOH/Leo ในขณะที่ตัวดูดซับดินแดงที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า xNaOH/RC เมื่อ x คือ เปอร์เซ็นต์ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในตัวอย่าง (5 - 40 เปอร์เซ็นต์) ส่วนในกรณีของการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าว (Coconut shell biochar; CSB) ทำได้โดยการนำลีโอนาร์ไดต์หรือดินแดงมาผสมกับถ่านกะลามะพร้าวระดับ 15, 30, 45, 50, 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นเติมน้ำ 100 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน อบให้แห้ง และขึ้นรูปเป็นตัวดูดซับ ตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์ที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า xCSB/Leo ส่วนของดินแดงเรียกว่า xCSB/RC เมื่อ x คือ เปอร์เซ็นต์ของถ่านกะลามะพร้าวในตัวอย่าง (15 - 70 เปอร์เซ็นต์) ส่วนการเติมแต่งด้วยฝอยเหล็กทำได้โดยนำลีโอนาร์ไดต์หรือดินแดงมาผสมกับฝอยเหล็กที่ผ่านการล้างทำความสะอาดแล้วในระดับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นเติมน้ำ 100 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน อบให้แห้ง แล้วขึ้นรูปเป็นตัวดูดซับ ตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์ที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า 50Fe/Leo ส่วนของดินแดงเรียกว่า 50Fe/RC สำหรับการเตรียมลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ผ่านการเติมแต่งทั้งถ่านกะลามะพร้าวระดับ 50 เปอร์เซ็นต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ระดับ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเรียกตัวดูดซับนี้ว่า 15NaOH/50CSB/Leo และ 15NaOH/50CSB/RC ตามลำดับ

2. การทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพ

ดำเนินการตามงานวิจัยของ Ausavasukhi, A. et al. [15] ซึ่งมีรายละเอียดโดยสรุปดังนี้ นำลีโอนาร์ไดต์ และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งที่ผ่านการขึ้นรูปมาศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแผงทดสอบ โดยใช้แก๊สชีวภาพสังเคราะห์ที่มีแก๊สมีเทน 72 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนไดออกไซด์ 28 เปอร์เซ็นต์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ 4,400 พีพีเอ็ม การหาองค์ประกอบของแก๊สชีวภาพสังเคราะห์ตอนเริ่มต้น และหลังการดูดซับใช้เครื่องจีโอเทค จีเอ 5000 (Geotech GA 5000)

3. การนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่

การนำตัวดูดซับที่ผ่านการใช้งานดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จนอิ่มตัวแล้วกลับมาใช้ใหม่ ทำได้โดยการให้ความร้อนตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวดูดซับที่ได้ไปศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับในสภาวะเดิม

4. การศึกษากลไกการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพ

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นซัลเฟต (Sulfate; SO_4^{2-}) ทำได้โดยการนำตัวดูดซับภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จนอิ่มตัวจำนวน 5 กรัม ไปปั่นกวนในน้ำที่ปราศจากไอออนจำนวน 50 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองแยกตัวดูดซับออก จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาตกตะกอนด้วยสารละลายแบเรียมไนเตรต ($Ba(NO_3)_2$) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 20 มิลลิลิตร และวิเคราะห์ปริมาณตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) ที่เกิดขึ้น มากไปกว่านั้นยังสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นซัลเฟตโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโทรสโคปี (Fourier transformed infrared spectroscopy; FTIR) โดยการนำตัวดูดซับภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จนอิ่มตัวปริมาณ 50 มิลลิกรัม ใส่ภาชนะบรรจุ และนำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันตั้งแต่เลขคลื่น 1,600 - 600 เซนติเมตร$^{-1}$

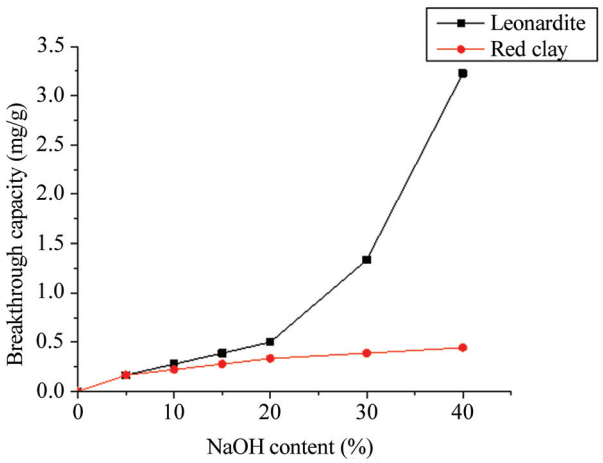
5. **การประเมินความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ**

กำหนดให้วัสดุที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับมีราคา ดังนี้ ลีโอนาร์ไดต์ ดินแดง โซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ่านกะลามะพร้าว และฝอยเหล็ก มีราคา 0.25, 0.25, 25 7 และ 10 บาทต่อกิโลกรัม และกำหนดให้ค่าติดตั้งระบบแก๊สชีวภาพขนาด 15 ลูกบาศก์เมตร พร้อมอุปกรณ์ดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากับ 6,000 บาท มีอายุใช้งาน 5 ปี ส่วนค่ารักษาระบบการผลิตแก๊สชีวภาพกำหนดให้ใช้มูลสุกรจำนวน 1,460 กิโลกรัมต่อปี และกำหนดให้มูลสุกรมีราคา 1.50 บาทต่อกิโลกรัม โดยแก๊สชีวภาพที่ผลิตขึ้นมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ 857 พีพีเอ็ม และกำหนดให้มีการใช้แก๊สชีวภาพจากบ่อหมักด้วยอัตรา 0.4 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง โดยใช้ 4.67 ชั่วโมงต่อวัน นอกจากนี้ยังกำหนดให้แก๊สชีวภาพจำนวน 1 ลูกบาศก์เมตรทดแทนการใช้แก๊สหุงต้มได้ 0.46 กิโลกรัม [16] จากนั้นศึกษาเปรียบเทียบความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจในการใช้งานตัวดูดซับที่เตรียมได้สำหรับการผลิตแก๊สชีวภาพกับราคาแก๊สหุงต้มโดยกำหนดให้แก๊สหุงต้ม 1 ถังมีราคา 380 บาท (แก๊สหุงต้ม 1 ถังมีน้ำหนัก 15 กิโลกรัม)

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

1. **ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของตัวดูดซับที่ได้รับการเติมแต่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์**

จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้านี้ [15] พบว่าเมื่อใช้ลีโอนาร์ไดต์ และดินแดงปริมาณ 200 กรัม อุณหภูมิในการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส ลีโอนาร์ไดต์และดินแดงให้ความจุในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Breakthrough capacity) มีค่า 0.2087 และ 0.0083 มิลลิกรัมต่อกรัม อย่างไรก็ตาม เมื่อลดปริมาณลีโอนาร์ไดต์ และดินแดงเหลือ 30 กรัม พบว่าไม่สามารถดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทดลองนี้ได้ ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ปริมาณตัวดูดซับ 30 กรัม ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 1 ซึ่งปรากฏว่า

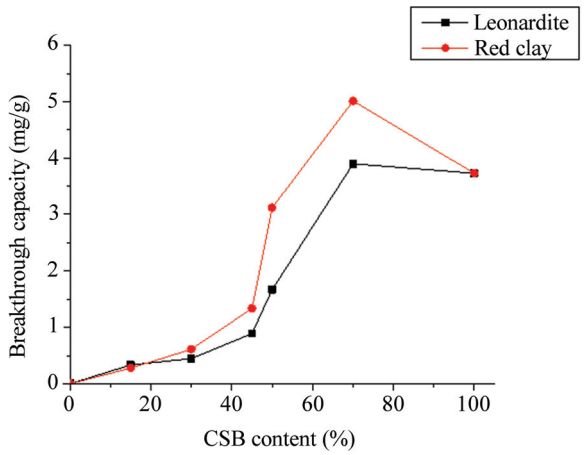


รูปที่ 1 ความจุของการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จนกระทั่งเกิดการหลุดออก (Breakthrough capacity) ของตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์
สภาวะในการดูดซับ: อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวดูดซับ 30 กรัม

การปรับปรุงลีโอนาร์ไดต์และดินแดงให้มีสมบัติเป็นเบสมากขึ้นโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีผลทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จากแก๊สชีวภาพสังเคราะห์มีค่าสูงขึ้นมาก เมื่อเปรียบเทียบกับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ไม่ได้รับการปรับปรุง จากรูปที่ 1 เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ระดับ 5 เปอร์เซ็นต์ (5NaOH/Leo และ 5NaOH/RC) จะให้ Breakthrough capacity เป็น 0.1670 และ 0.1670 มิลลิกรัมต่อกรัม เมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์เพิ่มมากขึ้นด้วย โดยในกรณีของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ระดับ 40 เปอร์เซ็นต์ (40NaOH/Leo และ 40NaOH/RC) จะมีค่า Breakthrough capacity เป็น 3.2279 และ 0.4452 มิลลิกรัมต่อกรัม ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีสมบัติเป็นเบสแก่ ทำให้เกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดอ่อนได้มากขึ้น [17] - [18] อย่างไรก็ตาม ในกรณีของการปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับของดินแดงให้มีสมบัติเป็นเบสเพิ่มมากขึ้นนั้นพบว่า มีประสิทธิภาพในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์เพิ่มขึ้นไม่มาก เมื่อเปรียบเทียบกับลีโอนาร์ไดต์ที่ได้รับการเติมแต่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทั้งนี้อาจเนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับซิลิกอนและอลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบในดินแดง ทำให้ความเป็นเบสต่ำลง และอาจนำไปสู่การลดลงของพื้นที่ผิว [19] การเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ในดินแดง (40NaOH/RC) จึงให้ค่า Breakthrough capacity เพิ่มขึ้นไม่มาก เมื่อเปรียบเทียบกับการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ในลีโอนาร์ไดต์ที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ [20]

2. ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของตัวดูดซับที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าว

เมื่อมีการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงโดยการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าว (CSB) ซึ่งเป็นวัสดุที่เตรียมได้จากการเผาถ่านกะลามะพร้าวในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ ให้ผลดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ค่า Breakthrough capacity ของตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าว (CSB)
สภาวะในการดูดซับ: อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวดูดซับ 30 กรัม

จากรูปที่ 2 จะเห็นได้ว่าถ่านกะลามะพร้าวที่มีสมบัติเป็นรูพรุนมีความสามารถในการดูดซับสูง โดยถ่านกะลามะพร้าวจำนวน 30 กรัม (100 % CSB) ให้ค่า Breakthrough capacity เท่ากับ 3.7289 มิลลิกรัมต่อกรัม อย่างไรก็ตามถ่านกะลามะพร้าวเป็นตัวดูดซับที่มีราคาสูงกว่าตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดง ดังนั้นการใช้ลีโอนาร์ไดต์และดินแดงเป็นส่วนผสมจะช่วยลดต้นทุนในการผลิต แต่ยังคงประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จากแก๊สชีวภาพ นอกจากนี้ลีโอนาร์ไดต์และดินแดงยังช่วยในการขึ้นรูปถ่านกะลามะพร้าวโดยทำหน้าที่เป็นตัวประสาน (Binder) ทำให้เหมาะสมกับการเตรียมตัวดูดซับไปใช้งานในสภาวะจริงที่มีอัตราการไหลของแก๊สชีวภาพสูง โดยกรณีของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าวในปริมาณ 15 เปอร์เซ็นต์ (15CSB/Leo และ 15CSB/RC) จะให้ค่า Breakthrough capacity เป็น 0.3339 และ 0.2783 มิลลิกรัมต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มปริมาณถ่านกะลามะพร้าวให้สูงขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์เพิ่มมากขึ้นด้วย การใช้ถ่านกะลามะพร้าวปริมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ คือ 70CSB/Leo และ 70CSB/RC จะให้ค่า Breakthrough capacity เป็น 3.8958 และ 5.0090 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้ถ่านกะลามะพร้าวเป็นตัวดูดซับชนิดเดียว (100 % CSB) ซึ่งมีค่า Breakthrough capacity เท่ากับ 3.7289 มิลลิกรัมต่อกรัม สอดคล้องกับงานวิจัยของ Nguyen-Thanh D. and Bandosz T. J. [21] ที่รายงานว่าการเติมเบนโทไนต์เป็นตัวช่วยประสานถ่านกัมมันต์ที่มีการเติมแต่งโลหะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ จากผลการวิจัยดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าลีโอนาร์ไดต์และดินแดงสามารถทำหน้าที่เป็นทั้งตัวดูดซับและตัวประสาน โดยไม่มีส่วนรบกวนรูพรุนของถ่านกะลามะพร้าวให้เกิดการอุดตัน (Pore blocking) จนทำให้มีประสิทธิภาพการดูดซับต่ำลง ดังนั้นลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าวระดับ 70 เปอร์เซ็นต์ จึงมีประสิทธิภาพในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จากแก๊สชีวภาพได้ในระดับที่พอใจ

3. **ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของตัวดูดซับที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าวและเบส**

ผลการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่เติมแต่งด้วยวัสดุต่าง ๆ ได้แก่ ถ่านกะลามะพร้าว โซเดียมไฮดรอกไซด์ และฝอยเหล็ก ซึ่งประกอบด้วย 15NaOH/Leo, 50CSB/Leo, 15NaOH/50CSB/Leo และ 50Fe/Leo สำหรับลีโอนาไดต์ และ 15NaOH/RC, 50CSB/RC, 15NaOH/50CSB/RC และ 50Fe/RC สำหรับดินแดง ผลการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่า Breakthrough capacity ของตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าว ฝอยเหล็ก และโซเดียมไฮดรอกไซด์

ชนิดของตัวดูดซับ	ค่า **Breakthrough capacity (mg/g)**
15NaOH/Leo	0.3896
50CSB/Leo	1.6696
15NaOH/50CSB/Leo	4.2297
50Fe/Leo	0.1670

ตารางที่ 1 ค่า Breakthrough capacity ของตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าว ฝอยเหล็ก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ต่อ)

ชนิดของตัวดูดซับ	ค่า **Breakthrough capacity (mg/g)**
15NaOH/RC	0.2783
50CSB/RC	3.1167
15NaOH/50CSB/RC	1.3357
50Fe/RC	0.1670

สภาวะในการดูดซับ: อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวดูดซับ 30 กรัม

จากตารางที่ 1 พบว่าการใช้ลีโอนาร์ไดต์ที่ได้รับการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าวระดับ 50 เปอร์เซ็นต์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์ (15NaOH/50CSB/Leo) จะให้ Breakthrough capacity มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 4.2297 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าสูงกว่าลีโอนาร์ไดต์ที่ได้รับการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ระดับ 15 เปอร์เซ็นต์ (15NaOH/Leo) และลีโอนาร์ไดต์ที่เติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าวระดับ 50 เปอร์เซ็นต์ (50CSB/Leo) เนื่องจากมีตำแหน่งที่ว่องไวในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ในกรณีของการใช้ดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าวระดับ 50 เปอร์เซ็นต์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์ (15NaOH/50CSB/RC) จะให้ค่า Breakthrough capacity เป็น 1.3357 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าน้อยกว่าการใช้ 50CSB/RC ทั้งนี้อาจเนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมแต่งเพิ่มเข้าไปอาจทำปฏิกิริยากับซิลิกอนและอลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบในดินแดง ทำให้ความเป็นเบสต่ำลง และนำไปสู่การลดลงของพื้นที่ผิว [19] ดังนั้นในกรณีของการปรับปรุงสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพของลีโอนาร์ไดต์ อาจทำได้ทั้งการปรับปรุงทางเคมีโดยการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีสมบัติเป็นเบสและการใช้วัสดุที่เป็นรูพรุน เช่น ถ่านกะลามะพร้าว รวมถึงการใช้วัสดุข้างต้นมาเป็นส่วนผสมร่วมกันจะช่วยทำให้ลีโอนาร์ไดต์เป็นตัวกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพที่มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

4. ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ของตัวดูดซับที่ได้รับการเติมแต่งด้วยฝอยเหล็ก

ผลการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงโดยการเตรียมให้เป็นวัสดุประกอบที่มีส่วนผสมของฝอยเหล็ก แสดงในตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าการเติมแต่งฝอยเหล็กลงในลีโอนาร์ไดต์และดินแดงระดับ 50 เปอร์เซ็นต์ (50Fe/Leo และ 50Fe/RC) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของลีโอนาร์ไดต์และดินแดงได้ เนื่องจากโลหะเหล็กทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ [22] อย่างไรก็ตาม โลหะเหล็กมีพื้นที่ผิวต่ำทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่ำกว่าการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าวในระดับที่เท่ากัน

5. การนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่

การศึกษาการนำตัวดูดซับ 60CSB/RC, 30NaOH/Leo และ 30NaOH/RC กลับมาใช้ใหม่ให้ผลการทดลองดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่

ชนิดของตัวดูดซับ	ค่า **Breakthrough capacity (mg/g)**
60CSB/RC	4.5637
หลังการดูดซับครั้งที่ 1	3.2280
หลังการดูดซับครั้งที่ 2	2.6158
30NaOH/Leo	1.3357
หลังการดูดซับครั้งที่ 1	0.1670
30NaOH/RC	0.3340
หลังการดูดซับครั้งที่ 1	0.1113

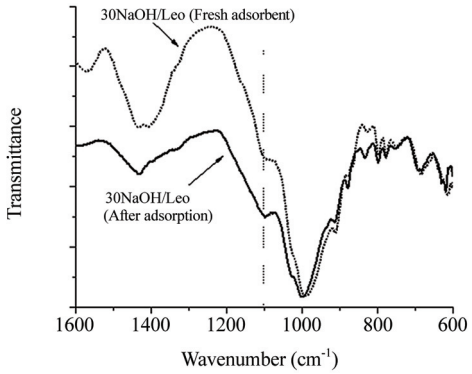
สภาวะในการดูดซับ: อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส, ปริมาณตัวดูดซับ 30 กรัม

จากตารางที่ 2 พบว่าตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่นำกลับมาใช้ใหม่มีประสิทธิภาพในการดูดซับลดต่ำลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปรับปรุงลีโอนาร์ไดต์และดินแดงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ต่ำมาก (0.1670 และ 0.1113 มิลลิกรัมต่อกรัม) ในขณะที่ดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งถ่านกะลามะพร้าว (60CSB/RC) มีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่สูง โดยการนำกลับมาใช้ใหม่ในครั้งแรกมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ 3.2280 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งมีค่าประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ของการดูดซับครั้งแรก อย่างไรก็ตามการนำ 60CSB/RC กลับมาใช้ใหม่ในครั้งที่ 2 กลับมีประสิทธิภาพลดต่ำลงมาก (2.6158 มิลลิกรัมต่อกรัม)

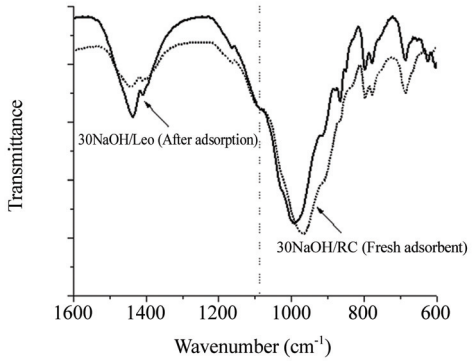
6. **กลไกการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์**

เมื่อนำตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับ และไม่ได้รับการเติมแต่งไปหาปริมาณซัลเฟต (Sulfate; SO_4^{2-}) ภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยแบเรียมไนเตรต ($Ba(NO_3)_2$) พบว่าปริมาณซัลเฟตของตัวดูดซับภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์เมื่อเกิดการดูดซับจะถูกออกซิไดซ์ (Oxidative adsorption) เปลี่ยนเป็นซัลเฟตมากไปกว่านั้นในกรณีของตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งเบส ภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถสังเกตการเกิดขึ้นของซัลเฟตได้อย่างชัดเจน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโทรสโคปี ดังรูปที่ 3 และ 4 ซึ่งปรากฏว่าตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จะให้ความถี่ของการสั่น (Vibration frequency) ของหมู่ซัลเฟตเพิ่มขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ 1100 เซนติเมตร$^{-1}$ [23] ส่วนตัวดูดซับอื่น ๆ ที่ไม่ได้รับการเติมแต่งด้วยเบส สังเกตสัญญาณการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 1100 เซนติเมตร$^{-1}$ ได้ไม่ชัดเจน สอดคล้องกับผลของการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ (ตารางที่ 2) โดยตัวดูดซับ 60CSB/RC สามารถนำกลับมาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ คาดว่าไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในรูปของซัลไฟด์ (Sulfide; S^{2-}) ที่มีอันตรกิริยากับเหล็ก และอยู่ในรูพรุนของถ่านกะลามะพร้าว โดยมีไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนน้อยที่เกิดการออกซิเดชันเป็นซัลเฟต ในขณะที่ตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดการดูดซับอาจเกิดปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นโซเดียมซัลไฟด์

(Sodium sulfide; Na_2S) และเกิดการออกซิเดชันต่อด้วยอากาศ (เมื่อนำออกมาจากภาชนะบรรจุ) เกิดเป็นโซเดียมไธโอซัลเฟต (Sodium thiosulfate; $Na_2S_2O_3$) ก่อนที่จะเกิดการออกซิเดชันต่อเป็นโซเดียมซัลเฟต (Sodium sulfate; Na_2SO_4) [24]



รูปที่ 3 สเปคตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของลีโอนาร์ไดต์ที่ได้รับการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์



รูปที่ 4 สเปคตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์

ส่วนในกรณีของการดูดซับด้วยลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าวไฮโดรเจนซัลไฟด์อาจเกิดอันตรกิริยากับเหล็กที่เป็นส่วนประกอบทั้งในกรณีของลีโอนาร์ไดต์และดินแดง (ปริมาณเหล็กประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยอันตรกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอนกับเหล็กซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันซึ่งมี *d*-ออร์บิทัล (*d*-orbital) ที่ว่างทำหน้าที่รับคู่อิเล็กตรอนได้ [25] ส่วนในกรณีของสารอินทรีย์ที่อยู่ในลีโอนาร์ไดต์ สารอินทรีย์ดังกล่าวมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบส เช่น หมู่เอมีน อาจเกิดอันตรกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีสมบัติเป็นกรดได้ดี [26] โดยอาจเกิดขึ้นจากไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอมของไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดอันตรกิริยากับไนโตรเจนของหมู่เอมีนในสารประกอบอินทรีย์ของลีโอนาร์ไดต์ [27] และไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดการดูดซับนี้อาจถูกออกซิไดซ์เนื่องจากออกซิเจนที่ว่องไวที่พื้นผิว (Active surface oxygen) หรือทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง

เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารอินทรีย์ในลีโอนาร์ไดต์มีบทบาทสำคัญในการดูดซับ จึงทำการทดลองกำจัดสารอินทรีย์ที่อยู่ในลีโอนาร์ไดต์โดยการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับของลีโอนาร์ไดต์ภายหลังจากการกำจัดสารอินทรีย์มีค่าลดลงอย่างมาก โดยไม่สามารถดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ในสภาวะการทดลองเดียวกันได้ แสดงให้เห็นว่าสารอินทรีย์ในลีโอนาร์ไดต์เป็นตำแหน่งที่ว่องไวในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์จริง

7. **การประเมินความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจในการใช้ตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่ง**

การประเมินความเป็นไปได้ในการใช้ลีโอนาร์ไดต์ และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งเป็นตัวดูดซับในเชิงพาณิชย์ พบว่า ตัวดูดซับลีโอนาร์ไดต์และดินแดงที่ได้รับการเติมแต่งด้วยถ่านกะลามะพร้าวในช่วง 45 - 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถนำมาใช้งานจริงได้ โดยสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในช่วง 80 - 170 บาทต่อการใช้แก๊สหุงต้มจำนวน 1 ถัง ส่วนการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในลีโอนาร์ไดต์ที่ระดับ 40 เปอร์เซ็นต์ (40NaOH/Leo) สามารถประหยัดค่าใช้จ่ายได้ 84 บาทต่อการใช้แก๊สหุงต้มจำนวน 1 ถัง

บทสรุป

ลีโอนาร์ไดต์และดินแดงซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่ลิกไนต์ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง เมื่อนำมาปรับปรุงสมบัติด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยวิธีการฝังตัว และการใช้ถ่านกะลามะพร้าวเป็นวัสดุประกอบสามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในช่วง 80 - 170 บาทต่อการทดแทนการใช้แก๊สหุงต้มจำนวน 1 ถัง (ขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ) ภายหลังการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ ตัวดูดซับสามารถกำจัดโดยการฝังกลบ ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากตัวดูดซับเตรียมขึ้นจากวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม รวมทั้งไฮโดรเจนซัลไฟด์ภายหลังการดูดซับจะเปลี่ยนเป็นซัลเฟตทำให้ไม่เกิดกลิ่นรบกวนของตัวดูดซับภายหลังจากการใช้งาน

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยตามโครงการความร่วมมือระหว่างการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (กฟผ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สัญญาเลขที่ RDG59D0003

References

[1] Leonzio, G. (2016). Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: simulation and environmental impact. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 131, pp. 364-375. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.05.020

[2] Makaruk, A., Miltner, M., and Harasek, M. (2010). Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification Technology**. Vol. 74, pp. 83-92. DOI: 10:1016/j.seppur.2010.05.010

[3] Gerçel, O., Koparal, A. S., and Ogütveren, Ü. B. (2008). Removal of hydrogen sulfide by electrochemical method with a batchwise operation. **Separation and Purification Technology**. Vol. 62, pp. 654-658

[4] Budzianowski, W. M., Wylock, C. E., and Marciniak, P. A. (2017). Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: Comparative analysis of various plant configurations. **Energy Conversion and Management**. Vol. 141, pp. 2-19. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.018

[5] Tippayawong, N. and Thanompongchart, P. (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO_2 and H_2S in a packed column reactor. **Energy**. Vol. 35, Issue 12, pp. 4531-4535. DOI: 10.1016/j.energy.2010.04.014

[6] Maia, D. C. S., Niklevicz, R. R., Arioli, R., Frare, L. M., Arroyo, P. A., Gimenes, M. L., and Pereira, N. C. (2017). Removal of H_2S and CO_2 from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. **Renewable Energy**. Vol. 109, pp. 188-194. DOI: 10.1016/j.renene.2017.03.023

[7] Tilahun, E., Bayrakdar, A., Sahinkaya, E., and Çalli, B. (2017). Performance of polydimethylsiloxane membrane contactor process for selective hydrogen sulfide removal from biogas. **Waste Management**. Vol. 61, pp. 250-257. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.01.011

[8] Ramos, I., Pérez, R., and Fdz-Polanco, M. (2013). Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H_2S from biogas. **Bioresource Technology**. Vol. 142, pp. 633-640. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.084

[9] Kumar, P., Sung, C. -Y., Muraza, O., Cococcioni, M., Hashimi, S.A., McCormick, A., and Tsapatsis, M. (2011). H_2S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol. 146, pp. 127-133

[10] Polychronopoulou, K., Fierro, J. L. G., and Efstathiou, A. M. (2005). Novel Zn-Ti-based mixed metal oxides for low-temperature adsorption of H_2S from industrial gas streams. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 57, pp. 125-137

[11] Huang, C. -C., Chen, C. -H., and Chu, S. -M. (2006). Effect of moisture on H_2S adsorption by copper impregnated activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 136, pp. 866-873

[12] Pipatmanomai, S., Kaewluan, S., and Vitidsant, T. (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H_2S removal by activated carbon in small pig farm. **Applied Energy**. Vol. 86, pp. 669-674. DOI: 10.1016/j.apenergy.2008.07.007

[13] Tangtaweewipat, S., Songsee, O., and Cheva-Isarakul, B. (2012). Diminishing of hydrogen sulfide from biogas for community use. **Khon Kaen Agriculture Journal**. Vol. 40, pp. 201-204 (in Thai)

[14] Tanusilp, V. and Laowansiri, S. (2012). Hydrogen sulfide removal from biogas by activated carbon and iron. In **The 9th National Kasetsart University Kamphaeng Saen Conference**. Kasetsart University. Nakhonpathom. Thailand. pp. 419-427 (in Thai)

[15] Ausavasukhi, A., Cherdnaimuang, N., Klaiklang, C., Phinitkij, D., Srisathit, K., and Sooknoi, T. (2017). Leonardite and red clay as low cost and eco-friendly adsorbents for H_2S removal from biogas. In **The 6th Phayao Research Conference**. Phayao University. Phayao. Thailand. pp. 1482-1489 (in Thai)

[16] Phonphunthin, T., Uttamaprakrom, W., and Reubroycharoen, P. (2014). A study of biogas production potential from industrial wastewater. **Journal of Energy Research**. Vol. 11, No. 1, pp. 50-62 (in Thai)

[17] Sitthikhankaew, R., Chadwick, D., Assabumrungrat, S., and Laosiripojana N. (2014). Effects of humidity, O_2, and CO_2 on H_2S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons. **Fuel Processing Technology**. Vol. 124, pp. 249-257

[18] Choo, H. S., Lau, L. C., Mohamed, A. R., and Lee, K. T. (2013). Hydrogen sulfide adsorption by alkaline impregnated coconut shell activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**. Vol. 8, No. 6, pp. 741-753

[19] Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A., and Baumgartel, H. (1990). Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behavior of passivation layers. **Journal of the Electrochemical Society**. Vol. 137, No. 11, pp. 3612-3626

[20] Ausavasukhi, A., Kampoosaen, C., and Kengnok O. (2016). Adsorption characteristics of Congo red on carbonized leonardite. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 134, pp. 506-514

[21] Nguyen-Thanh, D. and Bandosz, T. J. (2005). Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide. **Carbon**. Vol. 43, pp. 359-367

[22] Mebel, A. M. and Hwang, D. Y. (2001). Theoretical study of the reaction mechanism of Fe atoms with H_2O, H_2S, O_2 and H^+. **The Journal of Physical Chemistry A**. Vol. 105, pp. 7460-7467

[23] Periasamy, A., Muruganand, S., and Palaniswamy, M. (2009). Vibrational studies of Na_2SO_4, K_2SO_4, $NaHSO_4$ and $KHSO_4$ crystals. **Rasayan Journal of Chemistry**. Vol. 2, No. 4, pp. 981-989

[24] Sigot, L., Ducom, G., and Germain P. (2016). Adsorption of hydrogen sulfide (H_2S) on zeolite (Z): Retention mechanism. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 287, pp. 47-53

[25] Lin, C., Qin, W., and Dong, C. (2016). H_2S adsorption and decomposition on the gradually reduced α -Fe_2O_3(001) surface: A DFT study. **Applied Surface Science**. Vol. 387, pp. 720-731

[26] Jaiboon, V., Yoosuk, B., and Prasassarakich, P. (2014). Amine modified silica xerogel for H_2S removal at low temperature. **Fuel Processing Technology**. Vol. 128, pp. 276-282

[27] Ma, X., Wang, X., and Song, C. (2009). Molecular basket sorbents for separation of CO_2 and H_2S from various gas streams. **Journal of the American Chemical Society**. Vol. 131, pp. 5777-5783