

การตกสะสมของซิงก์ในถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์
และกะลาปาล์มน้ำมันกระตุ้นด้วยซิงก์คลอไรด์

นางสาว กรรณิกา มินทรินันท์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-681-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**DEPOSITION OF ZINC IN ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE
AND PALM-OIL SHELL ACTIVATED BY ZINC CHLORIDE**



Miss. Kannika Minsirinun

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemical and Polymer Science
Program of Petrochemical and Polymer Science**

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-333-681-8

Thesis Title DEPOSITION OF ZINC IN ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE AND PALM-OIL SHELL ACTIVATED BY ZINC CHLORIDE

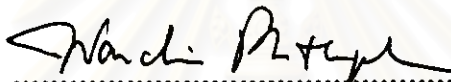
By Miss Kannika Minsirinun

Department Petrochemical and Polymer Science

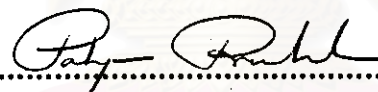
Thesis Advisor Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.


Thesis Co-Advisor Mr. Yanyong Chuanuwatanakul


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

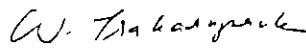

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

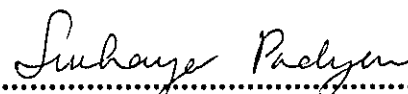
Thesis Committee


..... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


..... Thesis advisor
(Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)


..... Thesis co-advisor
(Mr. Yanyong Chuanuwatanakul)


..... Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)


..... Member
(Suchaya Padyen, Ph.D.)

กรณีศึกษา มินิรีพอร์ต : การตกสะสมของซิงค์ในถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์และ
 กะลาปาล์มน้ำมันกระตุ้นโดยซิงค์คลอไรด์ (DEPOSITION OF ZINC IN
 ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE AND PALM-OIL SHELL
 ACTIVATED BY ZINC CHLORIDE) อ.ที่ปรึกษาผศ.ดร. ธารพงษ์ วิทิตสานต์
 อ.ที่ปรึกษาร่วม นาย ยรรยง อุณนวัฒน์กุล, 122 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการตกสะสมของซิงค์ที่มาจากกระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์
 จากแอนทราไซต์และกะลาปาล์มน้ำมันโดยกระบวนการเตรียมประกอบด้วยการคาร์บอนไนซ์และ
 การกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เริ่มต้นด้วยคาร์บอนไนซ์กะลาปาล์มน้ำ
 มันที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำถ่านชาร์ที่ได้และแอนทราไซต์แช่ในสารละลาย
 ซิงค์คลอไรด์ก่อนนำไปกระตุ้น ตัวแปรที่ใช้ศึกษาคือ อุณหภูมิ, เวลา, ขนาดของถ่านชาร์ของกะลา
 ปาล์มน้ำมัน และความเข้มข้นของซิงค์คลอไรด์ จากผลการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการ
 กระตุ้นคือ ถ่านชาร์ของกะลาปาล์มน้ำมันขนาด 1.18 - 2.36 มิลลิเมตรและแอนทราไซต์ขนาด 0.80-
 0.90 มิลลิเมตร, กระตุ้นที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของซิงค์คลอไรด์ร้อยละ
 40 โดยมวล ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์มีร้อยละผลิตภัณฑ์ 30.13, ความหนาแน่นเชิงปริมาตร
 0.5879 g/cm³, ค่าการดูดซับไอโอดีน 860.35 mg/g, ค่าการดูดซับเมทิลีนบลู 583.03 mg/g, พื้นที่ผิวว
 พรุณ 1026.99 m²/g และมีซิงค์ตกสะสมร้อยละ 0.20 ของซิงค์ที่เริ่มต้น สำหรับถ่านกัมมันต์จาก
 กะลาปาล์มน้ำมันมีร้อยละผลิตภัณฑ์ 33.83, ความหนาแน่นเชิงปริมาตร 0.5063 g/cm³, ค่าการดูดซับ
 ไอโอดีน 1069.10 mg/g, ค่าการดูดซับเมทิลีนบลู 600.25 mg/g, พื้นที่ผิววพรุณ 1099.10 m²/g และมี
 ซิงค์ตกสะสมร้อยละ 0.20 ของซิงค์ที่เริ่มต้น

ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จากวัตถุดิบทั้งสองชนิดนี้สามารถนำไปใช้ในทางการค้า (ค่าการดูด
 ซับไอโอดีนมากกว่า 600 mg/g) และใช้ในอุตสาหกรรมอาหารได้เพราะมีความเข้มข้นของซิงค์ใน
 ผลิตภัณฑ์ที่ต่ำ ซึ่งยอมรับได้

ภาควิชา..... วิทยาลัยเทคโนโลยีอุตสาหกรรม..... ลายมือชื่อนิสิต..... ธารพงษ์ วิทิตสานต์
 สาขาวิชา..... ปิโตรเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ปีการศึกษา..... 2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

KANNIKA MINSIRINUN : DEPOSITION OF ZINC IN ACTIVATED CARBON FROM ANTHRACITE AND PALM-OIL SHELL ACTIVATED BY ZINC CHLORIDE. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. THARAPONG VITIDSANT, Ph.D. AND CO-ADVISOR MR. YANYONG CHUANUWATANAKUL. 122 pp.

The research was the study of deposition of zinc in the process of preparation of activated carbon from anthracite and palm-oil shell by zinc chloride activation in a fixed bed reactor. The palm-oil shell was carbonized at 400°C for 1 hr. Then, the chars and anthracite were soaked in zinc chloride solution before activation. The studied variables were temperature, time, palm-oil shell char particle size and concentration of zinc chloride. The optimum condition for activation was 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char and anthracite for the particle size of 0.80-0.90 mm, at 800°C for 3 hr, 40% concentration of zinc chloride. The prepared activated carbon from anthracite gave yield of 30.13 %, bulk density of 0.5879 g/cm³, iodine number of 860.35 mg/g, methylene blue number of 583.03 mg/g, B.E.T. surface area of 1026.99 m²/g and 0.20 % deposition of zinc. For the prepared activated carbon from palm-oil shell obtained yield of 33.83 %, bulk density of 0.5063 g/cm³, iodine number of 1069.10 mg/g, methylene blue number of 600.25 mg/g, B.E.T. surface area of 1099.10 m²/g and 0.20 % deposition of zinc.

This activated carbon prepared from two types of raw material, could be used in commercial (iodine adsorption at least 600 mg/g) and food grade industry, because it has very low concentration of zinc in product which is acceptable.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต..... ภาควิชา..... สิ้นสินธุ์แท้.....
สาขาวิชา..... ปิโตรเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา..... 2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม.....

ACKNOWLEDGEMENT



The author wishes to express her deepest appreciation to her advisor, Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D. for his invaluable guidance, advice and encouragement throughout this research. In addition, she is also grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D., Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., Suchaya Padyen, Ph.D., for serving as a chairman and the members of thesis committee, respectively. All of whom have made valuable comments and have been helpful in the production of this work.

A deep affectionate gratitude is acknowledged to my parents for their love, understanding, encouragement and parental support throughout the entire study. Without them, the author would never have been able to achieve this goal.

A special mention for co-advisor Mr. Yanyong Chuanuwatanakul who is not only my employer but has taught me by example, so that I have learned to handle situations in the real world of economic concerns. This type of knowledge only comes from true experience in the business world where decisions have a direct impact on the survival of a company.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
ABBREVIATIONS	xvii

CHAPTER I INTRODUCTION

1.1 Anthracite.....	1
1.2 Palm-oil.....	3
1.3 Markets for activated carbon.....	6
1.4 Objectives.....	9
1.5 Scope of the research.....	9

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW

2.1 Activated carbon.....	10
2.2 Raw materials for the production of activated carbon.....	11
2.3 Applications for activated carbon.....	11
2.4 Production of activated carbon.....	13
2.4.1 Carbonization (or pyrolysis).....	14
2.4.2 Activation.....	14
2.4.2.1 Chemical activation	15
2.4.2.2 Physical activation.....	16
2.5 Chemical nature of the surface of activated carbon.....	20
2.6 Shapes and sizes of pores in activated carbon.....	22

CONTENTS (CONTINUED)**PAGE**

2.6.1	Micro-and mesopores in chemically activated carbon	23
2.6.2	Micro-and mesopores in steam activated carbon...	23
2.6.3	Macropores.....	24
2.7	Methods for measuring porosity and surface area.....	25
2.7.1	Physical adsorption of gases.....	25
2.7.1.1	Adsorption isotherms.....	25
2.7.1.2	Adsorption equations.....	27
2.7.1.3	Langmuir equation.....	28
2.7.1.4	BET equation.....	30
2.7.2	Physical test.....	31
2.7.3	Adsorption test.....	31
2.7.4	Physico-chemical test.....	32
2.8	Literature reviews.....	34

CHAPTER III EXPERIMENTAL

3.1	Raw materials.....	41
3.2	Chemicals.....	42
3.3	Apparatus.....	42
3.4	Procedures.....	49
3.4.1	Carbonization of palm-oil shell.....	49
3.4.2	Activation of anthracite and palm-oil shell char...	49
3.4.2.1	The optimum temperature for activation..	49
3.4.2.2	The optimum time for activation.....	50
3.4.2.3	The optimum size of palm-oil shell char for activation.....	50
3.4.2.4	The optimum concentration of zinc chloride for activation.....	51

CONTENTS (CONTINUED)

	PAGE
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Raw materials.....	54
4.2 Results and discussion of the experiments.....	55
4.2.1 The optimum temperature for activation.....	55
4.2.2 The optimum time for activation.....	61
4.2.3 The optimum size of the palm-oil shell char for activation.....	68
4.2.4 The optimum concentration of zinc chloride for activation.....	72
4.3 Comparison of this work with other works.....	78
 CHAPTER V CONCLUSION	
5.1 Conclusion.....	82
5.2 Future works.....	85
 REFERENCES	86
APPENDICES	90
Appendix A.....	91
Appendix B.....	94
Appendix C.....	120
 VITA	122

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE	
1.1	Quantity and value of import and export of activated carbon between 1988-1999 (Activated carbon code 3802.100-004).....	7
2.1	Applications for activated carbon.....	12
2.2	Adsorption and porosity characteristics of the activated carbons produced from different agricultural by-products.....	34
2.3	Textural characteristics of the activated carbon.....	36
2.4	Porosity characteristics of activated carbon from anthracite.....	37
4.1	Proximate analysis of anthracite and palm-oil shell char.....	54
4.2	Deposition of zinc and characteristics of activated carbon from anthracite and palm-oil shell at different temperatures (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr for activation time, 40 % zinc chloride).....	55
4.3	The % change of characteristics of activated carbon and deposition of zinc in activated carbon from anthracite and palm-oil shell when activation temperature increases from 500 to 800°C.....	60
4.4	Deposition of zinc and characteristics of activated carbon from anthracite and palm-oil shell at different activation times (anthracite 0.80-0.90 mm and palm-oil shell char 1.18-2.36 mm of particle size, sample mass of 15 g, temperature of 750°C, soaked in 40 % zinc chloride solution).....	61
4.5	The % change of characteristics of activated carbon and deposition of zinc in activated carbon from anthracite and palm-oil shell when activation time increases from 1 to 4 hr.....	67
4.6	Deposition of zinc and characteristics of activated carbon from palm-oil shell at different sizes (mass of sample 15 g, 750°C, 3 hr for activation time, soaked in 40 % zinc chloride).....	68

LIST OF TABLES (CONTINUED)

TABLE	PAGE	
4.7	Deposition of zinc and characteristics of activated carbon from anthracite and palm-oil shell at different concentrations of zinc chloride (anthracite 0.80-0.90 mm and palm-oil shell char 1.18-2.36 mm of particle size, sample mass 15 g, temperature 750°C, 3 hr for activation time).....	72
4.8	The % change of characteristics of activated carbon and deposition of zinc in activated carbon from anthracite and palm-oil shell when concentration of zinc chloride increases from 20 to 60 % at the condition in Table 4.7	77
4.9	Comparison of this work with Terachai Suravattanasakul (1998) and Patra Panyawanakit (1997) (same raw material and different activation procedures).....	78
4.10	Comparison of this work with Gergova, Klimkiewicz and Brown (1995) (same raw material and different activation procedures).....	80

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Representation of typical coal processing include anthracite coal.....	2
1.2 Palm-oil strains in Thailand.....	4
1.3 Some comparisons of raw materials for activated carbon.....	5
1.4 Value of import and export of activated carbon in Thailand between 1988-1999.....	8
1.5 Quantity of import and export of activated carbon in Thailand between 1988-1999.....	8
2.1 Chemical reaction of lignin with activated by $ZnCl_2$	16
2.2 Model illustrating the process of physical activation by selective removal of carbon atoms to enhance adsorption capacity.....	17
2.3 Principal types of acidic oxygen surface functional groups: (a) carboxyl, (b) phenolic, (c) quinonoid, (d) normal lactone, (e) fluorescein-type lactone, (f) anhydride originating from neighbouring carboxyl groups.....	21
2.4 Functional groups of basic character: (a) chromene, (b) pyrone-like.....	21
2.5 Model of fragment of an oxidized activated carbon surface.....	22
2.6 Structure of a basal plane in a steam activated carbon.....	24
2.7 Classification of isotherm shapes into six principal classes (Gregg and Sing).....	27
2.8 Projection of “area” of an admolecule to the “surface” of adsorbent (modelled).....	29
2.9 The chemical structure of methylene blue.....	32
3.1 Anthracite.....	41
3.2 Palm-oil shell.....	41
3.3 The fixed bed carbonizer.....	44

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

FIGURE	PAGE
3.4	A schematic of the fixed bed carbonizer experimental setup..... 45
3.5	Mortar grinder..... 46
3.6	Tube furnace..... 46
3.7	(a) X-ray spectrometer and (b) Features of X-ray spectrometer..... 47
3.8	Surface area analyzer (model: flow sorb II 2300)..... 48
3.9	Experiment scheme of the production of activated carbon from anthracite by ZnCl ₂ activation..... 52
3.10	Experiment scheme of the production of activated carbon from palm-oil shell by ZnCl ₂ activation..... 53
4.1	Effect of temperature on % yield at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr for activation time, 40% zinc chloride)..... 56
4.2	Effect of temperature on bulk density at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr for activation time, 40% zinc chloride)..... 56
4.3	Effect of temperature on iodine number at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr for activation time, 40% zinc chloride)..... 57
4.4	Effect of temperature on methylene blue number at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr for activation time, 40% zinc chloride)..... 57
4.5	Effect of temperature on B.E.T. surface area at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr for activation time, 40% zinc chloride).. 58

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

FIGURE	PAGE	
4.6	Effect of temperature on deposition of zinc at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 3 hr, for activation time, 40% zinc chloride).....	58
4.7	Effect of activation time on % yield at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 40% zinc chloride).....	62
4.8	Effect of activation time on bulk density at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 40% zinc chloride).....	62
4.9	Effect of activation time on iodine number at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 40% zinc chloride).....	63
4.10	Effect of activation time on methylene blue number at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 40% zinc chloride).....	63
4.11	Effect of activation time on B.E.T.surface area at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 40% zinc chloride).....	64
4.12	Effect of activation time on deposition of zinc in activated carbon at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 40% zinc chloride).....	64
4.13	Effect of palm-oil shell char particle size on % yield, deposition of zinc and bulk density (mass of sample 15 g, temperature 750°C, 3 hr for activation time, 40% zinc chloride solution).....	69

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

FIGURE	PAGE	
4.14	Effect of palm-oil shell char particle size on iodine number, methylene blue number and B.E.T.surface area (mass of sample 15 g, temperature 750°C, 3hr for activation time, 40% zinc chloride solution).....	69
4.15	Effect of concentration of ZnCl ₂ on % yield at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 3 hr for activation time).....	73
4.16	Effect of concentration of ZnCl ₂ on bulk density at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 3 hr for activation time).....	73
4.17	Effect of concentration of ZnCl ₂ on iodine number at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 3 hr for activation time).....	74
4.18	Effect of concentration of ZnCl ₂ on methylene blue number at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 3 hr for activation time).....	74
4.19	Effect of concentration of ZnCl ₂ on B.E.T.surface area at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell char, 15 g, 750°C, 3 hr for activation time).....	75
4.20	Effect of concentration of ZnCl ₂ on deposition of zine in activated carbon at different raw materials (0.80-0.90 mm of anthracite and 1.18-2.36 mm of palm-oil shell, 15 g, 750°C, 3 hr for activation time...	75

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

FIGURE	PAGE
5.1 The optimum condition of the production of activated carbon from anthracite by $ZnCl_2$ activation.....	83
5.2 The optimum condition of the production of activated carbon from palm-oil shell by $ZnCl_2$ activation.....	84
C.1 Calibration curve for determine zinc in anthracite activated carbon samples.....	121
C.2 Calibration curve for determine zinc in palm-oil shell activated carbon samples.....	121



 สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

T	:	Temperature (°C)
t	:	Time
% Y	:	% Yield
% M	:	% Moisture
% VM	:	% Volatile matter
% FC	:	% Fixed carbon
BD	:	Bulk density (g/cm ³)
IA	:	Iodine number (mg/g)
MB	:	Methylene blue number (mg/g)
S _{B.E.T}	:	B.E.T. surface area (m ² /g)
S _{micro}	:	Micropore area (m ² /g)
S _{external}	:	External surface area (m ² /g)
S _{langmuir}	:	Langmuir surface area (m ² /g)
V _{total}	:	Total pore volume (cm ³ /g)
V _{micro}	:	Micropore volume (cm ³ /g)
V _{non-micro}	:	Non-micropore volume (cm ³ /g)
GAC	:	Granular activated carbon
PAC	:	Powder activated carbon

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย