

การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอลและการกำหนดลักษณะสมบัติ
ของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซต์

นาย สิทธิเดช สิทธิประณีต

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี


คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4836-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROTHERMAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION
OF ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE POWDER



Mr. Sittidej Sittipraneed

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
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 : การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอลและการกำหนดลักษณะสมบัติ
ของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซต์ (HYDROTHERMAL PREPARATION
AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE
POWDER) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล, จำนวนหน้า 128 หน้า.
ISBN 974-17-4836-1

งานวิจัยนี้ได้นำน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เพิ่มรูพรุนของถ่านหินแอนทราไซต์ และถ่านกัม
มันต์ 3 ประเภท คือถ่านกัมมันต์ทางการค้า ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว และถ่านกัมมันต์จาก
แอนทราไซต์ น้ำกลั่นและสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้ถูกใช้เป็นของเหลวที่ก่อให้เกิดสภาวะ
เหนือวิกฤตในระบบ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การเตรียมถ่านแอนทรา
ไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยา และความ
เข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า เวลาที่ใช้ และ การเตรียมถ่าน
แอนทราไซด์ก่อนทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อรูพรุนของวัสดุคาร์บอน ในกรณีที่ใช้ น้ำกลั่นนั้น พื้นที่ผิว และ
ปริมาตรของเมโซพอร์ของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ปริมาตรไมโครพอร์ลดลง นอกจากนี้รู
พรุนของถ่านกัมมันต์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น อย่างไรก็ตามจากผลการ
ทดลองสรุปได้ว่าวิธีนี้ไม่สามารถนำมาใช้เพื่อเพิ่มรูพรุนให้กับถ่านกัมมันต์ได้

ในการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับในเฟสของเหลวและการนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะ
เหนือวิกฤตนั้น ฟีนอลและสีย้อมอินทรีรี เรด 31 ได้ถูกเลือกเป็นสารดูดซับตัวอย่าง ถ่านกัมมันต์ที่
เตรียมจากผงแอนทราไซต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำโดยตรง ถูกทดสอบเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทาง
การค้า ผลการทดลองการดูดซับในเฟสของเหลวถูกระบุว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้นั้นมีความสามารถ
ในการดูดซับฟีนอลเปรียบได้กับถ่านกัมมันต์ทางการค้า แต่มีความสามารถในการดูดซับสีย้อม
อินทรีรีต่ำกว่าอย่างชัดเจน นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะเหนือ
วิกฤตนั้นสูง โดยการประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ครั้งที่ 1/ 2 ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้
และถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมตัวด้วยฟีนอลคือ 55/98 และ 65/99% ส่วนในกรณีที่อิมตัวด้วยสีย้อม
อินทรีรี เรด 31คือ 78/100 และ 338/93% ตามลำดับ โดยสูญเสียเนื้อถ่านน้อยกว่า 4% ในการนำ
กลับมาใช้ใหม่แต่ละครั้ง เนื่องด้วยการสูญเสียเนื้อถ่านที่ต่ำ และประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้
ใหม่ที่สูง การนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตจึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้บำบัดถ่านกัม
มันต์ที่ใช้แล้ว

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต..... สักกะประณีต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล

4271813921 MAJOR ENGINEERING

KEY WORD: ACTIVATED CARBON / SUPERCRITICAL WATER / REGENERATION

SITTIDEJ SITTIPRANEED: HYDROTHERMAL PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE 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 capacity 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 exhausted activated carbon.

Department Chemical Engineering

Field of study Chemical Engineering

Academic year 2003

Student's signature.....*Sittidej Sittipraneed*.....

Advisor's signature.....*W. Tanthapanichakoon*.....

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 Ladkrabang, 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

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
NOMENCLATURES.....	xvii
 CHAPTER	
I. INTRODUCTION	
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives of Study.....	3
1.3 Scope of Study.....	3
1.4 Obtained Benefits.....	4
II. LITERATURE REVIEW	
2.1 Preparation of Activated Carbon	5
2.2 Supercritical Water and Hydrothermal Treatment.....	10
2.3 Adsorption of an organic dye	14
III. THEORY	
3.1 Activated Carbon.....	18
3.1.1 Structure of Activated Carbon.....	17
3.1.2 Production of Activated carbon	20
3.1.3 Determination of the Properties of Activated.....	29
Carbon	

CONTENTS (Continued)

	Page
3.2 Adsorption Theory.....	31
3.2.1 Adsorption Isotherm.....	33
3.2.2 Regeneration.....	35
3.3 Hydrothermal Treatment.....	36
3.4 Supercritical Water.....	39
3.4.1 Application of Supercritical Fluid Technology.....	41
 IV. EXPERIMENTAL PROCEDURE	
4.1 Preparation of Raw Materials.....	42
4.2 Preparation of Activated Anthracite.....	43
4.3 Characterization of Porous Properties.....	43
4.4 Supercritical Water Treated Anthracite.....	44
4.5 Supercritical Water Treated Activated Carbon.....	44
4.6 Liquid-Phase Adsorption-Desorption Characteristics.....	45
4.5 Regeneration of Spent Activated Carbon	47
by Supercritical Water	
 V. RESULTS AND DISCUSSION	
5.1 Porous Properties of Activated Carbon from	51
Anthracite Powder and Activated Anthracite	
5.2 Porous Properties of Prepared Activated Anthracite.....	57
from Anthracite Powder	
5.3 Porous Properties of Activated Anthracite.....	74
after Treated by Supercritical Water Treatment	
5.3.1 Effect of Treatment Time.....	74

CONTENTS (Continued)

	Page
5.3.2 Pre-Treatment with Sodium Hydroxide and Potassium Hydroxide	76
5.3.3 Supercritical Water Treatment Using Drinking Soda....	78
as Liquid Medium	
5.4 Porous Properties of Activated Carbons After Treated.....	80
by Supercritical Water Treatment	
5.5 Liquid-Phase Adsorption and Regeneration Characteristics...	95
5.5.1 Porous Properties of Adsorbents.....	95
5.5.2 Adsorption-Desorption Isotherms.....	98
5.7.4 Regenerating Exhausted Activated Carbon by	101
Supercritical Water	
VI. CONCLUSION AND FUTURE WORKS	
6.1 Conclusion.....	106
6.2 Future Works.....	108
REFERENCES	109
APPENDIX	112
VITA	120

LIST OF TABLES

		Page
Table 4.1	Ultimate analysis of anthracite powder.....	42
Table 4.2	Proximate analysis of anthracite powder.....	42
Table 5.1.1	Porous properties of activated anthracite and activated carbon prepared at 850°C from anthracite powder and char-carbonized at 500°C for 2 hr	51
Table 5.2.1	Porous properties of activated anthracite prepared at 750, 850 and 950°C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	57
Table 5.2.2	Porous properties of activated anthracite prepared at 750, 850 and 950°C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	67
Table 5.3.1	Treatment yield of anthracite powder treated under supercritical water condition with different treatment time	74
Table 5.3.2	Porous properties of anthracite powder and samples with NaOH/KOH pre treatment treated with supercritical water treatment	77
Table 5.3.3	Porous properties of anthracite powder and samples..... treated with supercritical water treatment by using drinking soda as liquid medium	79
Table 5.4.1	Porous properties of original activated carbons, activated carbon treated with supercritical water using distilled water and activated carbons treated with supercritical water using H ₂ O ₂ . Treatment conditions are 400°C, 360 bar and 15 min.	81

LIST OF TABLES (Continued)

		Page
Table 5.4.2	Porous properties of original activated carbons, activated..... carbon treated with supercritical water using different concentration of H ₂ O ₂ . Treatment conditions are 400°C, and 360 bar and 15 min.	92
Table 5.5.1	The porous properties and physico-chemical properties..... of AA and CAL carbon	97
Table 5.5.2	Adsorption capacity, regeneration efficiency and regeneration yield of activated carbons adsorbed with phenol	102
Table 5.5.3	Adsorption capacity, regeneration efficiency and regeneration... yield of activated carbons adsorbed with Red 31	103


 ศูนย์วิทยุพัชกร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 3.1	Graphite lattice.....	17
Figure 3.2	Turbostratic structure.....	18
Figure 3.3	Shapes of adsorption isotherm.....	34
Figure 3.4	Coal internal structure after passed hydrothermal process.....	24
Figure 3.5	Temperature –Pressure diagram of fluid.....	25
Figure 4.2.1	Quartz tube reactor.....	42
Figure 4.5.1	Stainless steel tube reactor for supercritical water treatment.....	45
Figure 4.6.1	Molecular sizes and structures of adsorbates.....	46
Figure 5.1.1	N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated carbon.....	52
	Prepared at 850 °C from chars from anthracite powder carbonized at 500 °C for 2 hrs. at steam flow rate 0.5g/min	
Figure 5.1.2	Pore size distribution of activated carbon prepared at 850 °C.....	53
	from chars from anthracite powder carbonized at 500 °C at the steam flow rate 0.5 g/min	
Figure 5.1.3	N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite.....	54
	Prepared at 850 °C from anthracite powder with at steam flow rate 0.5g/min	
Figure 5.1.4	Pore size distribution of activated anthracite prepared at 850 °C .	55
	from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	
Figure 5.2.1	N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite.....	59
	prepared at 750 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Figure 5.2.2 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite..... prepared at 850 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	60
Figure 5.2.3 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite..... prepared at 950 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	61
Figure 5.2.4 Pore size distribution of activated anthracite prepared at..... 750 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	62
Figure 5.2.5 Pore size distribution of activated anthracite prepared at..... 850 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	63
Figure 5.2.6 Pore size distribution of activated anthracite prepared at..... 950 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.5 g/min	64
Figure 5.2.7 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite..... prepared at 750 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	68
Figure 5.2.8 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite..... prepared at 850 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	69
Figure 5.2.9 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite..... prepared at 950 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	70

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Figure 5.2.10 Pore size distribution of activated anthracite prepared at..... 750 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	71
Figure 5.2.11 Pore size distribution of activated anthracite prepared at..... 850 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	72
Figure 5.2.12 Pore size distribution of activated anthracite prepared at..... 950 °C from anthracite powder with steam flow rate 0.25 g/min	73
Figure 5.3.1 N ₂ adsorption-desorption isotherms on anthracite powder..... and anthracite powder treated with supercritical water treatment for 20hrs.	75
Figure 5.3.2 N ₂ adsorption-desorption isotherms on anthracite powder..... and samples with NaOH/KOH pre treatment treated with supercritical water treatment	76
Figure 5.3.3 N ₂ adsorption-desorption isotherms on anthracite powder..... and sample obtained from supercritical water treatment using drinking soda as liquid medium	78
Figure 5.4.1 N ₂ adsorption-desorption isotherms on original CAL carbon,..... CAL carbon treated with supercritical water using distilled water and CAL carbon treated with supercritical water using hydrogen peroxide solution	82
Figure 5.4.2 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated carbon from..... waste tires, activated carbon from waste tires treated with supercriti- -cal water using distilled water and activated carbon from waste tires treated with supercritical water using hydrogen peroxide solution	83

LIST OF FIGURES (Continued)

		Page
Figure 5.4.3	N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite, activated anthracite treated with supercritical water using distilled water and activated anthracite treated with supercritical water using hydrogen peroxide solution	84
Figure 5.4.4	Pore size distribution of CAL carbon, CAL carbon treated..... with supercritical water using distilled water and CAL carbon treated with supercritical water using hydrogen peroxide solution	85
Figure 5.4.5	Pore size distribution of activated carbon from waste tires, activated carbon from waste tires treated with supercritical water using distilled water and activated carbon from waste tires treated with supercritical water using hydrogen peroxide solution	86
Figure 5.4.6	Pore size distribution of activated anthracite, activated anthracite treated with supercritical water using distilled water and activated anthracite treated with supercritical water using hydrogen peroxide solution	87
Figure 5.4.7	SEM images of activated anthracite [A], supercritical water... treated activated anthracite by distilled water [B] and supercritical water treated activated anthracite by hydrogen peroxide solution [C] at power of 45,000	90
Figure 5.4.8	SEM images of activated anthracite [A], supercritical water... treated activated anthracite by distilled water [B] and supercritical water treated activated anthracite by hydrogen peroxide solution [C] at power of 120	91

LIST OF FIGURES (Continued)

	Page
Figure 5.4.9 N ₂ adsorption-desorption isotherms on activated anthracite, activated anthracite treated with supercritical water using various concentration of hydrogen peroxide solution	91
Figure 5.4.10 Pore size distribution of activated anthracite, activated anthracite treated with supercritical water using various concentration of hydrogen peroxide solution	93
Figure 5.5.1 N ₂ adsorption-desorption isotherms on CAL carbon..... and activated anthracite	95
Figure 5.5.2 Pore size distribution of CAL carbon and activated anthracite....	96
Figure 5.5.3 Phenol adsorption-desorption isotherms on both adsorbents.....	98
Figure 5.5.3 Red 31 adsorption-desorption isotherms on both adsorbents.....	99


 ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURES

Aa_bCc_d	Activated carbon prepared at $a^{\circ}\text{C}$ for b hr from char carbonized from anthracite powder at $c^{\circ}\text{C}$ for d hr
Aa_b	Activated anthracite prepared at $a^{\circ}\text{C}$ 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 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for 1hr
Wa	a activated carbon treated with supercritical water treatment using distilled water as liquid medium
Ha	a activated carbon treated with supercritical water treatment using 15% by volume hydrogenperoxide solution as liquid medium
$Ha(b:c)$	a activated carbon treated with supercritical water treatment using hydrogenperoxide solution with $b\text{H}_2\text{O}:c\text{H}_2\text{O}_2$ ratio as liquid medium

NOMENCLATURE (Continued)

P/P^0	Relative pressure [-]
q	The amount of N ₂ adsorbed [cm ³ (STP)/g]
R_p	Pore radius [nm]
$dV_p/d\log(R_p)$	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]



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย