การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอลและการกำหนดลักษณะสมบัติ
ของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซด์

นาย สิทธิเดช สิทธิประณีต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4836-1

HYDROTHERMAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE POWDER

Mr. Sittidej Sittipraneed

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-4836-1

Thesis Title	HYDROTHERMAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE POWDER
By	Mr. Sittidej Sittipraneed
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph. D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.... Dean of the Faculty of Engineering

(Professor Direk Lavansiri, Ph. D.)

THESIS COMMITTEE

.... Chairman

(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D. Eng.)

.... Thesis Advisor

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.... Member

(Assistant Professor Deacha Chatsiriwech, Ph.D.)

.... Member

(Assistant Professor Metta Chareonpanich, D. Eng.)

สิทธิเดช สิทธิประณีต : การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอลและการกำหนดลักษณะสมบัติของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซด์ (HYDROTHERMAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVAED CARBON FROM ANTHRACITE POWDER) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล, จำนวนหน้า 128 หน้า. ISBN 974-17-4836-1

งานวิจัยนี้ได้นำน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เพิ่มรูพรุนของถ่านหินแอนทราไซด์ และถ่านกัมมันต์ 3 ประเภท คือถ่านกัมมันต์ทางการค้า ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ใช้และ และถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซด์ น้ำกลั่นและสารละลายไฮโดรเจนเปอออกไซด์ได้ถูกใช้เป็นของเหลวที่ก่อให้เกิดสภาวะเหนือวิกฤตในระบบ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การเตรียมถ่านแอนทราไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า เวลาที่ใช้ และ การเตรียมถ่านแอนทราไซด์ก่อนทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อรูพรุนของวัสดุคาร์บอน ในกรณีที่ใช้น้ำกลั่นนั้น พื้นที่ผิว และปริมาตรของเมโซพอร์ของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ปริมาตรไมโครพอร์ลดลง นอกจากนี้รูพรุนของถ่านกัมมันต์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจอเปอออกไซด์สูงขึ้น อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองสรุปได้ว่าวิธีนี้ไม่สามารถนำมาใช้เพื่อเพิ่มรูพรุนให้กับถ่านกัมมันต์ได้

ในการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับในเฟสของเหลวและการนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตนั้น ฟีนอลและสีย้อมอินทรีย์ เร็ด 31 ได้ถูกเลือกเป็นสารดูดซับตัวอย่าง ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากผงแอนทราไซด์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำโดยตรง ถูกทดสอบเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า ผลการทดลองการดูดซับในเฟสของเหลวถูกระบุว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้นั้นมีความสามารถในการดูดซับฟีนอลเปรียบได้กับถ่านกัมมันต์ทางการค้า แต่มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมอินทรีย์ต่ำกว่าอย่างชัดเจน นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตนั้นสูง โดยการประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ครั้งที่ 1/ 2 ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้และถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิ่มตัวด้วยฟีนอลคือ 55/98 และ 65/99% ส่วนในกรณีที่อิ่มตัวด้วยสีย้อมอินทรีย์ เร็ด 31คือ 78/100 และ 338/93% ตามลำดับ โดยสูญเสียเนื้อถ่านน้อยกว่า 4% ในการนำกลับมาใช้ใหม่แต่ละครั้ง เนื่องด้วยการสูญเสียเนื้อถ่านที่ต่ำ และประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ที่สูง การนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตจึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้บำบัดถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้ว

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต........สิทธิเดช สิทธิประณีต........

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา........วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล........

ปีการศึกษา 2546

4271813921 MAJOR ENGINEERING

KEY WORD: ACTIVATED CARBON / SUPERCRITICAL WATER / REGENERATION

SITTIDEJ SITTIPRANEED: HYDROTHERMAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM ANTHRCITE POWDER THESIS ADVISOR: PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D., 128 pp. ISBN 974-17-4836-1

Supercritical water is used for enhancing porous properties of anthracite powder and three kinds of activated carbon: commercial activated carbon, activated carbon from waste tires and activated anthracite. Distilled water and hydrogen peroxide solution are used as a liquid medium in batch process supercritical water treatment. The experimental variables are treatment time, chemical (NaOH and KOH solution) pre-treatment and concentration of hydrogen peroxide solution. The results show that treatment time and chemical pre-treatment have little effect on the porous properties of the anthracite powder. In case of using distilled water as liquid medium, a slight increase in the surface area and mesopore volume is observed, while the micropore volume decreases. Moreover, the porous properties of activated carbon decrease while the concentration of hydrogen peroxide solution increases. However, it is clear that supercritical water treatment is not effective for improving porous properties of activated carbon.

In liquid-phase adsorption and supercritical water regeneration studies, phenol and organic dye Red 31, are selected as the representative adsorbates. The steam activated anthracite powder is compared with a commercial activated carbon. The results indicate that the obtained activated anthracite shows comparable phenol adsorption capacity but much lower dye adsorption capcity than the commercial one. However, supercritical water regeneration efficiency is remarkably high. The first/second regeneration efficiency of commercial activated carbon and activated anthracite exhausted with phenol are 55/98 and 65/99% and in case of RED 31 are 78/100 and 338/93% with losses of activated carbon less than 4% per regeneration. Because of little losses of activated carbon and successive regeneration, this regeneration method is suitable for regenerating exhasuted activated carbon.

Department Chemical Engineering Student's signature Sittidej Sittipraneed

Field of study Chemical Engineering Advisor's signature W. Tanthapanichakoon

Academic year 2003

ACKNOWLEDGEMENT

Firstly, the author sincerely wishes to thank Professor Wiwut Tanthapanichkoon, thesis advisor, for his invaluable advice, guidance and warmest encouragement.

This work has been supported partially by Thailand Research Fund (Team Research Promotion), University-Industry Collaborative Research Fund and Thailand-Japan Technology Transfer Project.

Next, the author would like to express special thanks are to Professor Hajime Tamon and Dr. Kyuya Nakagawa for their kindness, encouragement and helpful suggestion.

Likewise, the author is also grateful to the members of thesis committee, Assoc. Tawatchai Charinpanitkul, Assist. Prof. Deacha Chatsiriwech of Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University and Assist. Prof. Dr. Metta Chareonranich, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Kasetsart University, for their useful comments.

Moreover, the author is also thankful to Assist. Prof. Tawan Sooknoi, Department of Chemistry, King Mongkut Institute of Technology Lardkrabang, for his help in characterization of samples.

Moreover, the author would like to thank V.S. Coal Co., Ltd. And Asia Dyestuff Industries Co., Ltd. For supplying the anthracite powder and organic dyes, respectively.

In addition, the author would like to acknowledge the hospitality and encouragement of the teachers, friends, sisters and brothers, especially for Ms. Pannada Jabthong and Dr. Pisit Ariyadejwanich, in Particle Technology and Material Processing Laboratory.

Finally, the author would like to express cordial and deeply thank to his parents, younger brother and nun Apinya Naksongkeaw for their supports, understanding, love and encouragement throughout the course of my life.

CONTENTS

CONTENTS (Continued)

CONTENTS (Continued)

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (Continued)

Page

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (Continued)

Page

LIST OF FIGURES (Continued)

LIST OF FIGURES (Continued)

Page

LIST OF FIGURES (Continued)

Page

NOMENCLATURES

A*a*_*b*C*c*_*d*	Activated carbon prepared at a^{o}C for *b* hr from char carbonized from anthracite powder at c^{o}C for *d* hr
A*a*_*b*	Activated anthracite prepared at a^{o}C for *b* hr from anthracite powder without carbonization step
CAL	Commercial activated carbon (Calgon, U.S.A.)
AA	Activated anthracite prepared at 850°C for 2 and half hr from anthracite powder without carbonization step
WT	Activated carbon prepared at 850 °C for 4 hr from char carbonized from waste tires at 500 °C at the heating rate 5 °C/min for 1hr
W*a*	*a* activated carbon treated with supercritical water treatment using distilled water as liquid medium
H*a*	*a* activated carbon treated with supercritical water treatment using 15% by volume hydrgenperoxide solution as liquid medium
H*a*(*b*:*c*)	*a* activated carbon treated with supercritical water treatment using hydrgenperoxide solution with bH_2O:cH_2O_2 ratio as liquid medium

NOMENCLATURE (Continued)

P/P^o	Relative pressure [-]
q	The amount of N_2 adsorbed [cm^3 (STP)/g]
R_p	Pore radius [nm]
$dV_p/dlog(R_p)$	Pore size distribution [cm^3/g]
V_{meso}	Mesopore volume [cm^3/g]
V_{micro}	Micropore volume [cm^3/g]
S_{BET}	BET surface area [m^2/g]
Q	The amount of adsorbate adsorbed [g/g AC]
C_e	Equilibrium concentration [mg/l]