



# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

## เรื่อง

การเตรียมและการกำหนดลักษณะสมบัติของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซต์  
Preparation and characterization of activated carbon from anthracite powder

## โดย

ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล และคณะ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจากโครงการวิจัยร่วมภาครัฐ-เอกชน  
ประจำปีงบประมาณ 2546



# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

## เรื่อง

การเตรียมและการกำหนดลักษณะสมบัติของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซต์  
Preparation and characterization of activated carbon from anthracite powder

## โดย

ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล และคณะ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจากโครงการวิจัยร่วมภาครัฐ-เอกชน  
ประจำปีงบประมาณ 2546

## รายละเอียดโครงการ

### หัวข้อเรื่องงานวิจัย

ภาษาไทย การเตรียมและการกำหนดลักษณะสมบัติของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านหินแอนทราไซต์  
ภาษาอังกฤษ Preparation and characterization of activated carbon from anthracite powder

### ชื่อผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ: ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล  
ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีอนุภาค คณะวิศวกรรมศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
โทร. 02-018-6480

รองหัวหน้าโครงการ: รองศาสตราจารย์ ดร.รัชชัย ชรินพานิชกุล  
ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีอนุภาค คณะวิศวกรรมศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
โทร. 02-018-6480

ผู้ช่วยวิจัย : นายสิทธิเดช สิทธิประณีต  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้นำเทคโนโลยีน้ำเหนือวิกฤตมาใช้เพิ่มรูพรุนของถ่านหินแอนทราไซต์ และถ่านกัมมันต์ 3 ประเภท คือ ถ่านกัมมันต์ทางการค้า ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ และถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ โดยในการทดลองได้ใช้น้ำกลั่น และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เป็นของเหลวที่ก่อให้เกิดสถานะเหนือวิกฤตในระบบ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การเตรียมถ่านแอนทราไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากผลการทดลองพบว่า เวลาที่ใช้ และการปรับปรุงสมบัติของถ่านก่อนทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อรูพรุนของวัสดุคาร์บอน ในกรณีที่ใช้ น้ำกลั่นนั้น พื้นที่ผิว และปริมาตรของเมโซพอร์ของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ปริมาตรไมโครพอร์จะมีค่าลดลงนอกจากนี้รูพรุนของถ่านกัมมันต์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองสรุปได้ว่า วิธีนี้สามารถเพิ่มสมบัติรูพรุนให้กับถ่านกัมมันต์ได้เพียงบางส่วนเท่านั้น ในการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับในเฟสของเหลวและการนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำที่สถานะเหนือวิกฤตนั้น ฟีนอลและสีย้อมอินทรีย์ Red 31 ได้ถูกเลือกเป็นสารถูกดูดซับบนตัวอย่าง เมื่อนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากผงแอนทราไซด์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำโดยตรง ไปทดสอบเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า

ผลการศึกษาพบว่าการดูดซับในเฟสของเหลว ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้นั้นมีความสามารถในการดูดซับฟีนอลเปรียบได้กับทางการค้า แต่มีความสามารถในการดูดซับสีย้อมอินทรีย์ต่ำกว่าอย่างชัดเจน นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ครั้งที่ 1 / 2 ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้และถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่อิมตัวด้วยฟีนอล คือ 55 / 98 และ 65 / 99 % ส่วนในกรณีสีย้อมอินทรีย์ เรด 31 คือ 78 / 100 และ 338 / 93% ตามลำดับ โดยมีการสูญเสียเนื้อถ่านน้อยกว่า 4% จากการนำกลับมาใช้ใหม่ในแต่ละครั้ง เนื่องจากการสูญเสียเนื้อถ่านที่ต่ำและประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ที่สูง ดังนั้นในเบื้องต้นจึงสรุปได้ว่า การนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยน้ำเหนือวิกฤตเป็นเทคโนโลยีที่มีศักยภาพเหมาะสมที่จะนำมาใช้บำบัดถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้ว

## Abstract

Supercritical water technology is used for improving 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 experimental 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 only in some content 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. Regarding successive regeneration of used activated carbon, it is reasonable concluded that this regeneration using supercritical water technology is suitable for treating exhausted activated carbon.

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้ได้รับการสนับสนุนจาก Thailand Research Fund, ทุน University -Industry Collaborative Research และ Thailand-Japan Technology Transfer Project ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะผู้วิจัยโดยขอขอบคุณ ศ. ฮาจิมิ ทามอน และ ดร. คาซุยะ นาคากาวาเป็นอย่างสูงสำหรับความช่วยเหลือ, คำปรึกษาและให้คำแนะนำเกี่ยวกับการบำบัดถ่านหินใช้แล้ว

อีกทั้งผู้เขียนยังต้องขอขอบคุณ บริษัท V.S. Coal Co จำกัด และ บริษัท Asia Dyestuff Industries จำกัด ที่ได้สนับสนุนผงแอนทราไซค์ และ สีย้อมอินทรีย์ตามลำดับ

อีกทั้งผู้สนับสนุนหลายๆท่านเช่น รศ.ศ. เมตตา เจริญพานิช รศ.ศ. เดชา ฉัตรศิริเวช และ ผศ.ศ. ตะวัน สุขสันต์ ตลอดจนบุคลากรทางศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีอนุภาคที่ไม่สามารถได้หมดในที่นี้ที่ช่วยสนับสนุนให้โครงการวิจัยนี้สำเร็จตามเป้าหมายที่วางไว้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	1
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	2
กิตติกรรมประกาศ	3
สารบัญ	4
สารบัญตาราง	6
สารบัญรูป	8
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>13</b>
1.1 บทนำและมูลเหตุจูงใจ	14
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	14
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	14
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	14
<b>บทที่ 2 วิธีการทดลอง</b>	
2.1 การเตรียมวัตถุดิบ	15
2.2 การเตรียมการกระตุ้นแร่แอนทราไซต์แบบผง	15
2.3 ลักษณะรูปพรุนของถ่านกัมมันต์	16
2.4 การบำบัดแอนทราไซต์ด้วยวิธี Supercritical Water	16
2.5 ถ่านกัมมันต์ที่ทำการบำบัดโดยใช้วิธี Supercritical water oxidation	17
2.6 ลักษณะการดูดซับ-การคายซับในเฟสของของเหลว	18
2.7 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้วโดยใช้วิธี supercritical water	19
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล</b>	<b>20</b>
3.1 คุณสมบัติรูปพรุนของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านแอนทราไซต์และแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น	21
3.2 คุณสมบัติรูปพรุนของการเตรียมแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นจากผงแอนทราไซต์	26
3.3 คุณสมบัติของ activated anthracite หลังจากผ่านการบำบัดด้วยวิธี supercritical water	41
3.3.1 ผลกระทบของเวลาที่ใช้ใน การบำบัด	41
3.3.2 การ pre-treatment ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	43

3.3.3 การบำบัดด้วยวิธี supercritical water	44
โดยใช้สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวกลาง	
3.4 คุณสมบัติของรูปพรุนของถ่านกัมมันต์หลังจากผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water	46
3.5 การดูดซับในเฟสของเหลวและลักษณะการคืนสภาพ	
3.5.1 คุณสมบัติรูปพรุนของตัวดูดซับ	62
3.5.2 ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายซับ	64
3.5.3 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยวิธี supercritical water	65



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	การวิเคราะห์แร่แอนทราไซค์แบบผงโดยวิธี ultimate analysis	15
ตารางที่ 2.2	การวิเคราะห์แร่แอนทราไซค์แบบผงโดยวิธี proximate analysis	15
ตารางที่ 3.1.1	คุณสมบัติรูปพรุนของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) และ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์และถ่าน ที่ผ่านการคาร์โบไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ โดยมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	21
ตารางที่ 3.2.1	คุณสมบัติรูปพรุนของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) จากผงแอนทราไซค์และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	26
ตารางที่ 3.2.2	คุณสมบัติรูปพรุนของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) จากผงแอนทราไซค์และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	34
ตารางที่ 3.3.1	yield ของผงแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้เวลากัน	41
ตารางที่ 3.3.2	คุณสมบัติรูปพรุนของผง และตัวอย่างที่ผ่านการ pre-treatment ด้วย NaOH/KOH โดยใช้ Supercritical water	44
ตารางที่ 3.3.3	คุณสมบัติรูปพรุนของผงแอนทราไซค์ และตัวอย่างที่ผ่านการ บำบัดโดยใช้สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง	44
ตารางที่ 3.4.1	คุณสมบัติรูปพรุนของถ่านกัมมันต์แรกเริ่ม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัด ด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ที่ผ่าน การบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์เจือปนไฮในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	47
ตารางที่ 3.4.2	คุณสมบัติรูปพรุนของถ่านกัมมันต์แรกเริ่ม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ที่ผ่าน การบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆกันเจือปนไฮใน การบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	59

ตารางที่ 3.5.1	คุณสมบัติรูปพรุนของถ่านกัมมันต์และคุณสมบัติของ phyico-chemical ของ AA และ CAL carbon	63
ตารางที่ 3.5.2	ค่าความสามารถในการดูดซับ, ประสิทธิภาพในการคืนสภาพและ yield ที่ได้จากการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการดูดซับกับสารละลายฟีนอล	66
ตารางที่ 3.5.3	ค่าความสามารถในการดูดซับ, ประสิทธิภาพในการคืนสภาพและ yield ที่ได้จากการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการดูดซับกับสารละลาย Red 31	67

## รายชื่อรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	ท่อปฏิกรณ์แบบควอทซ์	16
รูปที่ 2.2	ท่อปฏิกรณ์แบบ สเตนเลสสตีล ที่ใช้สำหรับการบำบัด ด้วยวิธี Supercritical water	17
รูปที่ 2.3	ขนาดโมเลกุลและโครงสร้างของตัวดูดซับ	18
รูปที่ 5.1.1	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่ สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากถ่านไม้ และ ผงแอนทราไซค์ที่ผ่าน การคาร์โบไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	22
รูปที่ 3.1.2	Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากถ่าน ไม้และจากผงแอนทราไซค์ ที่ผ่านการ คาร์โบไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตรา ความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	23
รูปที่ 3.1.3	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจาก ผงแอนทราไซค์โดยมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	24
รูปที่ 3.1.4	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหล ของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	25
รูปที่ 3.2.1	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจาก ผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	27
รูปที่ 3.2.2	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	28
รูปที่ 3.2.3	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	29

รูปที่ 3.2.4	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	30
รูปที่ 3.2.5	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	31
รูปที่ 3.2.6	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที	32
รูปที่ 3.2.7	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจาก ผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	35
รูปที่ 3.2.8	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผง แอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	36
รูปที่ 3.2.9	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผง แอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	37
รูปที่ 3.2.10	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจากผง แอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	38
รูปที่ 3.2.11	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น โดยการเตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผง แอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	39
รูปที่ 3.2.12	Pore size distribution ของแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้นโดยการ ที่เตรียมสภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซค์ ซึ่งมีอัตรา ความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที	40

รูปที่ 3.3.1	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของ ผงแอนทราไซค์และแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water เป็นเวลา 20 ชั่วโมง	42
รูปที่ 3.3.2	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของ ผงแอนทราไซค์และตัวอย่างที่ผ่านการ pre-treatment ด้วย NaOH/KOH โดยใช้ Supercritical water	43
รูปที่ 3.3.3	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของ ผงแอนทราไซค์และตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดโดยใช้สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง	45
รูปที่ 3.4.1	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์CAL, ถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	48
รูปที่ 3.4.2	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์, ถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	49
รูปที่ 3.4.3	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซค์, ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	50
รูปที่ 3.4.4	$N_2$ adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซค์, ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	51

- รูปที่ 3.4.5 Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์ CAL, ถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที 52
- รูปที่ 3.4.6 Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์, ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที 53
- รูปที่ 3.4.7 Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์, ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที 54
- รูปที่ 3.4.8 จาก SEM ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ถ่านกัมมันต์ [A] ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยน้ำกลั่น[B]และถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์[C] ที่ใช้กำลังขยาย 45000 57
- รูปที่ 3.4.9 จาก SEM ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ถ่านกัมมันต์ [A] ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยน้ำกลั่น[B] และถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์[C] ที่ใช้กำลังขยาย 120 58
- รูปที่ 3.4.10  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite), ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างกัน เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที 60

รูปที่ 3.4.11	Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite), ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างกัน เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที	61
รูปที่ 3.5.1	N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของบน CAL carbon แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite)	62
รูปที่ 3.5.2	Pore size distribution ของ CAL carbon แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น	63
รูปที่ 3.5.3	เส้น isotherm ของ Phenol adsorption-desorption ของตัวดูดซับทั้งสอง	63
รูปที่ 3.5.4	เส้น isotherm ของ Red 31 adsorption-desorption ของตัวดูดซับทั้งสอง	65

## 1. บทนำและมูลเหตุจูงใจ

กระบวนการแยก และกระบวนการทำให้แก๊สหรือของเหลวผสมบริสุทธิ์ขึ้นสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการการดูดซับซึ่งส่วนใหญ่มักใช้ในอุตสาหกรรมเคมี ปิโตรเคมี และ โรงงานอุตสาหกรรมยา ตัวดูดซับที่ใช้นั้นสามารถนำเอาไปประยุกต์ใช้ได้หลายแบบทั้งในเฟสแก๊ส และเฟสของของเหลว เช่น การทำแก๊สให้บริสุทธิ์ การแยกแก๊ส การบำบัดน้ำเสีย การดูดสีของสารอินทรีย์ ฯลฯ ถ่านกัมมันต์จัดเป็นตัวดูดซับประเภทหนึ่งที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากว่าถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิว และรูพรุนสูง อีกทั้งยังมีความสามารถในการดูดซับสูงด้วย

ปัจจุบันมีการนำแอนทราไซค์เข้ามาในประเทศไทยเป็นจำนวนมากจากประเทศเวียดนาม และลาว ซึ่ง โรงงานอุตสาหกรรมที่นำเอาแร่แอนทราไซค์มาใช้ ได้แก่ กลุ่มอุตสาหกรรมการผลิตเหล็ก อุตสาหกรรมการผลิตเปลือกเบตเตอรี อุตสาหกรรมการผลิตเครื่องกรองน้ำ ตลอดจนอุตสาหกรรมการผลิตกระจก เป็นต้น แร่แอนทราไซค์ที่ผ่านการสกัดจะมีรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกัน แร่แอนทราไซค์ที่นำเข้ามาจะผ่านกระบวนการหลายอย่างรวมถึงกระบวนการแยก กระบวนการเปลี่ยนรูป กระบวนการขัดเงา และกระบวนการบด อีกทั้งในการขนส่งนั้นอาจจะทำให้แร่แอนทราไซค์มีลักษณะเป็นผงละเอียดซึ่งใช้งานได้น้อยและยังสามารถทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมได้ ดังนั้นในงานวิจัยชิ้นนี้จึงมุ่งเน้นที่จะเพิ่มมูลค่าของผงแร่แอนทราไซค์ให้มีประโยชน์มากขึ้น

การบำบัดถ่านด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นส่วนใหญ่เป็นวิธีที่ใช้ในการทำความสะอาดถ่านและ การพัฒนาถ่านหินคุณภาพต่ำวิธีการทำความสะอาดถ่านนั้นมักจะใช้กำจัดสารจำพวก  $SO_x$  และแร่ที่เกิดขึ้นจาก ถ่านหินคุณภาพต่ำซึ่งวิธีนี้ประกอบไปด้วย การบำบัดถ่านด้วยไฮโดรเทอร์มอลกับหินปูนตามด้วยการล้างด้วยกรด ส่วนในกรณีของการพัฒนาถ่านหินคุณภาพต่ำ (low rank coal) ซึ่งเป็นการกำจัดน้ำ สารระเหยที่เกิดขึ้นและยับยั้งการกลับมาดูดซับใหม่ของน้ำจากถ่าน

เทคโนโลยีที่ใช้น้ำเหนือวิกฤต (Supercritical water) จัดว่าเป็นการบำบัดประเภทหนึ่งของวิธีไฮโดรเทอร์มอลซึ่งนำจุดเหนือวิกฤตของน้ำมาใช้ พบว่ามีประสิทธิภาพมากในการที่จะนำถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้วมาทำการคืนสภาพซึ่งนอกเหนือจากนั้น ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องยังพบว่าวิธีการนี้พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพมีค่าความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ในตอนต้นเนื่องจากการเปิดของรูที่อุดตันอยู่

จากเหตุผลต่างๆข้างต้นการบำบัดถ่านหินใช้แล้วด้วยไฮโดรเทอร์มอลหรือการบำบัดด้วยวิธี Supercritical water อาจจะเป็นการ pre-treatment ที่ดีสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากผงแร่แอนทราไซค์ที่เหลือทิ้ง



### วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์จากผงแร่แอนทราไซต์ที่แตกหักและไม่สามารถใช้งานเป็นเชื้อเพลิงได้
2. เพื่อศึกษาผลของการ pre-treatment แบบไฮโดรเทอร์มอล ต่อคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์

### ขอบเขตงานวิจัย

1. วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการศึกษาคือผงแอนทราไซต์ที่มีขนาดระหว่าง 0.60 – 0.710 มิลลิเมตร
2. การเตรียมถ่านกัมมันต์จากผงแอนทราไซต์โดยใช้กระบวนการทางกายภาพประกอบด้วย
  - การคาร์โบไนเซชันภายใต้แก๊สไนโตรเจนซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาอยู่ในช่วง 500 – 700 องศาเซลเซียส
  - กระตุ้นด้วยไอน้ำอุณหภูมิที่ใช้ศึกษาในช่วง 750 – 950 องศาเซลเซียส
3. ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จากผงแร่แอนทราไซต์โดยกระบวนการทางกายภาพซึ่งผ่านกระบวนการ pretreatment ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล
4. ความดันและอุณหภูมิที่สูงที่สุดของกระบวนการบำบัดด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
  - อยู่ในช่วงประมาณ 1305 psi และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
5. ศึกษาถึงผลกระทบจากการเติมและไม่เติมสารละลายโซเดียมและโพแทสเซียมระหว่างการบำบัดด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
6. ศึกษาถึงคุณสมบัติของตัวอย่าง ได้แก่ ผงถ่านแอนทราไซต์, ถ่านหิน และถ่านกัมมันต์ สิ่งที่ทำการศึกษา คือ พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและ การกระจายตัวของรูพรุน

### ประโยชน์ของงานที่ได้รับ

1. ลดปัญหาของผงแร่แอนทราไซต์ที่เหลือทิ้งเนื่องจากแตกหักในระหว่างการขนส่งจนไม่สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้
2. ถ่านกัมมันต์จากผงแร่แอนทราไซต์ที่เหลือทิ้งจะถูกนำมาใช้
3. สร้างความเข้าใจถึงผลของการบำบัดด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลต่อคุณลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์

## 2. วิธีการทดลอง

### 2.1 การเตรียมวัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้เป็นแร่แอนทราไซต์แบบผงที่เหลือทิ้งซึ่งได้มาจากบริษัท V.S. Coal Company Limited ที่มีลักษณะเป็นผงซึ่งมีขนาด 0.60 - 0.710 มิลลิเมตร นำแร่ผงแอนทราไซต์ไปวิเคราะห์หาค่าคุณลักษณะพื้นฐาน คือ proximate และ ultimate analysis ซึ่งแสดงได้ตามตารางข้างล่างนี้

ตารางที่ 2.1. การวิเคราะห์แร่แอนทราไซต์แบบผงโดยวิธี ultimate analysis

ส่วนประกอบ	% โดยน้ำหนัก
คาร์บอน	82.35
ไฮโดรเจน	2.13
ไนโตรเจน	1.59
ออกซิเจน	7.84

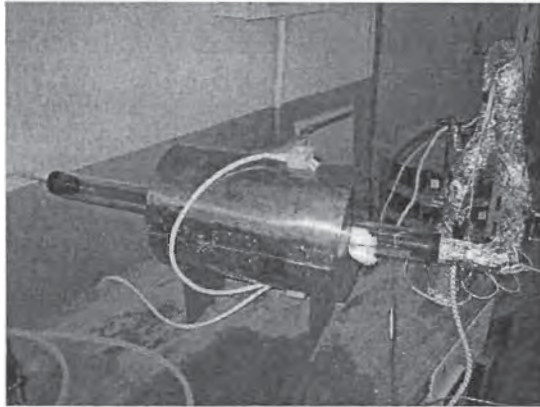
ตารางที่ 2.2 การวิเคราะห์แร่แอนทราไซต์แบบผงโดยวิธี proximate analysis

Proximate analysis	% โดยน้ำหนัก
คาร์บอน	80.2
ปริมาณความชื้น	0.8
ปริมาณสารระเหย	8.5
ความเป็นเถ้า	10.5

### 2.2. การเตรียมการกระตุ้นแร่แอนทราไซต์แบบผง

การกระตุ้นผงแอนทราไซต์เตรียมได้โดยนำผงแอนทราไซต์ไปกระตุ้นด้วยไอน้ำโดยไม่ผ่านกระบวนการคาร์โบไนเซชันเนื่องจากว่าแอนทราไซต์แบบผงนั้นมีปริมาณคาร์บอนที่จำกัด นำผงแอนทราไซต์ประมาณ 0.75 กรัม ใส่ในถ้วยเซรามิก และวางในท่อปฏิกรณ์ซึ่งทำจากควอทซ์ หลังจากนั้นให้ความร้อน โดยใช้แก๊สไนโตรเจนให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการซึ่งช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา คือ 750-950 องศาเซลเซียสและค่าอัตราการให้ความร้อน 20 องศา

เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้น้ำในการกระตุ้นจะนำมาจากหม้อให้ความร้อนซึ่งมีอัตราการให้ความร้อน 0.25 หรือ 0.5 กรัม ต่อนาทีและปล่อยแก๊สในโตรเจนเข้าท่อปฏิกรณ์ ด้วยอัตราเร็ว 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ดังนั้นเศษส่วนโมลของไอน้ำคือ 0.23 หรือ 0.46 ตามลำดับและเวลาในการกระตุ้นจะอยู่ในช่วง 30-70% ของการ burn-off ที่ใช้ในการกระตุ้นถ่านกัมมันต์แบบผง



รูปที่ 2.1 ท่อปฏิกรณ์แบบควอทซ์

### 2.3 ลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์

พื้นที่ผิว BET,  $S_{BET}$  มีปริมาณรูพรุนเมโซพอร์  $V_{meso}$ , ปริมาตรรูพรุนไมโครพอร์  $V_{micro}$  และ pore size distribution ของแต่ละตัวอย่างซึ่งสามารถหาได้จาก  $N_2$  adsorption-desorption isotherm โดยใช้อุณหภูมิที่ 77 องศาเคลวิน โดยเครื่องมือที่ใช้ในการดูดซับคือ (ASAP 2000 V3.03, Micromeritics Instrument corporation or AUTOSORB-1-C, Quantachrome Corporation, USA) ซึ่ง การกระจายตัวของรูพรุน (ช่วงรัศมีของรูพรุนอยู่ระหว่าง 1.0-20 นาโนเมตร) และค่า  $V_{meso}$  ประมาณ โดยใช้วิธีของ Dollimore-Heal ซึ่งในการศึกษาถึงการคายซับด้วย และวิธี t-plot ในการหา  $V_{micro}$

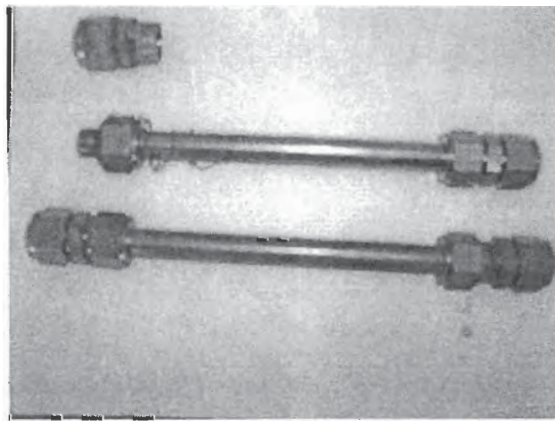
### 2.4 การบำบัดแอนทราไซต์ด้วยวิธี Supercritical Water

Supercritical water คือ การบำบัดที่ภาวะเหนือจุดวิกฤตของน้ำ ( 374.5 องศาเซลเซียส และ 220.2 บาร์) ผงแร่แอนทราไซต์ที่ใช้ประมาณ 1 กรัม และทำการคำนวณปริมาณน้ำที่ใส่ในท่อปฏิกรณ์ ที่ทำจากสแตนเลสสตีล ขนาด ¼ นิ้ว และให้ความร้อนด้วยเตาเผา โดยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิถึง 400 องศาเซลเซียส และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 15 นาทีถึง 2 ชั่วโมง เนื่องจากในสภาวะนี้น้ำที่เป็นของเหลวภายในท่อปฏิกรณ์จะ

กลายเป็นไอและทำให้ความดันภายในท่อปฏิกิริยาสูงถึง 360 บาร์ ซึ่งเงื่อนไขที่จะทำให้เป็นภาวะ Supercritical water ได้นั้น คือ อุณหภูมิต้องอยู่ที่ 374.5 องศาเซลเซียส และความดัน 220.2 บาร์ จากนั้นทั้งท่อปฏิกิริยาให้เย็น หลังจากนั้นสารตัวอย่างที่อยู่ในท่อปฏิกิริยาจะนำไปกรองและอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และนำไปชั่งน้ำหนักหลังผ่านการบำบัดส่วนการศึกษาอีกกรณีหนึ่งก็คือใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% โดยปริมาตร) แทนที่น้ำกลั่นจากนั้นสังเกตผลของ Supercritical water oxidation บนผงแอนทราไซค์

## 2.5 ถ่านกัมมันต์ที่ทำการบำบัดโดยใช้วิธี Supercritical water oxidation

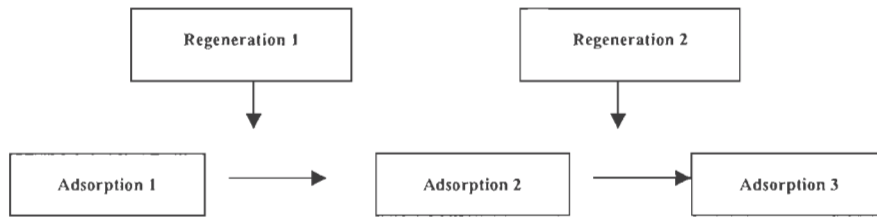
ในกรณีนี้ จะใช้ถ่านกัมมันต์แทนผงแอนทราไซค์เพื่อทำการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงลักษณะของรูพรุนหลังจากใช้วิธี Supercritical water ถ่านกัมมันต์ที่ใช้คือ CAL carbon , แอนทราไซค์ที่ผ่านการกระตุ้นแล้ว (activated antracited) ช่วง 60% burn-off และถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ช่วง 60% burn-off ซึ่งแต่ละชนิดใช้ประมาณ 1 กรัม ผสมกับน้ำหรือสารละลายโซเดียมเปอร์ครอิกไซด์ที่คำนวณได้ลงในท่อปฏิกิริยาสแตนเลสสตีลขนาด ¼ นิ้วแล้วให้ความร้อนจากเตาเผาซึ่งมีอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที จากสภาวะนี้ น้ำภายในท่อปฏิกิริยาจะระเหยและทำให้ความดันภายในท่อปฏิกิริยาสูงขึ้นถึง 360 บาร์ ซึ่งเงื่อนไขในการเกิดสภาวะ Supercritical water คือ 374.5 องศาเซลเซียส และความดัน 220.2 บาร์ จากนั้นจะปล่อยท่อปฏิกิริยาเย็นตัวลง สารตัวอย่างที่อยู่ในเครื่องปฏิกิริยาจะนำไปกรองและอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส และนำไปชั่งน้ำหนักหลังการบำบัด



รูปที่ 2.2 ท่อปฏิกิริยาแบบ สแตนเลสสตีล ที่ใช้สำหรับการบำบัดด้วยวิธี Supercritical water

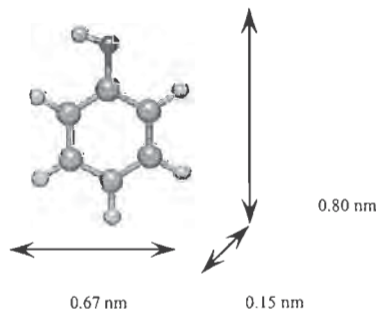
2.6 ลักษณะการดูดซับ- การคายซับในเฟสของของเหลว

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับ 3 รอบด้วยกัน

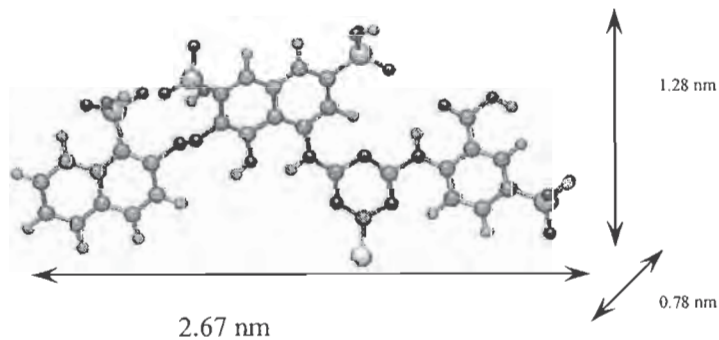


แอนทราไซต์ที่ผ่านการกระตุ้น (activated antracited) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสและความเข้มข้นของไอน้ำ 0.005 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ใช้เป็นตัวดูดซับในเฟสของของเหลวในการศึกษาถึงลักษณะการดูดซับ- การคายซับ ตัวถูกดูดซับที่ใช้ในการศึกษา คือ ฟีนอล (Fisher Scientific Ltd., UK) และ reactive dye คือ Red 31 (Asia Dyestuff Industries, Thailand) ซึ่ง 2 ชนิดนี้มีลักษณะ โครงสร้างและขนาดโมเลกุลที่ต่างกัน

ซึ่งขนาด โครงสร้างและขนาด โมเลกุลใช้โปรแกรม WINMOPAC ซึ่งแสดงได้ตามรูป



a) Phenol [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH] (MW: 94)



b) Red 31 [C<sub>30</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>15</sub>Na<sub>5</sub>Cl] (MW: 864)

รูปที่ 2.3 ขนาด โมเลกุลและ โครงสร้างของตัวถูกดูดซับ

นำถ่านกัมมันต์จำนวน 0.5 - 2.0 กรัมไปดูดซับกับสารละลายที่เตรียมไว้ซึ่งมีหลายความเข้มข้น หลังจากนั้นทิ้งไว้ในเครื่องเขย่า สำหรับฟีนอลทิ้งไว้ 10 วัน และ Red 31 ทิ้งไว้ 15 วัน จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ไปกรองและวัดความเข้มข้นของสารที่เหลือในสารละลายโดยใช้เครื่อง UV- visible (UV-6405, Jenway, England) สำหรับ ฟีนอลวัดที่ความยาวคลื่น 270 นาโนเมตร และ Red31 วัดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร ปริมาณสารที่ดูดซับบนถ่านกัมมันต์สามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นที่เหลือ ซึ่งจากข้อมูลตรงนี้สามารถหาไอโซเทอมของการดูดซับ( adsorption isotherm) ได้ ส่วนการหาไอโซเทอมของการคายซับ( desorption isotherm) นั้นหาได้จาก นำถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วยสารอินทรีย์ที่กรองได้จากการดูดซับข้างต้นนำไปใส่ในน้ำกลั่นและตั้งทิ้งไว้ที่เวลาเดียวกับขั้นตอนการดูดซับ ซึ่ง ไอโซเทอมของการคายซับ( desorption isotherm) สามารถคำนวณได้จากปริมาณสารที่ดูดซับบนถ่านกัมมันต์และความเข้มข้นที่เหลือที่จากสารละลาย

## 2.7 การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้วโดยวิธี Supercritical water

การหาค่าความสามารถในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพด้วยวิธี Supercritical water นั้นหาได้จาก นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับแล้วผสมกับน้ำที่คำนวณได้ประมาณ 3.71 มิลลิลิตร เติมลงในท่อปฏิกรณ์ หลังจากนั้นให้ความร้อน โดยอัตราการให้ความร้อนอยู่ที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ให้ความร้อนจนถึง 400 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งความดันภายในท่อปฏิกรณ์นั้นจะมีค่าเท่ากับ 250 บาร์ หลังจากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็น กรองถ่านกัมมันต์ แล้วนำไปอบแห้งโดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพแล้วจะนำไปดูดซับใหม่อีกครั้ง

### 3. ผลการทดลอง และการอภิปรายผล

การศึกษาถึงการเตรียมและคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์จากผงแอนทราไซต์โดยกระบวนการโดยใช้ Supercritical water, ถ่านแอนทราไซต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จากผงถ่านแอนทราไซต์โดยไม่มีขั้นตอนของการคาร์โบไนเซชันซึ่งจะใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นกับการบำบัดด้วยวิธี Supercritical water

ในงานวิจัยชิ้นนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วนด้วยกัน คือ

1. ศึกษาถึงเงื่อนไขจากการเตรียมตัวอย่างซึ่งมีผลต่อโครงสร้างรูพรุนของแอนทราไซต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำใน ส่วนของ 3.1 และ 3.2

2. ศึกษาถึงการเตรียมถ่านกัมมันต์โดยใช้วิธีการบำบัดด้วย Supercritical water แต่ละชนิดโดยตรงจากผงแอนทราไซต์หรือผงแอนทราไซต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำ ในส่วน 3.3 และศึกษาถึงผลกระทบของการบำบัดด้วย Supercritical water บนรูพรุนของถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดในส่วนที่ 3.4

3. ศึกษาถึงการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่เสื่อมสภาพโดยใช้วิธี Supercritical water reaction ซึ่งกระบวนการที่ใช้ เป็นแบบกะ

ในการบำบัดด้วยไฮโดรเทอร์มอลของถ่านหินคุณภาพต่ำ ( low rank coal ) อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ไอน้ำ เพิ่มขึ้นซึ่งสถานะที่เกิดขึ้นจะช่วยกำจัดสารระเหยและทาร์

ในงานวิจัยชิ้นนี้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จะมีลักษณะการบำบัดเหมือนกับ ไฮโดรเทอร์มอลแต่ภายใต้เงื่อนไข Supercritical water จะมีประสิทธิภาพในการเพิ่มคุณลักษณะรูพรุนของผงถ่านแอนทราไซต์

นอกจากนั้นยังพบว่ายังไม่มียานวิจัยชิ้นไหนที่เตรียมถ่านกัมมันต์โดยการบำบัดด้วย Supercritical water การทดลองในกะแรกนั้นพยายามที่จะเตรียมถ่านกัมมันต์จากผงถ่านแอนทราไซต์โดยการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นหรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวกลาง ผลการทดลองสรุปไว้ในส่วน 3.3 รวมถึงความ พยายามที่จะพัฒนาคุณลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำ ( แอนทราไซต์, ถ่านกัมมันต์ทางการค้า และ ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์) โดยใช้การบำบัดด้วยวิธี Supercritical water ซึ่งแสดงในส่วนที่ 3.4 ท้ายที่สุดพยายามที่จะ ศึกษาถึงลักษณะการดูดซับของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นและเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า (Cal carbon, Calgon, U.S.A.) และศึกษาถึงประสิทธิภาพของการคืนสภาพถ่านกัมมันต์โดยใช้ปฏิกิริยา Supercritical water แบบกะ ผลการทดลองสรุปไว้ในส่วนที่ 3.5

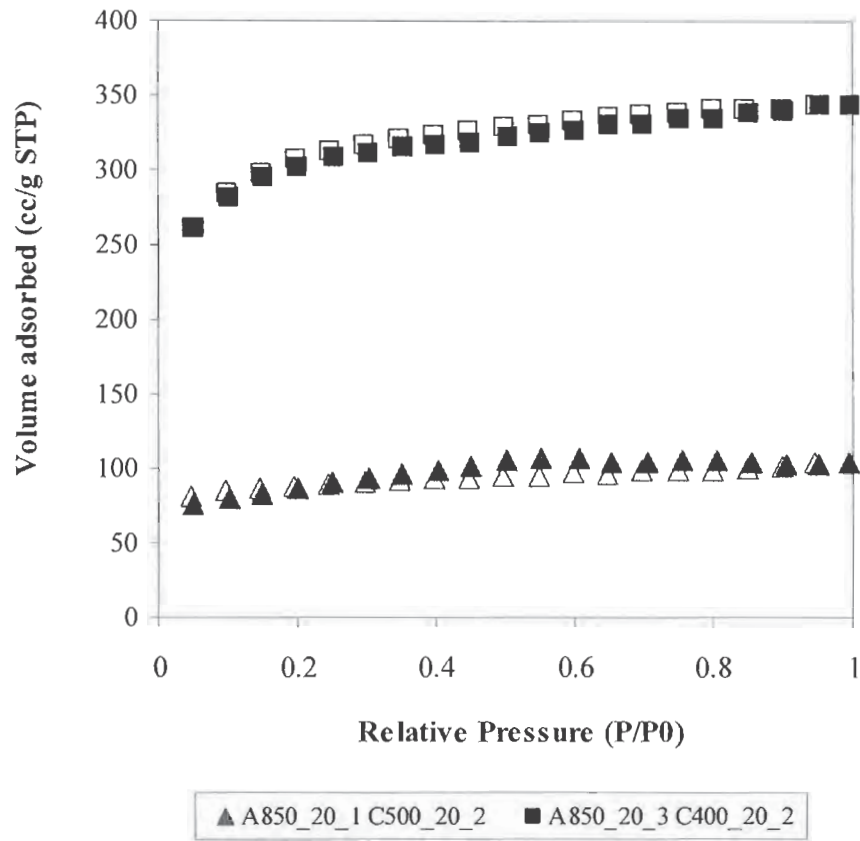
### 3.1 คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากผงถ่านแอนทราไซต์ และแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น

ในส่วนนี้จะศึกษาถึงคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากผงแอนทราไซต์ (anthracite powder) และแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) มีวิธีเตรียมเหมือนกับการทำถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยไอน้ำแต่จะต่างตรงที่ไม่มีการคาร์บอนไนเซชัน

ตารางที่ 3.1.1 คุณสมบัติรูพรุนของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ และถ่านที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ โดยมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที

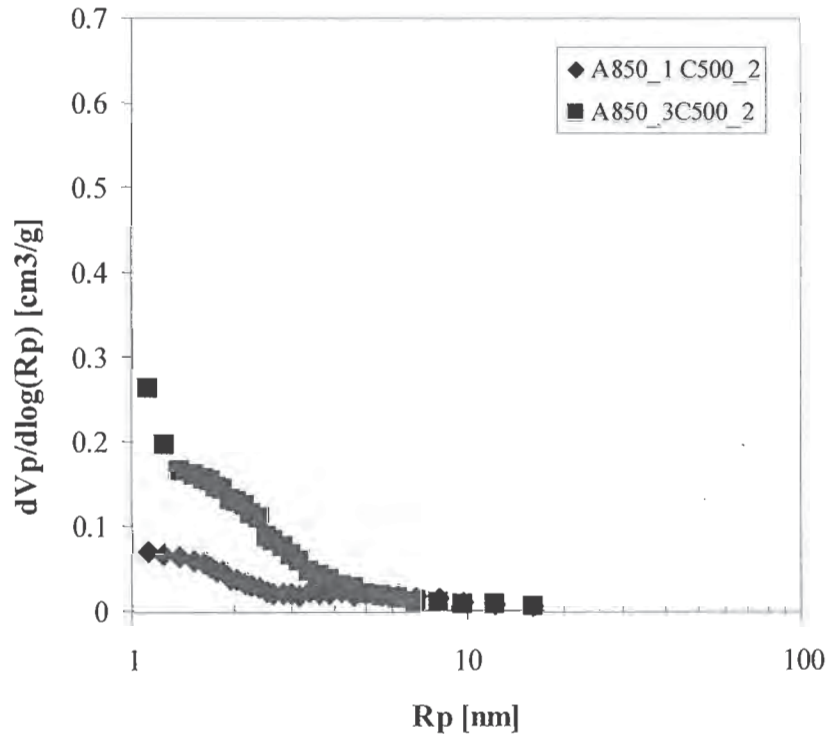
Sample	Burn-off (%)	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
A850_1C500_2	35.88	0.037	0.124	262.00
A850_3C500_2	55.82	0.081	0.434	686.00
A850_1	32.00	0.011	0.184	325.00
A850_2.30	52.01	0.040	0.302	719.72



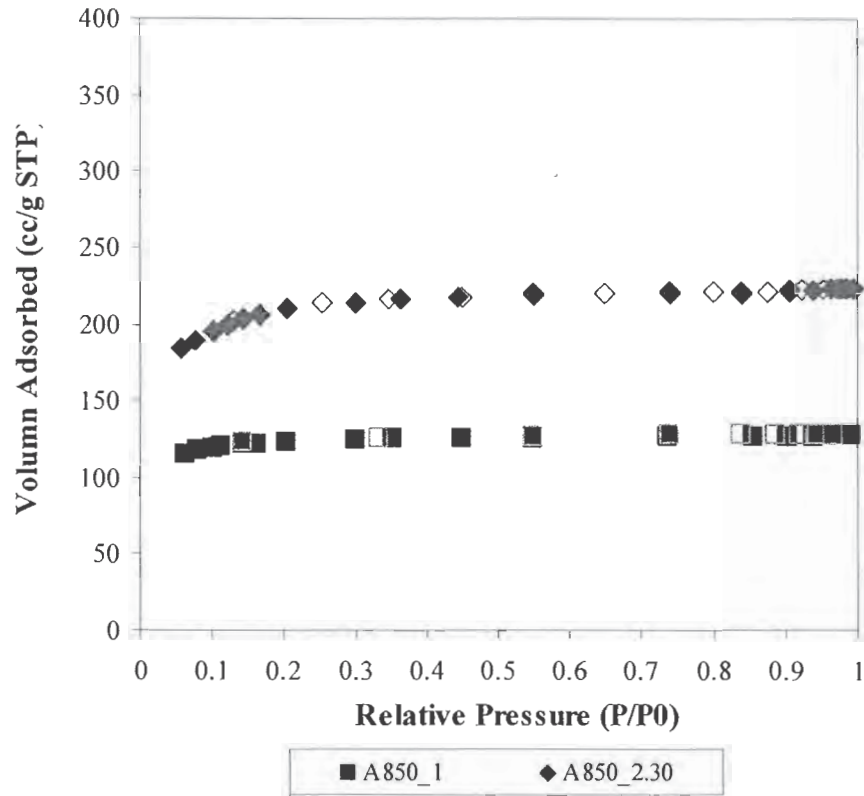


รูปที่ 3.1.1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากถ่านไม้ และ ผงแอนทราไซต์ที่ผ่านการคาร์โบไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที

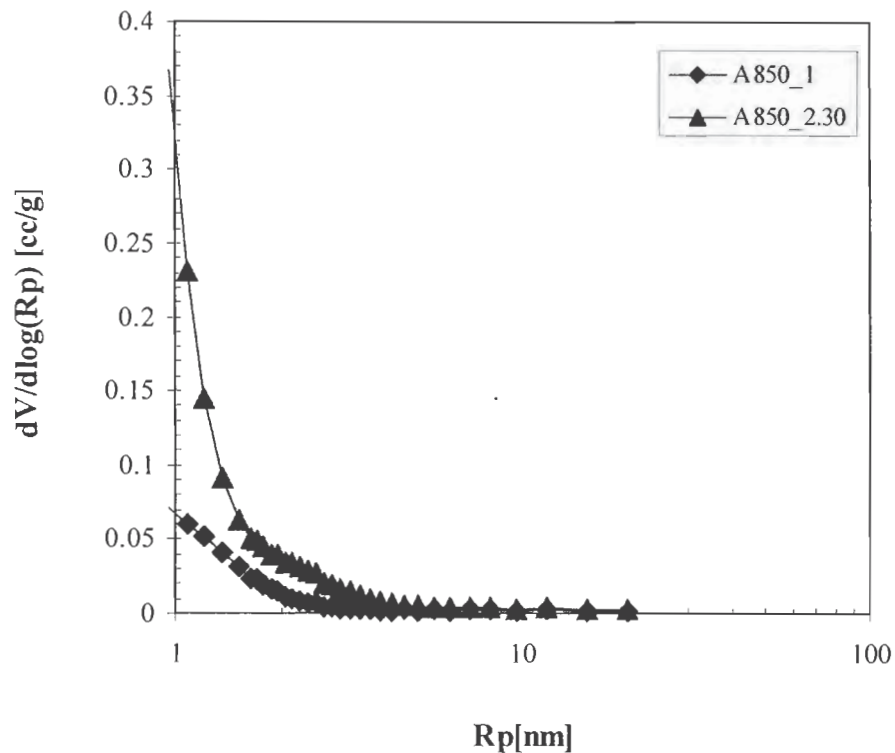
สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



รูปที่ 3.1.2 Pore size distribution ของ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากถ่านไม้และจากผงแอนทราไซต์ ที่ผ่านการคาร์โบไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที



รูปที่ 3.1.3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่ สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์โดยมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที  
 สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



รูปที่ 3.1.4 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที

จากรูปที่ 3.1.1 และ 3.1.3 แสดงถึง  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ซึ่งทำการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสซึ่งมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสจากถ่านไม้และจากผงถ่านแอนทราไซต์ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ จากเส้นกราฟ ไอโซเทอมและ ค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนจะพบว่าการพัฒนาของไมโครพอร์ และเมโซพอร์ระหว่างการกระตุ้นจะเห็นได้อย่างชัดเจน

จากเส้นไอโซเทอมทั้งหมด ไม่มี hysteresis loop และเป็นแบบไอโซเทอมชนิดที่ 1 และมีรูพรุนขนาดเล็ก (microporosity) รูปร่างของเส้น ไอโซเทอม ทั้งแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) และถ่านกัมมันต์มีลักษณะเหมือนกันดังนั้นในการคาร์บอนไนเซชันของผงแอนทราไซต์จึงไม่มีบทบาทสำคัญที่ส่งผลต่อคุณลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ปริมาณสารระเหยที่อยู่ในวัตถุดิบของผงแอนทราไซต์คือ 8.5% โดยน้ำหนักซึ่งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับวัตถุดิบชนิดอื่นๆเช่น พวกยางรถยนต์ ฯลฯ จากเหตุผลทั้ง 2 ข้อนั้น สามารถที่จะกระตุ้นผงแอนทราไซต์ให้มีลักษณะเป็นถ่านกัมมันต์โดยไม่มีขั้นตอนของการคาร์บอนเซชันและให้ชื่อถ่านกัมมันต์ชนิดนี้ว่า “activated anthracite”

### 3.2 คุณสมบัติรูพรุนของการเตรียมแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นจากผงแอนทราไซต์

จากตาราง 3.2.1 คือ% การ burn-off ระหว่างการกระตุ้นซึ่งจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการกระตุ้นเพิ่มขึ้นรวมถึงค่า  $V_{\text{micro}}$ ,  $V_{\text{meso}}$  และ  $S_{\text{BET}}$  อย่างไรก็ตามแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงยังเห็นได้ไม่ชัดในพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิที่กระตุ้นซึ่งมีบทบาทสำคัญในการกระตุ้น

**ตารางที่ 3.2.1** คุณสมบัติรูพรุนของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) จากผงแอนทราไซต์และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที

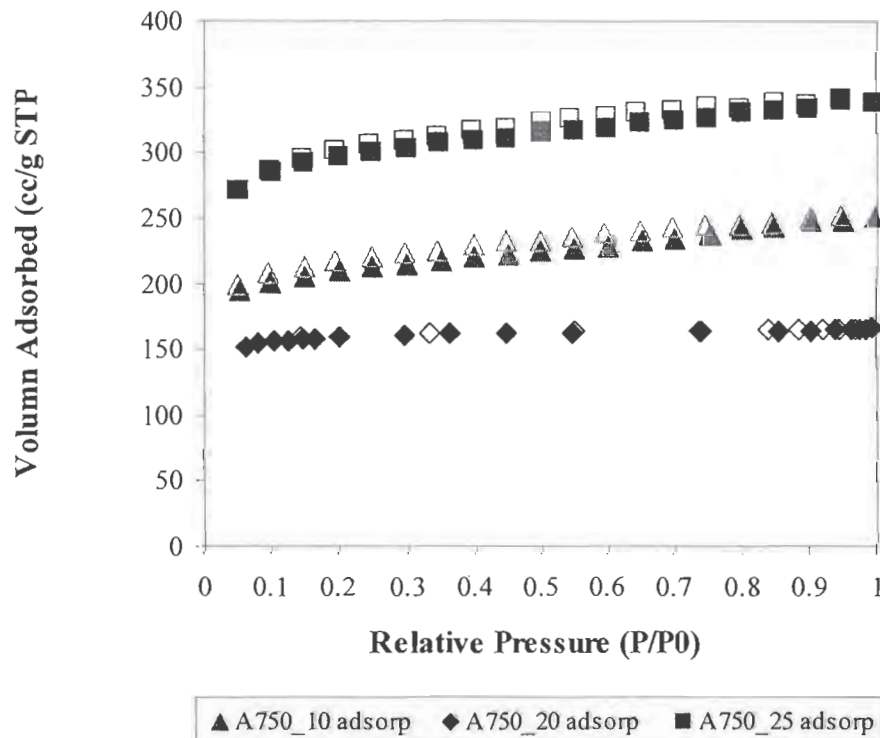
Sample	Burn-off (%)	$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
A750_15	34.39	0.074	0.311	645.12
A750_20	52.76	0.071	0.238	536.202
A750_25	62.30	0.101	0.439	965.28
A850_1	32.00	0.011	0.184	413.72
A850_2	40.74	0.025	0.277	632.70
A850_2.30	52.01	0.040	0.302	719.72
A850_4	70.03	0.072	0.406	1038.09
A950_0.15	35.47	0.068	0.179	405.53
A950_0.30	50.99	0.131	0.346	817.75
A950_0.45	66.53	0.823	0.589	1666.64

จากรูปที่ 3.2.1 และ 3.2.3 แสดงถึง  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ซึ่งทำการกระตุ้นด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที จากเส้นกราฟ ไอโซเทอม และค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนจะพบว่ามีการพัฒนาของไมโครพอร์และเมโซพอร์ ระหว่างการกระตุ้นจะเห็นได้อย่างชัดเจน

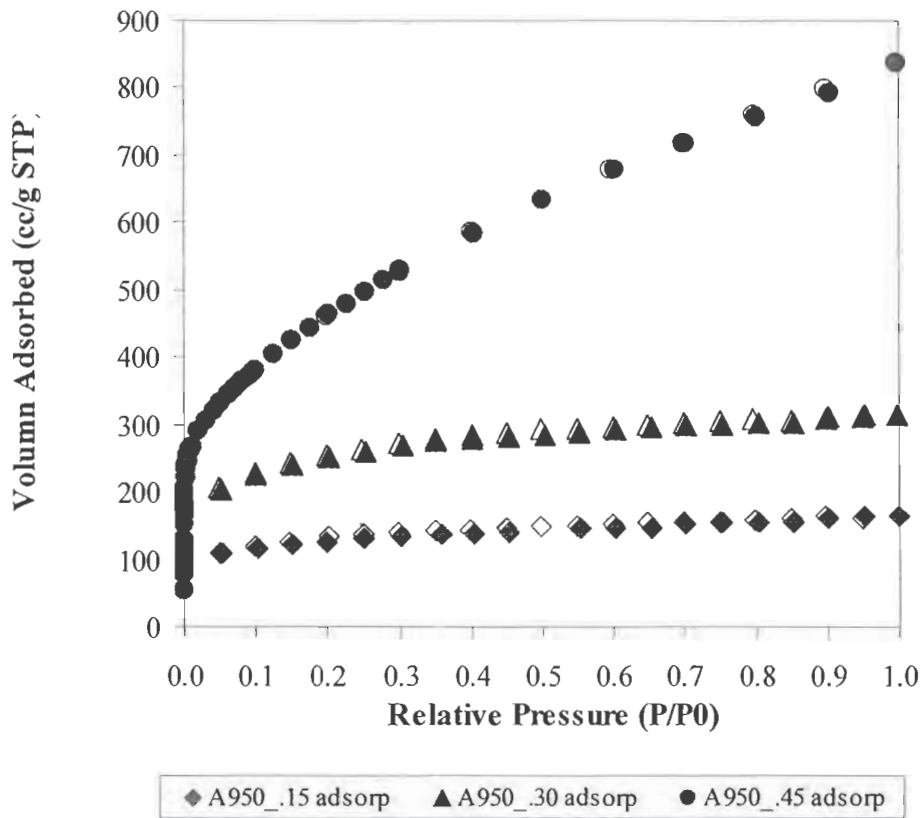
จากเส้น ไอโซเทอมค่าการกระจายตัวของรูพรุน (pore size distribution) ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) จากผงแอนทราไซต์แสดงในรูปที่ 3.2.4 - 3.2.6

จากรูปที่ 3.2.1-3.2.3 แสดงเส้นไอโซเทอมทั้งหมด ไม่มี hysteresis loop และเป็น ไอโซเทอม ชนิดที่ 1 และมีรูพรุนขนาดเล็ก (microporosity) รูปร่างของเส้นไอโซเทอมมีลักษณะคล้ายกันซึ่งสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้น ไม่มีผลกระทบต่อชนิดรูพรุนแต่แสดงถึงบทบาทที่สำคัญในอัตราในการกระตุ้น

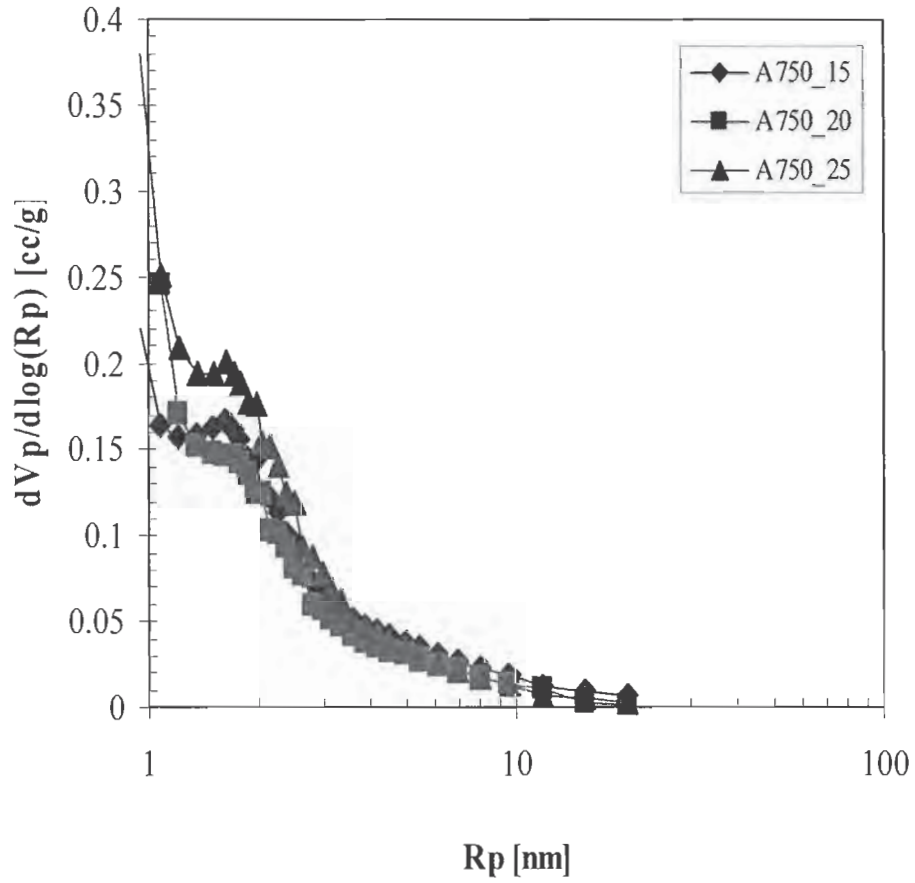
จากตาราง 3.2.1 แสดงถึงลักษณะรูพรุนของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) สามารถคำนวณได้จากเส้น ไอโซเทอม นี้ ถ่านแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) มี  $V_{\text{micro}}$ ,  $V_{\text{meso}}$  มีค่าเพิ่มขึ้น 0.346 และ 0.131 ตามลำดับและค่า  $S_{\text{BET}}$  เพิ่มขึ้นถึง 1666.64 ตารางเมตรต่อกรัม แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) มีค่า  $V_{\text{micro}}$ ,  $V_{\text{meso}}$  และ  $S_{\text{BET}}$  สูงกว่านั้นเนื่องจากอาจต้องใช้ % ในการ burn-off สูงกว่าหรือใช้เวลาในการกระตุ้นนานกว่า พบว่ามีลักษณะคล้ายกับงานวิจัยของ (Hsisheng Teng et al, 1996) ที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากบิทูมินัสโดยใช้การกระตุ้นโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 3.2.1  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่ สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที  
สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

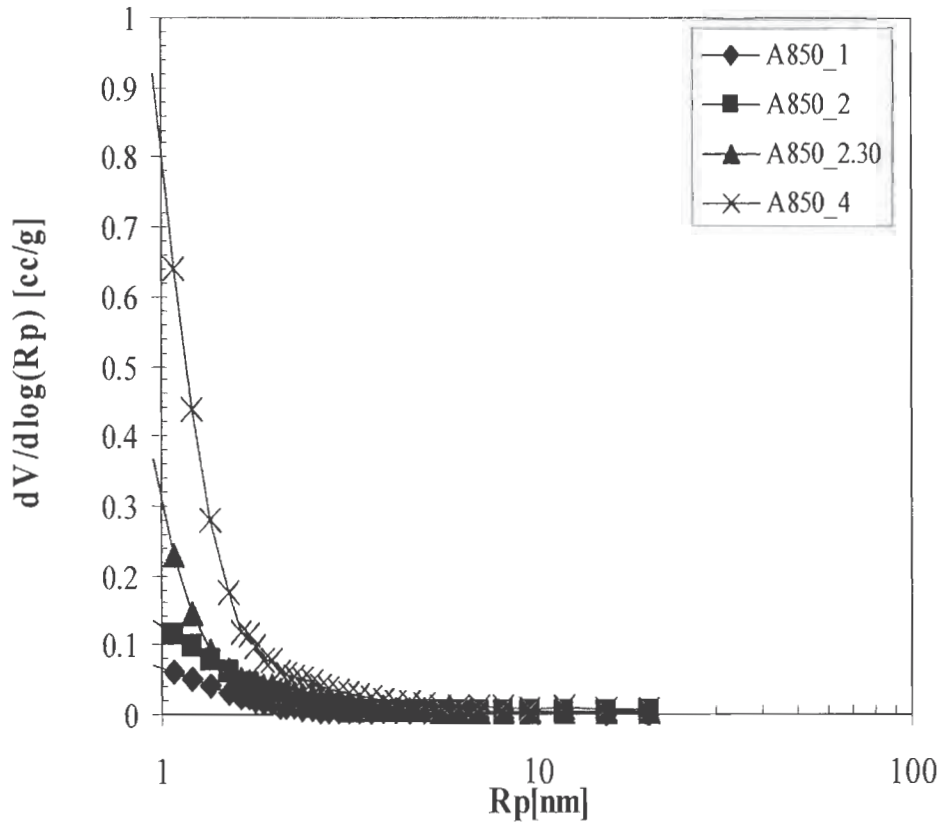


รูปที่ 3.2.3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่ สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

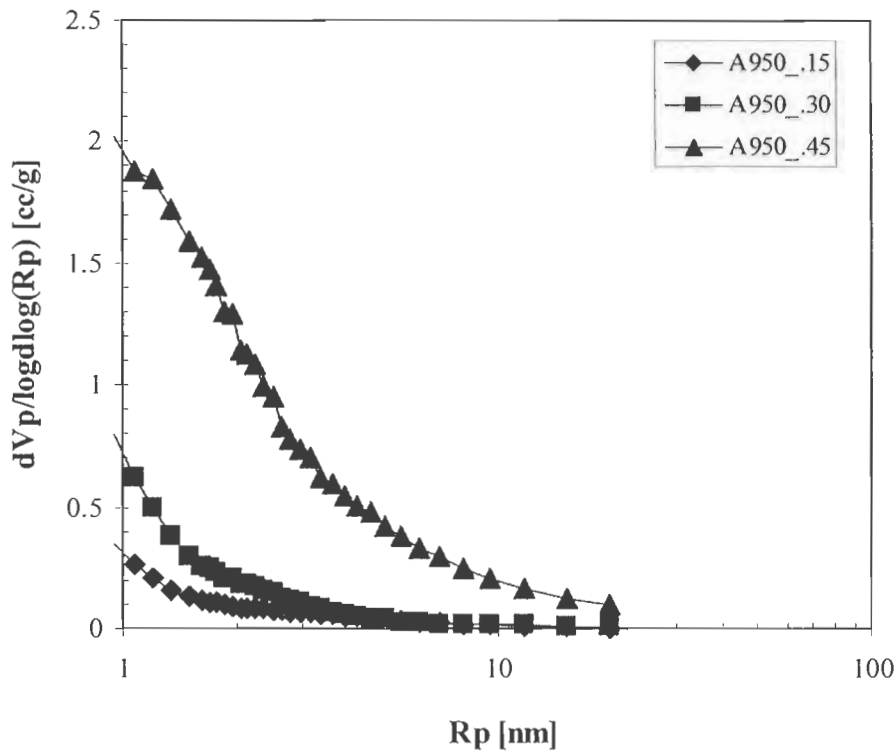


รูปที่ 3.2.4 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที





รูปที่ 3.2.5 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที



รูปที่ 3.2.6 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที นอกจากนั้นจากรูป 3.2.1-3.2.3 รูปร่างของเส้นไอโซเทอม ในช่วง  $p/p_0 = 0.1-1$  จะมีลักษณะเลื่อนเล็กน้อย เมื่อใช้เวลาในการกระตุ้นเพิ่มขึ้น โดยใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นเดียวกัน นั่นคือมีลักษณะของ  $V_{meso}$  มากขึ้น ค่า  $V_{meso}$  แสดงในตารางที่ 3.1.1 และ pore size distribution ในรูปที่ 3.2.4-3.2.6 เห็นอย่างชัดเจนในอุณหภูมิที่ใช้กระตุ้นที่ 950 องศาเซลเซียส พบว่าได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Konvacik et al. 1995) ที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากบิทูมินัสโดยใช้การกระตุ้นโดยใช้ไอน้ำ เนื่องจากแรงต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการกระตุ้นเพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้รูพรุนกว้างขึ้นซึ่งจะเป็นกลไกที่สำคัญที่อุณหภูมิสูงขณะที่ความลึกของรูพรุนชอบเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ต่อไป ศึกษาถึงผลกระทบของอัตราการไหลของไอน้ำในขั้นตอนการกระตุ้นคุณลักษณะรูพรุนของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) จากผงแอนทราไซต์ที่เตรียมที่สภาวะ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที แสดงในตารางที่ 3.1.2

จากรูปที่ 3.2.7-3.2.9 แสดงถึง  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยไอน้ำ (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที ตามลำดับจากเส้นกราฟ ไอโซเทอมและ ค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนจะพบว่ามีการพัฒนาของไมโครพอร์และเมโซพอร์ระหว่างการกระตุ้นจะเห็นได้อย่างชัดเจน

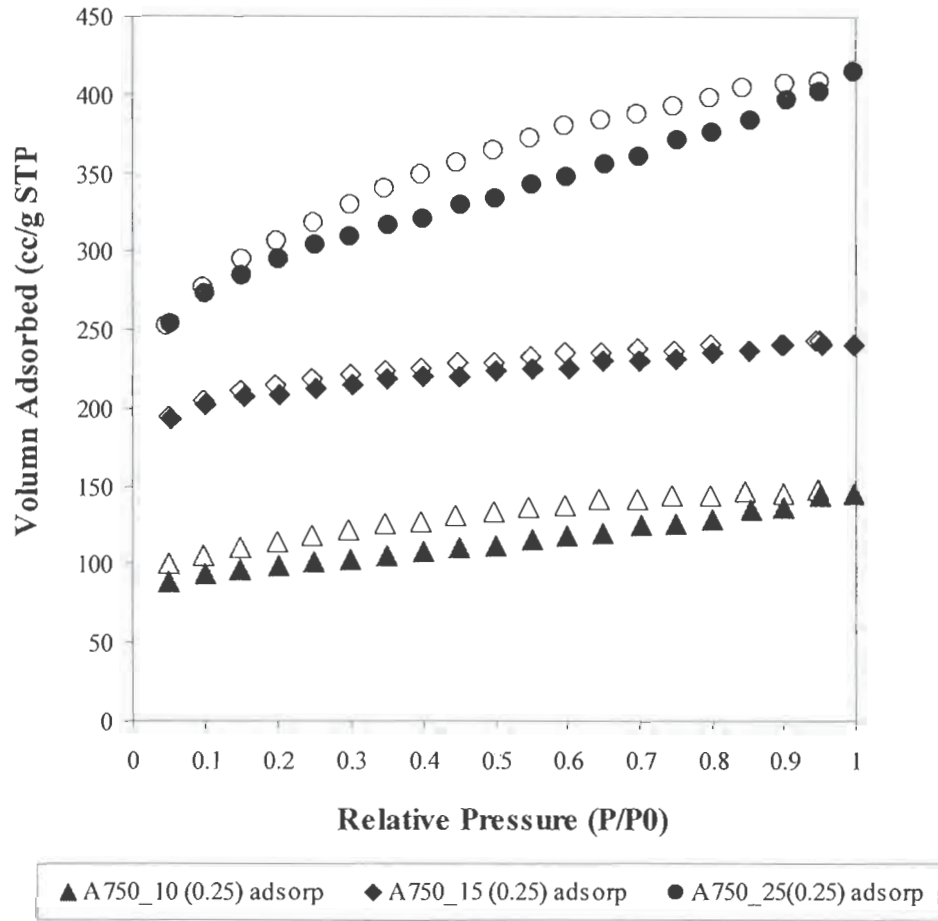
จากไอโซเทอมค่า pore size distribution สามารถหาได้จากแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) จากผงแอนทราไซต์ ในรูปที่ 3.2.10 - 3.2.12

จากรูปที่ 3.2.1-3.2.3 เส้นแสดงไอโซเทอม ทั้งหมด ไม่มี hysteresis loop และเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 1 และมีรูพรุนขนาดเล็ก(microporosity) พบว่าอัตราการไหลของไอน้ำยังมีผลกระทบที่เห็นได้ไม่ชัดเจนต่อลักษณะรูพรุนของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น อย่างไรก็ตามแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) ด้วยไอน้ำที่ 0.5 กรัมต่อนาทีจะสังเกตเห็นรูพรุนที่กว้างขึ้นได้ง่ายกว่า สรุปได้ว่า pore diffusion resistance จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการไหลของไอน้ำมีค่าต่ำลงหรือที่อุณหภูมิการกระตุ้นเดียวกัน pore diffusion resistance จะมีค่าสูงเมื่ออัตราการกระตุ้นต่ำซึ่งส่งผลไปถึงค่า  $V_{meso}$  ของ activated anthracite ที่เตรียมขึ้น

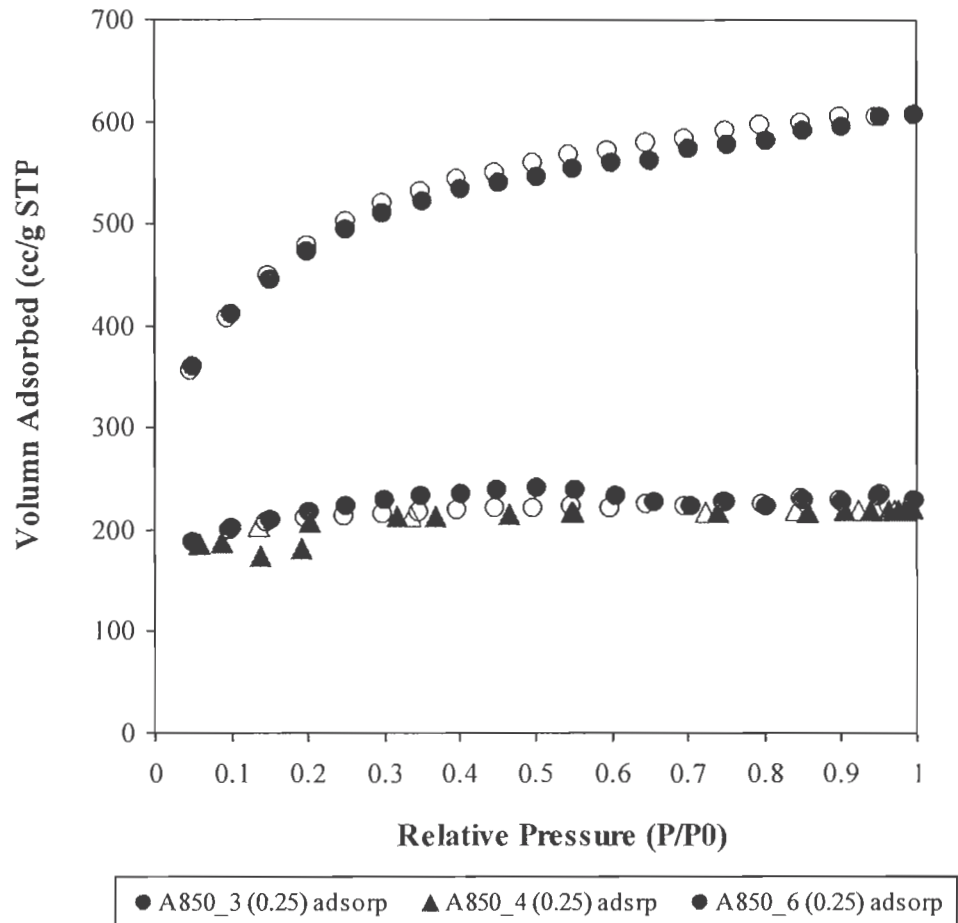
ตารางที่ 3.2.2 คุณลักษณะของรูพรุนจากแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) คำนวณได้จากเส้นไอโซเทอม แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) มีค่า  $V_{micro}$ ,  $V_{meso}$  คือ 0.635 และ 0.287 ตามลำดับ และ  $S_{BET}$  เพิ่มขึ้นถึง 1589.75 ตารางเมตรต่อกรัม ทำได้โดย การเพิ่ม % burn-off สูงขึ้นหรือใช้เวลาในการกระตุ้นนานกว่าหรือใช้อัตราการไหลของไอน้ำ 0.5 กรัมต่อนาที

ตารางที่ 3.2.2 คุณสมบัติรูพรุนของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) จากผงแอนทราไซต์และ ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมที่สภาวะ 750, 850 และ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที

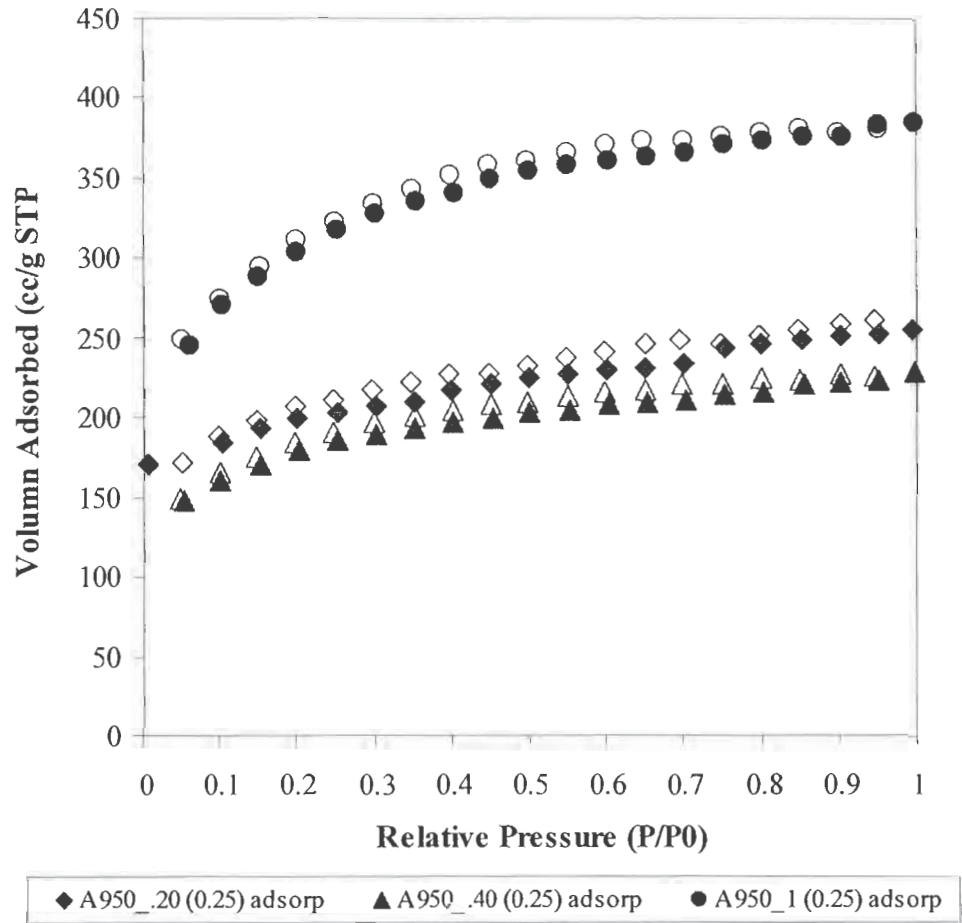
Sample	Burn-off (%)	Vmeso (cm <sup>3</sup> /g)	Vmicro (cm <sup>3</sup> /g)	SBET (m <sup>2</sup> /g)
A750_10 (0.25)	30.12	0.078	0.145	312.58
A750_15 (0.25)	52.77	0.062	0.312	644.65
A750_25 (0.25)	60.01	0.240	0.422	941.39
A850_3 (0.25)	37.81	0.047	0.311	694.72
A850_4 (0.25)	44.46	0.027	0.289	655.13
A850_6 (0.25)	72.41	0.287	0.635	1589.75
A950_0.20(0.25)	30.126	0.119	0.284	628.90
A950_0.40(0.25)	52.49	0.119	0.247	578.58
A950_1 (0.250)	60.40	0.169	0.418	1001.76



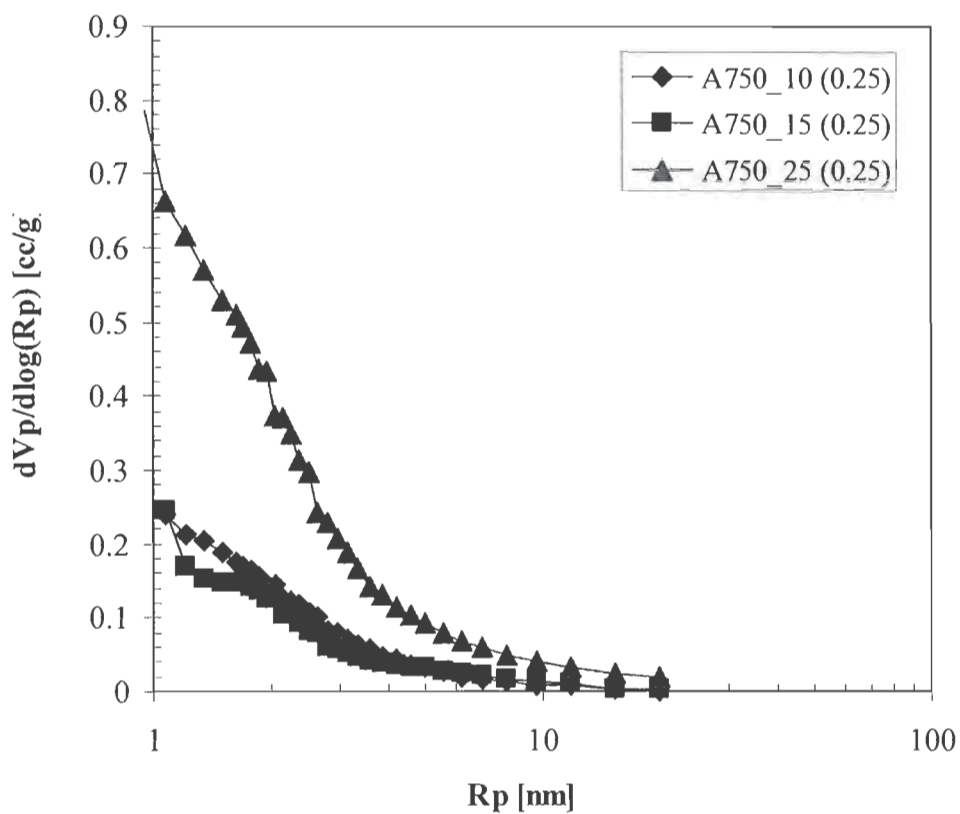
รูปที่ 3.2.7 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่ สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



รูปที่ 3.2.8 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่ สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

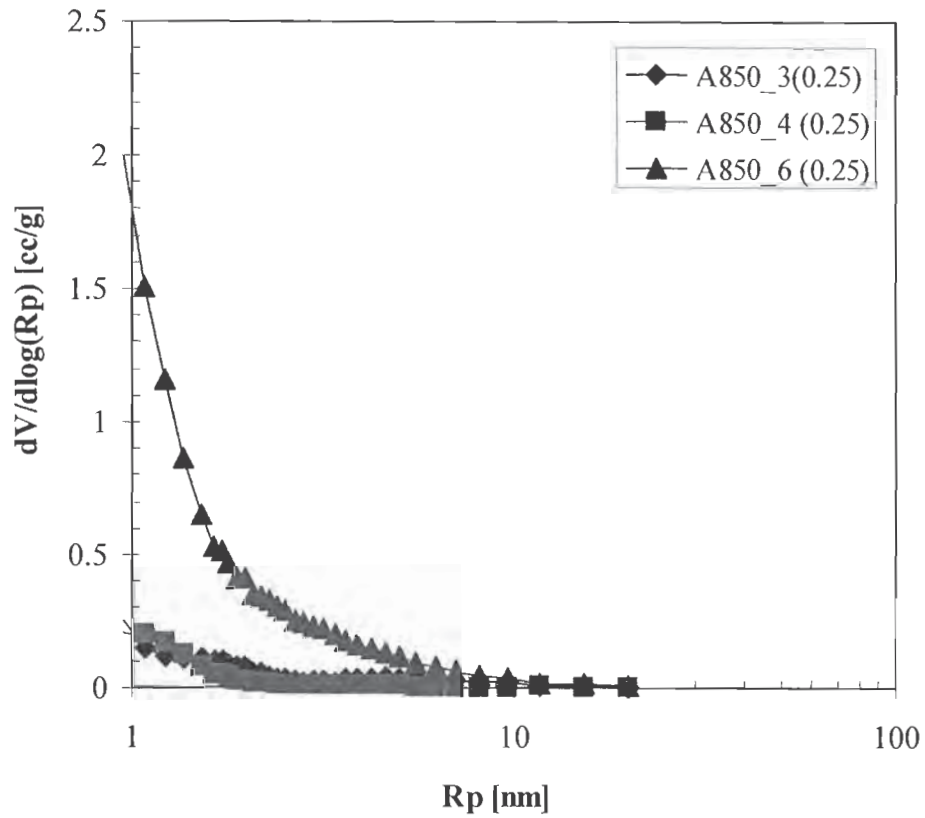


รูปที่ 3.2.9  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของ แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่ สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการไหลของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

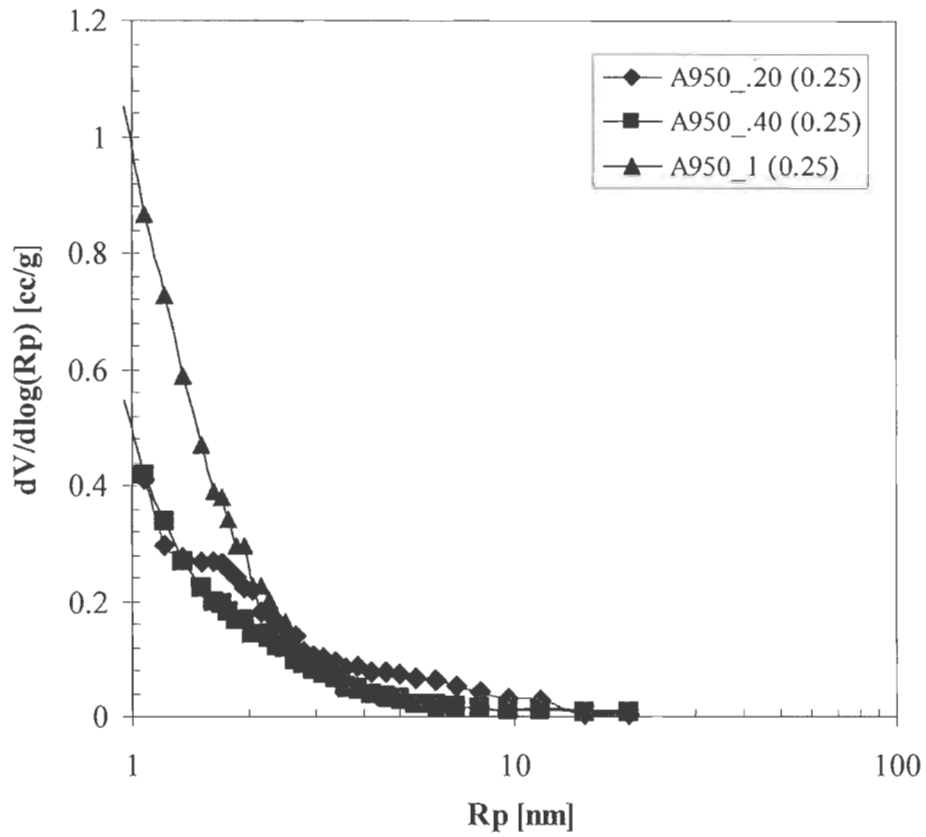


รูปที่ 3.2.10 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 750 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที





รูปที่ 3.2.11 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 850 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราการความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที



รูปที่ 3.2.12 Pore size distribution ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ที่เตรียมที่สภาวะ 950 องศาเซลเซียสจากผงแอนทราไซต์ ซึ่งมีอัตราความเร็วของไอน้ำ 0.25 กรัมต่อนาที

### 3.3 คุณสมบัติของ activated anthracite หลังจากผ่านการบำบัด ด้วย Supercritical water

ในหัวข้อนี้ใช้ผงแอนทราไซต์เป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการบำบัดด้วยวิธี Supercritical water ซึ่งหาความเป็นไปได้ที่จะนำผงแอนทราไซต์มาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ และเพื่อที่จะศึกษาถึงผลกระทบของการบำบัดที่มีต่อคุณลักษณะของรูพรุนของผงแอนทราไซต์

#### 1. ผลกระทบของเวลาที่ใช้ในการบำบัด

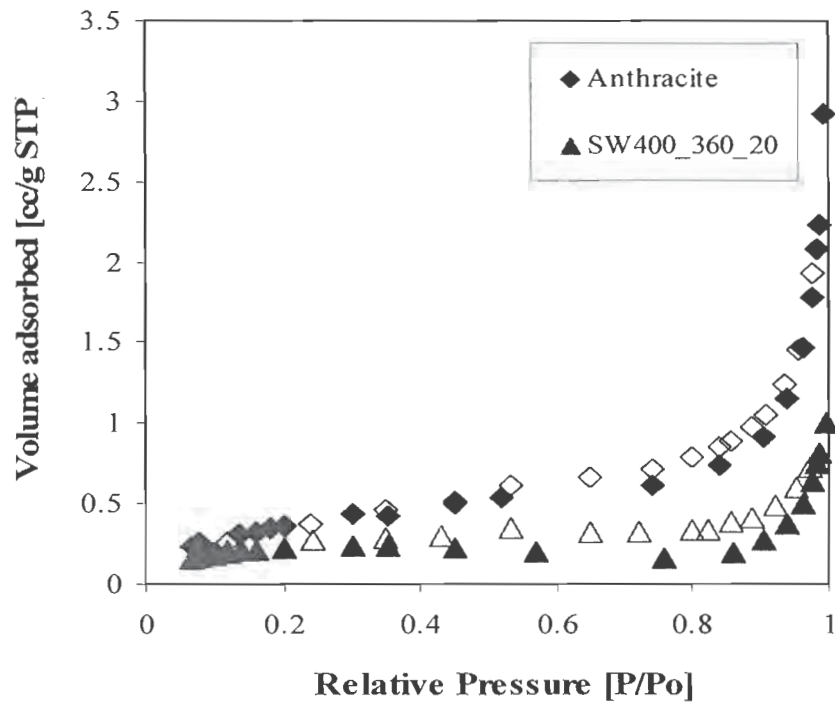
น้ำหนักของตัวอย่างที่เหลืออยู่หรือ yield ที่ได้คือ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักที่เหลืออยู่และน้ำหนักที่ใส่เข้าไปจากการบำบัด สามารถหาได้จากเวลาที่ใช้ในการบำบัดที่ต่างกัน ซึ่งเงื่อนไขในการบำบัดของ Supercritical water คือ ที่อุณหภูมิ 374.5 องศาเซลเซียส และความดัน 220 บาร์ ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 360 บาร์และเวลาที่ใช้ในการบำบัดต่างกัน

ตารางที่ 3.3.1 yield ของผงแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้เวลาต่างกัน

เวลาที่ใช้ในการบำบัด	yield จากการบำบัด (%)
5 นาที	96.76
15 นาที	95.82
2 ชั่วโมง	94.92
3 ชั่วโมง.	96.45
20 ชั่วโมง	96.64

จากตารางที่ 3.3.1 การศึกษาพบว่า yield ของผงแอนทราไซต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water ที่เวลาต่าง ๆ กันจะให้ yield ที่ได้อยู่ราวๆ 95 % ซึ่งสรุปได้ว่า เวลาที่ใช้ในการบำบัด ไม่มีผลต่อลักษณะรูพรุนของผงแอนทราไซต์

จากรูปที่ 3.3.1 แสดง  $N_2$  adsorption-desorption ของผงถ่านแอนทราไซต์และตัวอย่างที่เตรียม ที่สภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและความดัน 360 บาร์ และเวลาที่ใช้ 20 ชั่วโมง เส้นไอโซเทอม เป็นชนิดที่ III ซึ่งมีแรงกระทำอย่างอ่อนๆ ระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับและเวลาในการบำบัดไม่มีผลกระทบต่อลักษณะรูพรุนของผงแอนทราไซต์และตัวอย่างเนื่องจากว่าปฏิกิริยา Supercritical water เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว



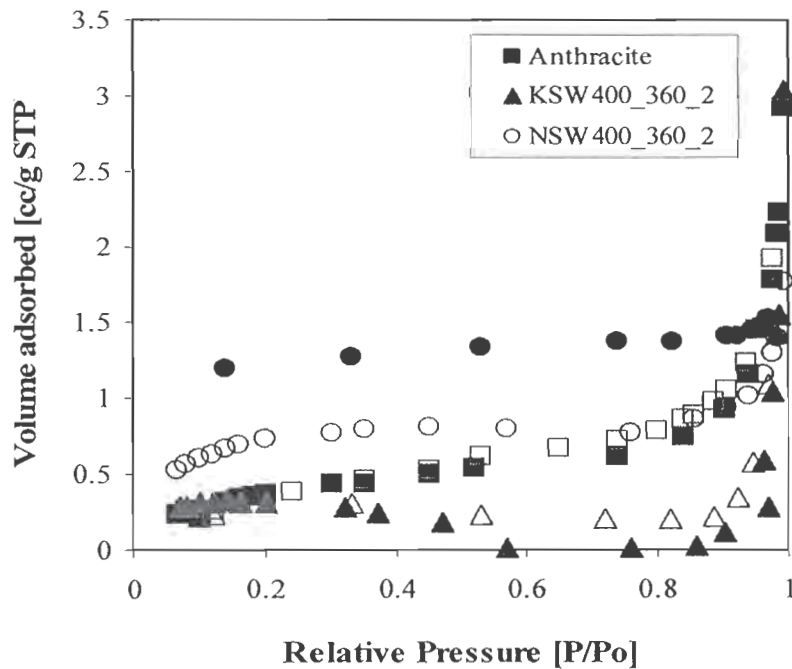
รูปที่ 3.3.1  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของ ผงแอนทราไซต์และแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

### 3.3.2 การ Pre-treatment ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ผงถ่านแอนทราไซต์จะถูกทำให้อิ่มตัวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนจะนำการบำบัดด้วย Supercritical water สมมุติฐานในส่วนนี้ก็คือใช้สารประกอบโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ผันระกับสารประกอบคาร์บอน เพื่อที่จะเพิ่มความสามารถในการละลายและพลังในการสกัดของ

Supercritical water เพื่อที่จะละลายสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งสารประกอบเหล่านี้อาจอุดรูของผงถ่านแอนทราไซต์ได้

นำผงถ่านแอนทราไซต์จำนวน 2 กรัมมาผสมลงในสารละลายที่ประกอบด้วย น้ำ 10 มิลลิลิตร และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์จำนวน 4 กรัม เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สารละลายที่ได้นี้จะถูกนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืนในเตาอบ ของผสมที่ได้นี้จะถูกนำมาบำบัดด้วย Supercritical water เราจะใช้ของผสมนี้ 1 กรัมใส่ลงในท่อปฏิกรณ์ ซึ่งเป็นท่อทำจากสแตนเลสสตีลโดยใช้อุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 360 บาร์



รูปที่ 3.3.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของ ผงถ่านแอนทราไซต์และตัวอย่างที่ผ่านการ pre-treatment ด้วย NaOH/KOH โดยใช้ Supercritical water

จากรูปที่ 3.3.2  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของ ผงแอนทราไซต์และตัวอย่างที่ผ่านการ pre-treatment ด้วย NaOH/KOH โดยใช้ Supercritical water และลักษณะรูพรุนสามารถคำนวณได้จากเส้นไอโซเทอม ตามตารางที่ 3.3.2

ตารางที่ 3.3.2 คุณสมบัติรูพรุนของผง และตัวอย่างที่ผ่านการ pre-treatment ด้วย NaOH/KOH โดยใช้ Supercritical water

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{MICRO}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{MESO}$ ( $cm^3/g$ )
Anthracite	1.45	0.0003	N.D.
NSW400_360_2	2.77	0.0009	N.D.
KSW400_360_2	1.08	0.0005	N.D.

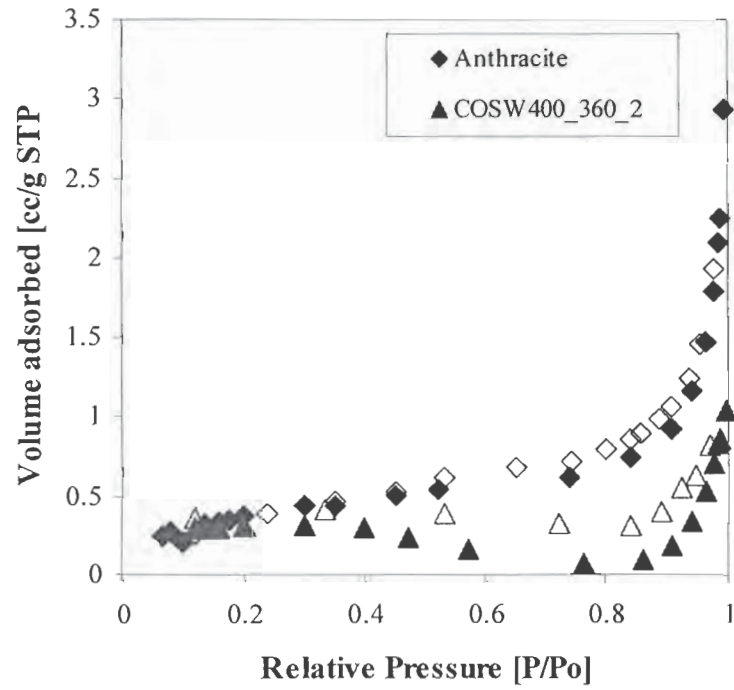
ดังนั้นสรุปได้ว่าการ Pre-treatment ด้วยการใช้น้ำโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนการนำไปบำบัดด้วย Supercritical water จะไม่มีผลต่อคุณสมบัติของรูพรุนของผงถ่านแอนทราไซต์

### 3.3.3 การบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง

สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำโซดาถูกใช้เป็นสารละลายตัวกลางในการบำบัดด้วย Supercritical water oxidation ซึ่งพบว่าจะได้ % yield น้อยกว่า (68.77%yield) เมื่อเทียบกับการใช้น้ำกลั่น (96%yield)

ตารางที่ 3.3.3 คุณสมบัติรูพรุนของผงแอนทราไซต์ และตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดโดยใช้สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{MICRO}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{MESO}$ ( $cm^3/g$ )
Anthracite	1.45	0.0003	-
COSW400_360_2	1.05	0.0004	



รูปที่ 3.3.3  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของ ผงแอนทราไซต์และตัวอย่างที่ผ่านที่ผ่านการบำบัดโดยใช้ สารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง

จาก ไอโซเทอมของทั้ง 2 ชนิด จัดได้ว่าเป็น ไอโซเทอมชนิดที่ 3 ซึ่งจัดว่าแรงพันธะระหว่าง ตัวดูดซับ-ตัวถูกดูดซับเป็นแรงอ่อนๆ ค่า  $S_{BET}$  และ  $V_{micro}$  ของผงแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดมาแล้วมีค่าที่เหมือนกับ ผงแอนทราไซต์เริ่มแรก ดังนั้นการบำบัดด้วย Supercritical water ด้วยการใช้น้ำ โซดาเป็นสารละลายตัวกลางไม่ได้ทำให้คุณสมบัติของรูพรุนของผงแอนทราไซต์เปลี่ยนไปแม้ว่าจะมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันก็ตาม

### 3.4 คุณสมบัติของรูพรุนของถ่านกัมมันต์หลังจากผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water

การศึกษาในหัวข้อนี้ ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ศึกษาประกอบไปด้วย ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์, ถ่านกัมมันต์ทางการค้า (CAL carbon) และถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ซึ่งถ่านกัมมันต์เหล่านี้จะผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นหรือสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง ศึกษาถึงลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เปลี่ยนไปหลังจากการบำบัด จุดมุ่งหมายของหัวข้อนี้เพื่อหาความเป็นไปได้ในการพัฒนาคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์โดยเฉพาะค่า  $S_{BET}$  และ  $V_{meso}$  หลังจากผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water ข้อดีของการบำบัดด้วยวิธีนี้คือการได้ปริมาณ yield ที่สูงและใช้เวลาในการบำบัดสั้น

ในกรณีที่ใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวกลาง ปฏิกิริยา Supercritical water oxidation ที่เกิดขึ้นและผลลัพธ์ที่ได้แสดงได้ตามข้างล่างนี้

จากรูปที่ 3.4.1 และ 3.4.3 แสดงถึง  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์แรกเริ่ม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ลักษณะของ ไอโซเทอมและ ค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สใน โครเจนจะพบว่ามีการพัฒนาของ ไมโครพอร์และ ไมโครพอร์ ระหว่างการกระตุ้นจะเห็นได้อย่างชัดเจน

จากเส้น ไอโซเทอม ค่า Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์แรกเริ่ม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในรูปที่ 3.4.4-3.2.6



ตารางที่ 3.4.1 คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์เรกเรียม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

AC.	CAL			AA			WT		
Properties	CAL	WCAL	HCAL	AA	WAA	HAA	WT	WWT	HWT
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	820	778	792	679	691	321	641	669	51
$V_{MESO}$ ( $cm^3/g$ )	0.19	0.20	0.28	0.08	0.12	0.14	0.45	0.49	0.09
$V_{MICRO}$ ( $cm^3/g$ )	0.38	0.35	0.35	0.30	0.32	0.13	0.25	0.27	0.001
$V_{TOTAL}$ ( $cm^3/g$ )	0.58	0.55	0.63	0.38	0.44	0.27	0.70	0.76	0.1
$V_{MESO}/V_{TOTAL}$	0.33	0.36	0.44	0.21	0.27	0.52	0.64	0.64	-
Yield (%)	-	85.90	28.62	-	95.89	45.73	-	91.20	16.74

AC. = Activated carbon

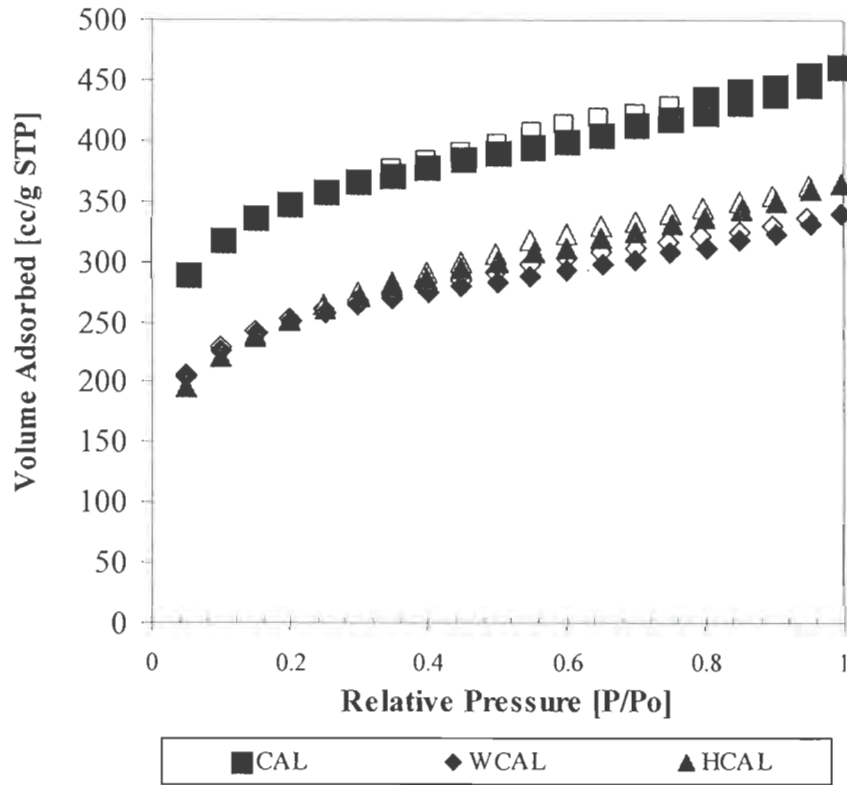
CAL = Commercial activated carbon (CAL carbon)

AA= Activated anthracite

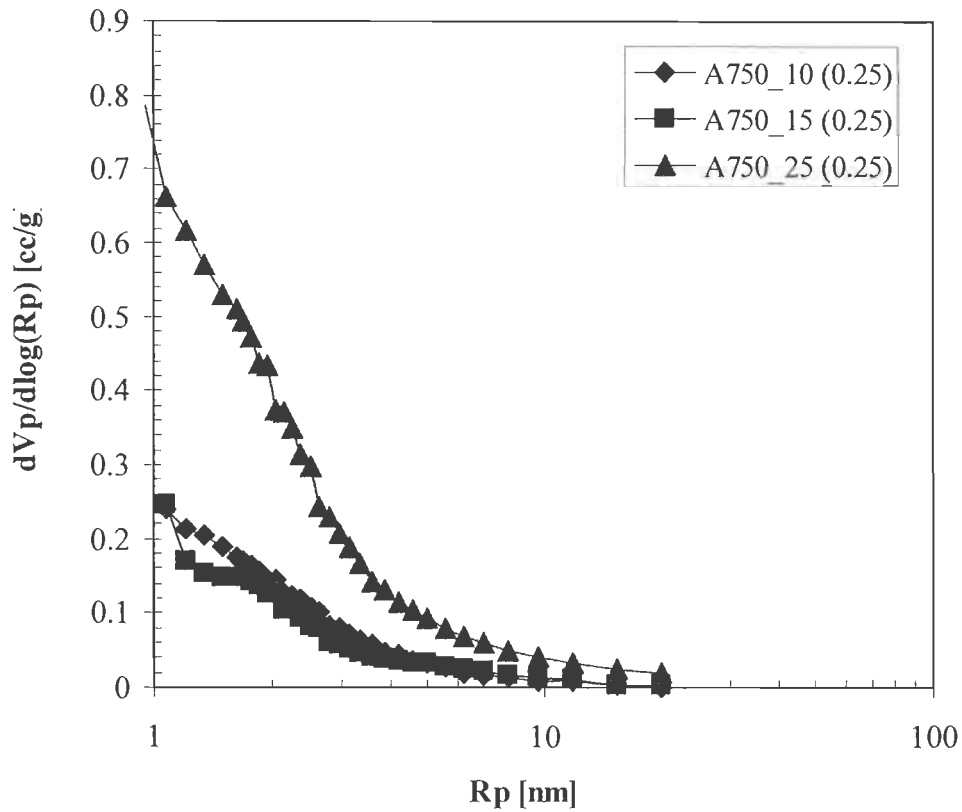
WT= Activated carbon from waste tires

Prefix "W" = Supercritical water treatment by distilled water

Prefix "H" = Supercritical water treatment by Hydrogen peroxide solution ( $H_2O:H_2O_2$ ; 1:1)

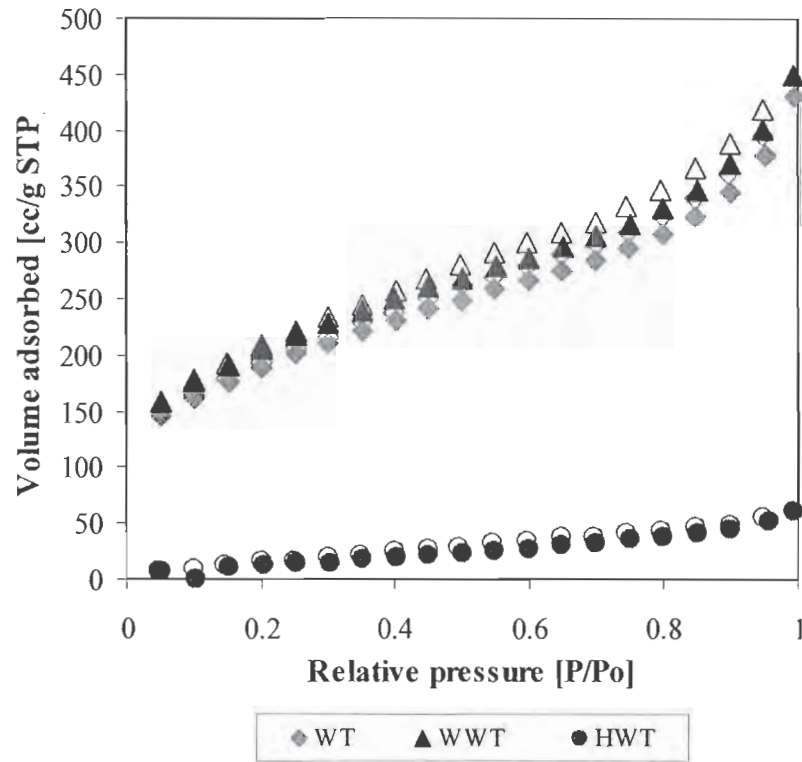


รูปที่ 3.4.1  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์CAL, ถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลาย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



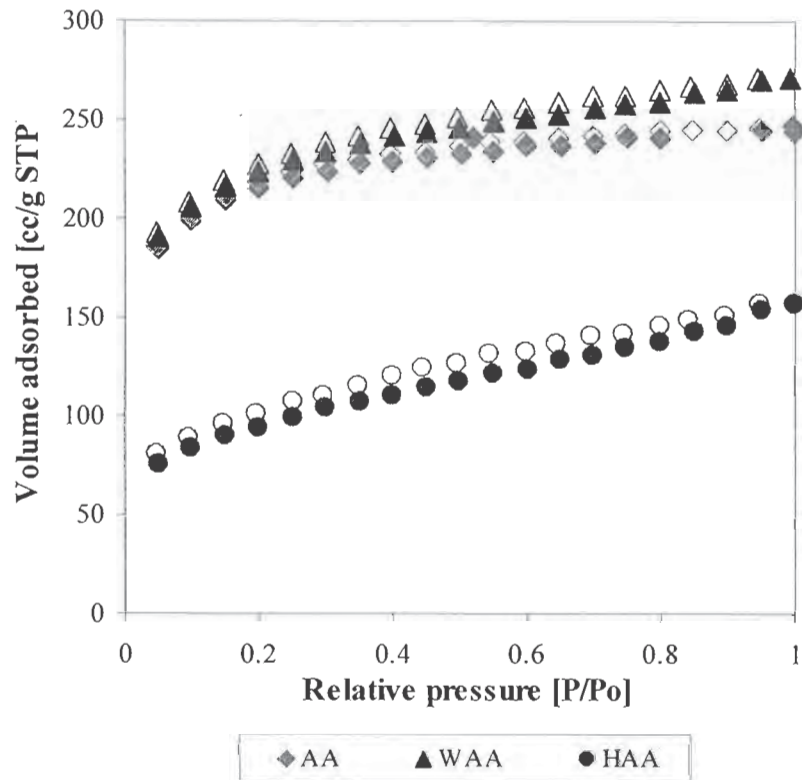
รูปที่ 3.4.2  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์, ถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เอนไซม์ในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



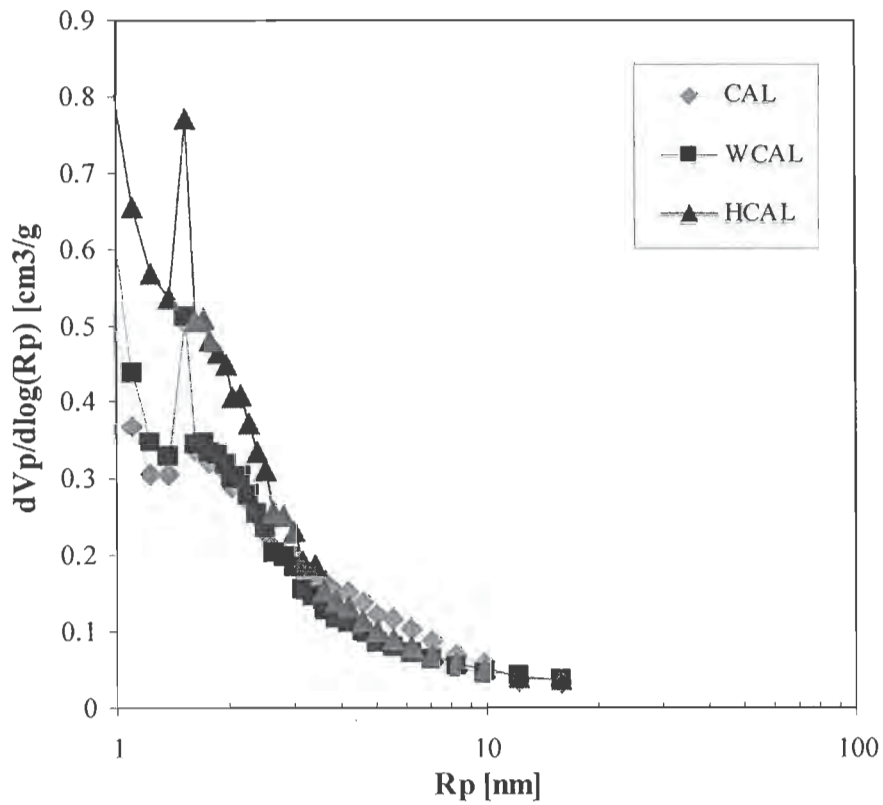
รูปที่ 3.4.3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์, ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

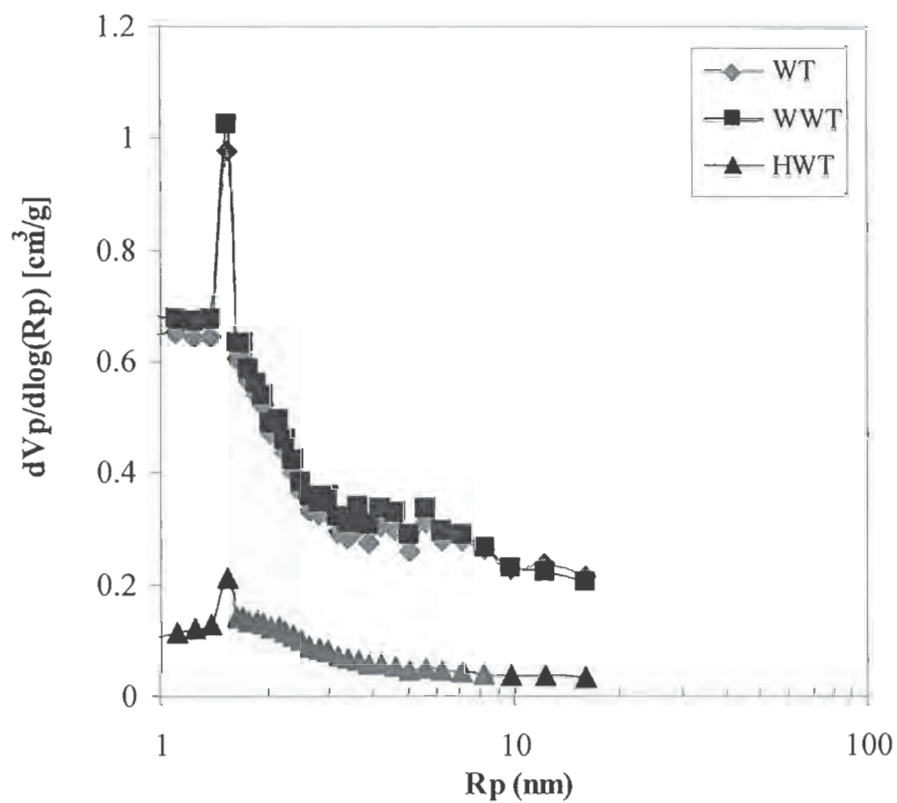


รูปที่ 3.4.4  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์, ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เปรียบเทียบในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

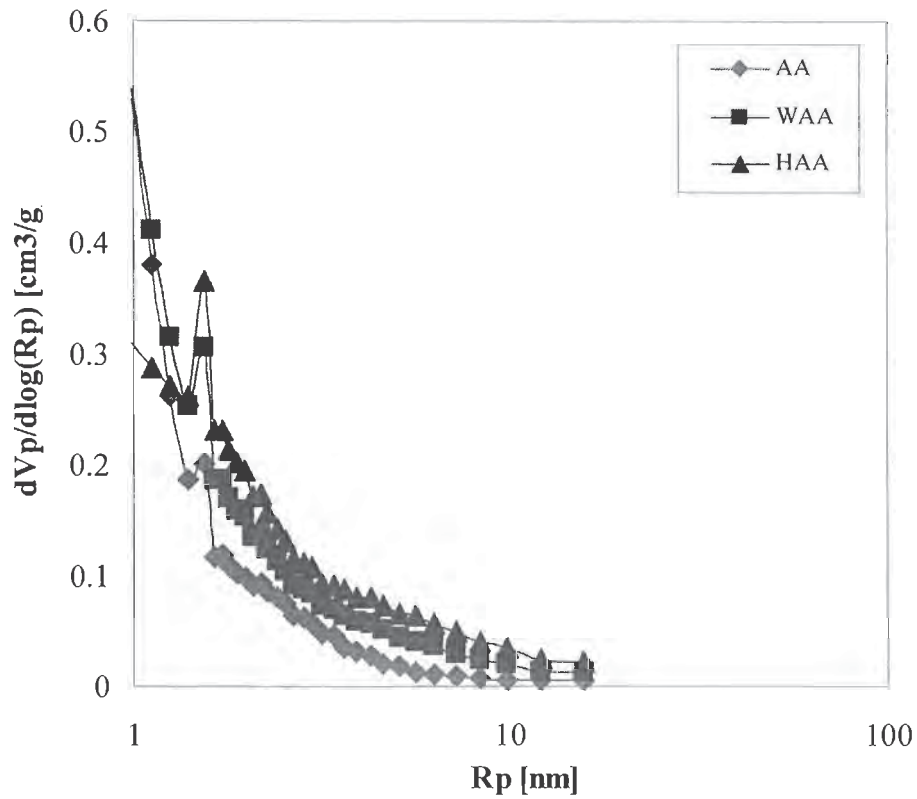
สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



รูปที่ 3.4.5 Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์CAL, ถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ CAL ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที



รูปที่ 3.4.6 Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์, ถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากยางรถยนต์ ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที



รูปที่ 3.4.7 Pore size distribution ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซค์, ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซค์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที



จากรูปที่ 3.4.1 และ 3.4.3 แสดงถึงไอโซเทอม ของถ่าน CAL และแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) จะเห็นได้ว่าเกือบทุก ไอโซเทอม ไม่มี hysteresis loop และแสดงว่าเป็นไอโซเทอม ชนิดที่ 1 ซึ่งชี้ให้เห็นว่ารูพรุนขนาดเล็ก (micropore) มีจำนวนมาก ไม่เหมือนกับรูปที่ 3.4.2 แสดงถึงไอโซเทอม ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากยางรถยนต์ จากลักษณะที่เห็นจัดว่าเป็นไอโซเทอม ชนิดที่ 4 บอกได้ว่ามีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) จำนวนมาก จากไอโซเทอม สรุปได้ว่า ถ่าน CAL และถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ในขณะที่ถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์จะเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง

จากตาราง 3.2.1 คุณลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์แรกเริ่ม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากตาราง 5.2.1 สรุปได้ว่าค่า  $S_{BET}$ ,  $V_{micro}$  และ  $V_{meso}$  ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) และถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์จะมีค่าสูงขึ้น 2-5% หลังจากผ่านการบำบัดด้วย supercritical water ที่ใช้น้ำกลั่นเป็นสารละลายตัวกลาง เนื่องจากน้ำที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 360 บาร์จะทำให้มีคุณสมบัติการสกัดและการละลายที่ดีขึ้นซึ่งเป็นผลที่คาดว่าจะช่วยนำสิ่งที่อุดตันรูพรุนออก ภายใต้อาจะละลายสารประกอบบางตัวที่อุดตันรูไว้ซึ่งทำให้เพิ่มความสามารถในการดูดซับ ในอีกแง่หนึ่งที่เป็นไปได้คือความดันที่เกิดขึ้นระหว่างการบำบัดนั้น อาจจะไปเพิ่ม microfissures ซึ่งจะผ่านเข้าไปในรูที่ปิดอยู่ได้ (F.Salvador, C. Sanchez Jimenez, 1999) อย่างไรก็ตามไม่มีอะไรเปลี่ยนแปลงจากการบำบัดจึงกล่าวได้ว่าการใช้ Supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นไม่ได้ทำให้คุณสมบัติของรูพรุนของถ่านกัมมันต์เปลี่ยนแปลงไป

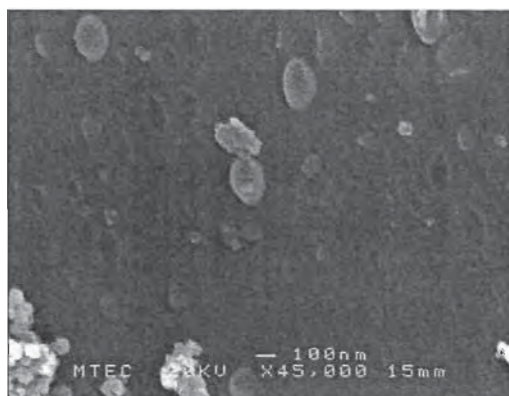
รูปที่ 3.4.7 และ 3.4.8 ภาพจาก SEM ของถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite), ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยน้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จาก รูปที่ 3.4.7 [A] และ [B] จะเห็นได้ว่ามีส่วนของผิวถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่อาจเป็นไปได้พบสารประกอบอินทรีย์และมันจะไม่ปรากฏในถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดแล้ว จากผลตรงนี้แสดงให้เห็นว่า supercritical water อาจละลายสารประกอบซึ่งอุดรูพรุนอยู่ดังนั้นจะทำให้ ค่าความสามารถในการดูดซับ ดีขึ้นและเพิ่มค่ารูพรุนขนาดกลาง (mesopores)

จาก pore size distribution ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นเป็นสารละลายตัวกลางจากรูป 3.4.4-3.4.6 pore size distribution สรุปได้ว่า ถ่านกัมมันต์ WCAL, WAA ที่บำบัดด้วยน้ำกลั่น มีลักษณะ เป็นรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) และถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ WWT ที่บำบัดด้วยน้ำกลั่น มีลักษณะ รูพรุนขนาดกลาง (mesopores) และทุกตัวอย่างพบว่ามี ปริมาตรรูพรุน (pore volume) เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

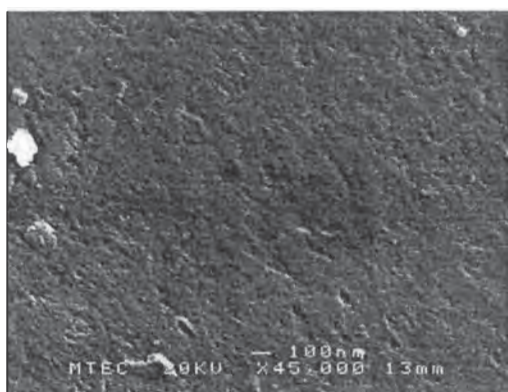
ในกรณีการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารละลายตัวกลาง ถ่านกัมมันต์จะถูกออกซิไดซ์จะสังเกตได้จาก yield ที่ได้จากการบำบัดการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก็เปรียบได้กับการใช้ตัวออกซิไดซ์เพื่อออกซิไดซ์ถ่านกัมมันต์และคาดว่าคุณสมบัติของรูพรุนจะดีขึ้นเหมือนกับ การกระตุ้นด้วยไอน้ำ

ค่า  $S_{BET}$  ของถ่าน CAL จะผ่านการบำบัดด้วย supercritical water โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์(HCAL), ถ่านกัมมันต์จากแอนทราไซด์ที่ผ่านการบำบัดด้วย supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (HAA)และถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ที่ผ่านการบำบัดด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์(HWT)ในตารางที่ 3.4.1จะมีค่าลดลงหลังจากการบำบัดยกเว้นการบำบัดด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้อธิบายได้ว่าอัตราการเกิดออกซิเดชันอย่างรวดเร็วหรือผิวหน้าของถ่านกัมมันต์ถูกออกซิไดซ์ในชั้นซึ่งจะต่างจาก การกระตุ้นด้วยไอน้ำตรงที่มีบางคาร์บอนบนผิวของถ่านกัมมันต์ถูกออกซิไดซ์ อย่างไรก็ตาม HCAL ยังคงมีค่า  $S_{BET}$  ที่เหมือนกับค่าของถ่านกัมมันต์ตอนต้น

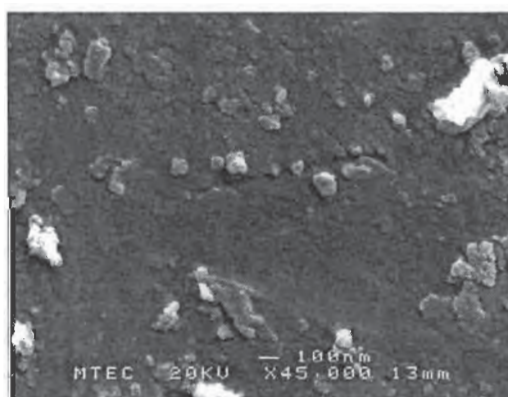
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ลดลงเช่นเดียวกับการลด yield ที่ได้จากการบำบัดและการบำบัดด้วย supercritical water โดยใช้น้ำกลั่นไม่มีผลต่อ โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์



[A]



[B]

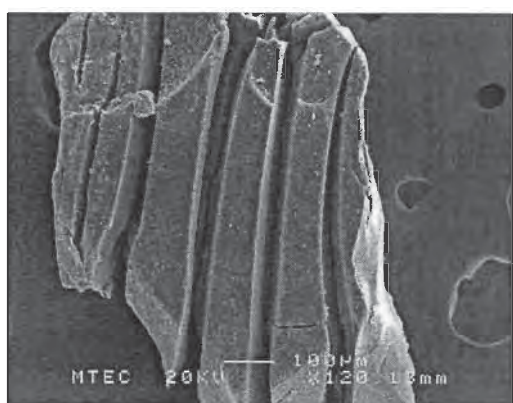


[C]

**รูปที่ 3.4.8** SEM ของแอทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ถ่านกัมมันต์ [A] ถ่านกัมมันต์จากแอทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยน้ำกลั่น [B] และถ่านกัมมันต์จากแอทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [C] ที่ใช้กำลังขยาย 45000



[A]



[B]



[C]

รูปที่ 3.4.9 SEM ของแอทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite) ถ่านกัมมันต์ [A] ถ่านกัมมันต์จากแอทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยน้ำกลั่น [B] และถ่านกัมมันต์จากแอทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [C] ที่ใช้กำลังขยาย 120

ตารางที่ 3.4.2 คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์แรกเริ่ม, ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้ น้ำกลั่นและถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆกันเงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

Activated carbon	AA	HAA(1:1)	HAA(3:2)	HAA(6:2)
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	679	321	612	702
$V_{MESO}$ ( $cm^3/g$ )	0.082	0.138	0.119	0.178
$V_{MICRO}$ ( $cm^3/g$ )	0.307	0.129	0.270	0.319
Yield (%)	-	45.73	55.68	77.01

AA= original activated anthracite

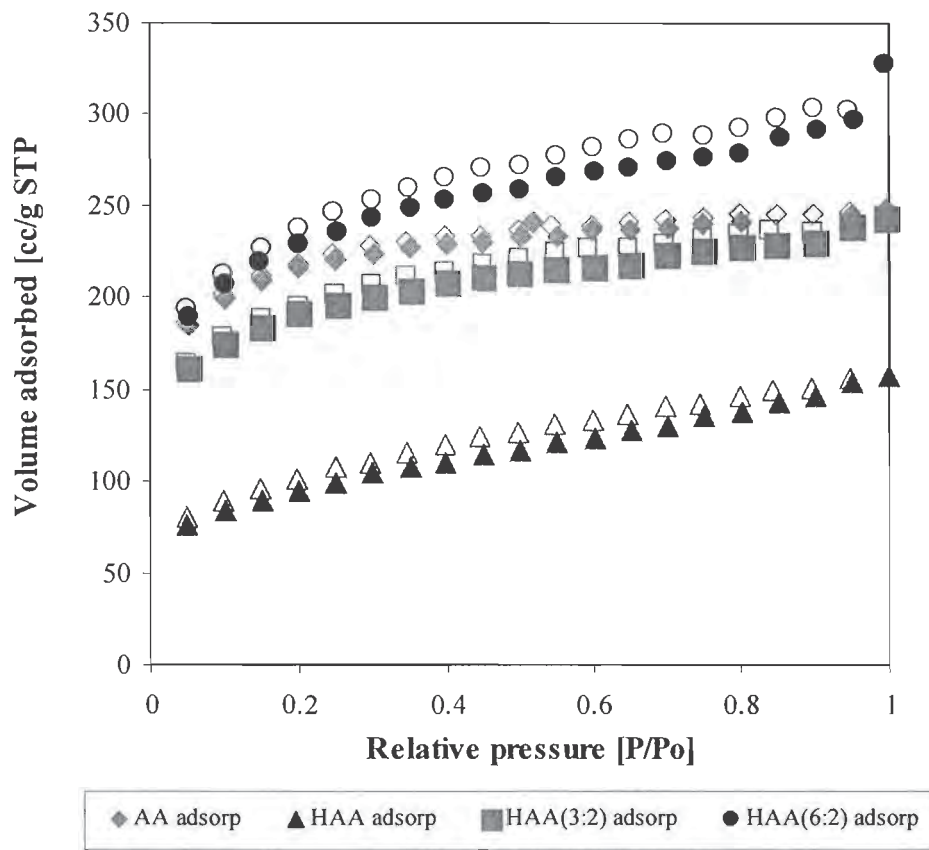
HAA(1:1) = 15 % hydrogen peroxide solution

HAA (3:2) = 12 % hydrogen peroxide solution

HAA (6:2) = 7.5 % hydrogen peroxide solution

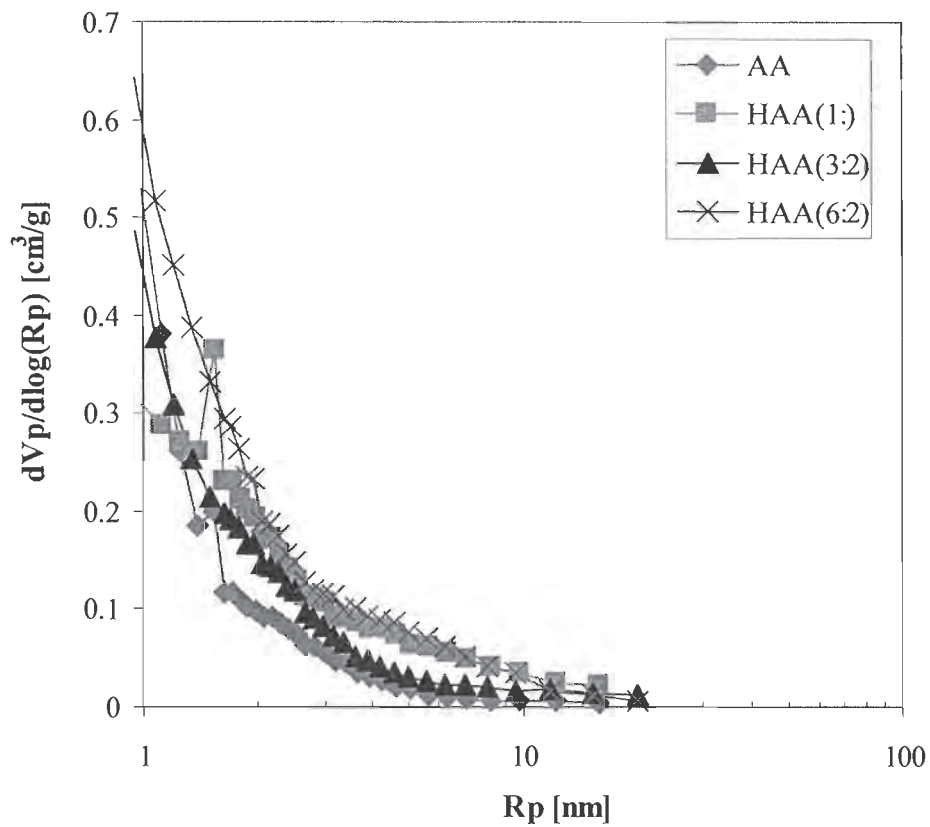
ในส่วนนี้จะศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากตัวอย่างกับการบำบัด yield 45-77%จะถูกเตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ใช้ในการบำบัด Supercritical water รูปที่ 3.3.9 แสดงถึงถึง  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นแรกเริ่ม,แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้นที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ซึ่งได้ yield ที่ต่างๆกัน

จากเส้นไอโซเทอม ค่า pore size distribution ในรูปที่ 3.4.8 พบว่า มีค่า  $V_{meso}$  เพิ่มขึ้นลักษณะรูพรุนคำนวณจากเส้น ไอโซเทอมตามตารางที่ 3.4.2



รูปที่ 3.4.10  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) , ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างกัน เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



รูปที่ 3.4.11 Pore size distribution ของแอนทราไซด์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite) , ถ่านกัมมันต์ จากแอนทราไซด์ที่ผ่านการบำบัดด้วย Supercritical water โดยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างกัน เงื่อนไขในการบำบัดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 360 บาร์เป็นเวลา 15 นาที

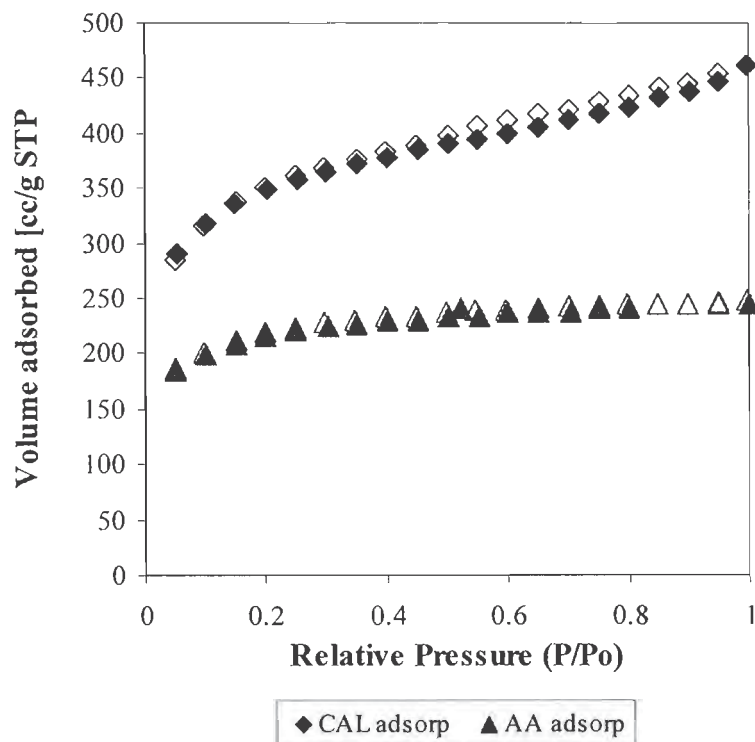
จากตารางที่ 3.4.2 ค่า  $S_{BET}$  ของตัวอย่างมีการบำบัด 77% จะมีค่าเหมือนกับค่า  $S_{BET}$  ของถ่านกัมมันต์ตั้งต้นแต่หลังจากนั้นค่าจะลดลงเมื่อปริมาณตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดลดลง ค่า  $V_{MESO}$  ของถ่านจากแอนทราไซต์ที่ผ่านการบำบัดจะมีค่าสูงกว่าถ่านแอนทราไซต์ตั้งต้นถึง 1.5-2 เท่า ขณะที่  $V_{MICRO}$  จะมีค่าที่ต่ำลง

จากผลการศึกษพบว่า การบำบัดด้วย Supercritical water โดยการใช้น้ำสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะไม่ทำให้คุณสมบัติรูพรุนของถ่านแอนทราไซต์ดีขึ้นแม้ว่าค่า  $V_{MESO}$  จะมีค่าที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

### 3.5 การดูดซับในเฟสของเหลวและลักษณะการคืนสภาพ

#### 3.5.1 คุณสมบัติรูพรุนของตัวดูดซับ

ตัวดูดซับทั้งถ่าน AA และ CAL คุณสมบัติและ  $N_2$  adsorption-desorption isotherm แสดงใน Fig.3.5.1 จากลักษณะของไอโซเทอม ทั้งสองแสดงให้เห็นว่าถ่านทั้งสองมีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous) อย่างไรก็ตามถ่าน CAL จะมีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) มากกว่าถ่าน AA เพราะค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สในโตรเจนของถ่าน CAL มีมากกว่าถ่าน AA ที่  $P/P^0 > 0.3$

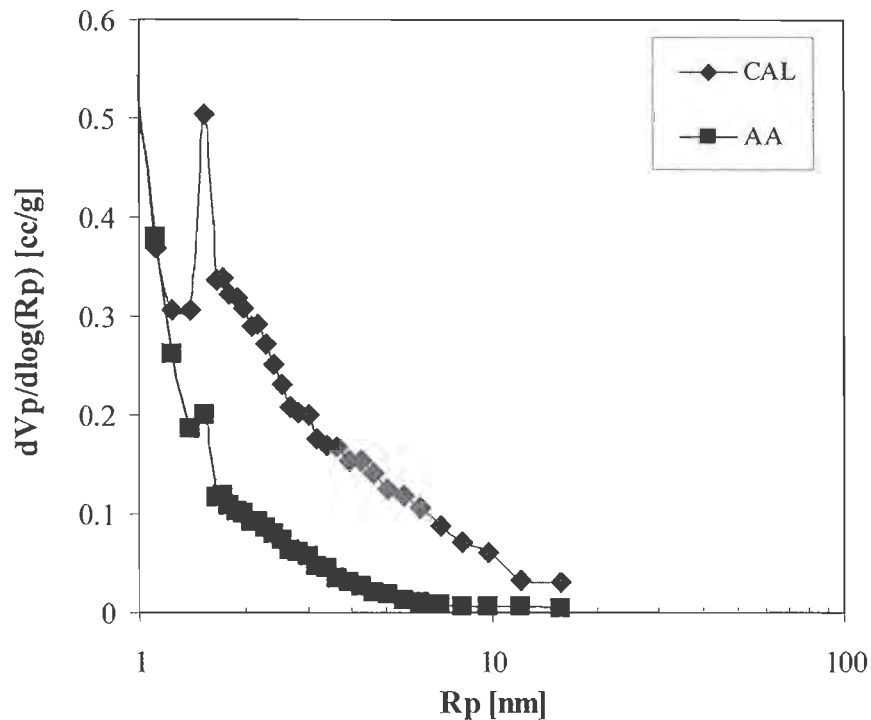


รูปที่ 3.5.1  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ของบน CAL carbon แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite)

สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ



โดยการใช้ Dollimore –Heal method กับ isotherm ขนาดของรูพรุนของถ่าน AA และ CAL จะถูกแสดงใน Fig.3.5.2 ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าถ่าน CAL และ AA มีขนาดรูพรุนที่เท่าๆกัน แต่ถ่าน CAL มีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) มากกว่าถ่าน AA และค่าปริมาตรรูพรุน(pore volume) ก็มากกว่าถ่าน AA คือค่า  $R_p > 2$  นาโนเมตร



รูปที่ 3.5.2 Pore size distribution ของ CAL carbon แอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น (activated anthracite)

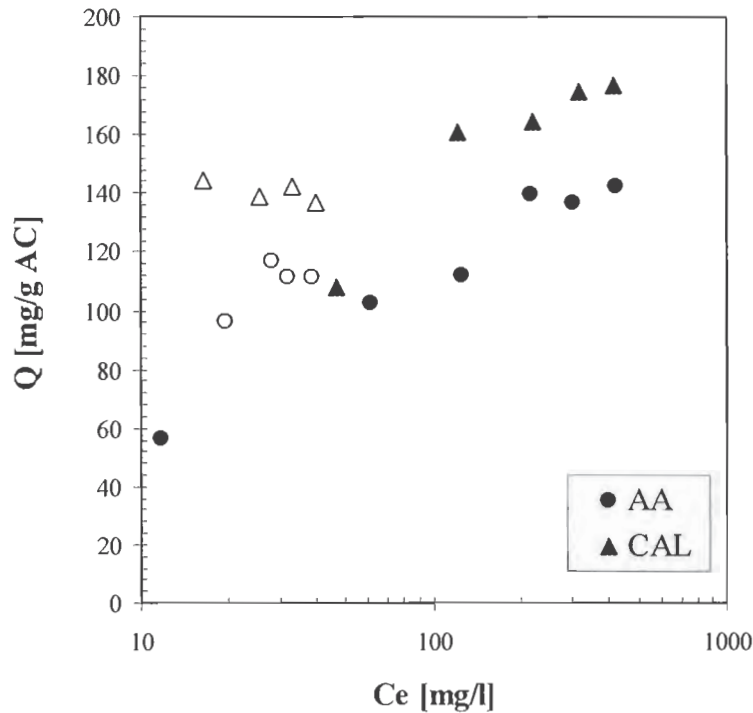
คุณสมบัติรูพรุนของถ่าน CAL และ AA จะหาได้จากการดู isotherm ใน รูปที่ 3.5.1 ซึ่งค่าต่างๆอยู่ในตารางที่ 3.5.1 สรุปได้ว่าถ่าน CAL มีค่า  $V_{MESO}$  และ  $S_{BET}$  มากและ  $V_{MICRO}$  ยังมีค่าเท่าเดิมในแอนทราไซต์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite)

ตารางที่ 3.5.1 คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์และคุณสมบัติของ physico-chemical ของ AA และ CAL carbon

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{MICRO}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{MESO}$ ( $cm^3/g$ )	Volatile Content (%)	Ash Content (%)	Moisture Content (%)
CAL	820	0.38	0.19	7.2	8.4	7.0
AA*	679	0.30	0.08	3.4	24.5	1.5

### 3.5.2 ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายซับ

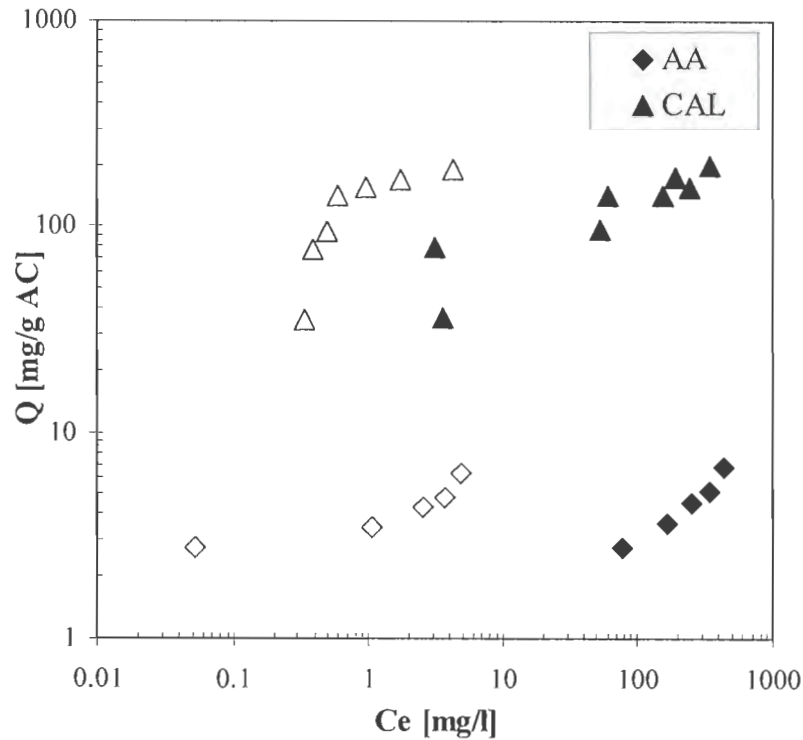
Adsorption-desorption isotherm ของฟีนอลและ Red 31 บนถ่าน AA และ CAL แสดงใน Fig. 3.5.3-3.5.4 ตามลำดับ ค่า  $q$  และ  $C_e$  เป็นปริมาณของตัวถูกดูดซับและ equilibrium concentration ตามลำดับ จากการศึกษพบว่าค่า  $V_{MICRO}$  ที่สูงกว่าของถ่าน CAL ค่า adsorption capacity ของฟีนอลที่สูงกว่าเล็กน้อย ยิ่งไปกว่านั้นการดูดซับของฟีนอลทั้งถ่าน CAL และ AA เป็นแบบ irreversible สังเกตได้ว่าฟีนอลมีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน



รูปที่ 3.5.3 เส้นไอโซเทอม ของ Phenol adsorption-desorption ของตัวดูดซับทั้งสอง

สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

การดูดซับของ Red 31 เนื่องจากค่า  $V_{MESO}$  ที่สูงกว่าจึงแสดงให้เห็นว่า ถ่านกัมมันต์ทางการค้า (CAL) มีค่าการดูดซับของ Red 31 สูงกว่าถ่านกัมมันต์แอนทราไซต์ เพราะว่าถ่าน CAL มีรูพรุนขนาดกลางมากกว่าถ่าน AA แสดงในรูป 3.5.2. และตาราง 3.5.1 ยิ่งไปกว่านั้นพบว่าการดูดซับและการคายซับของตัวดูดซับยังเป็นการดูดซับแบบผันกลับไม่ได้เนื่องมาจากการมีกลุ่มที่ให้อิเล็กตรอนบน Red 31 เช่น กลุ่มอะมิโนและกลุ่มไฮดรอกซิล



รูปที่ 3.5.4 เส้นไอโซเทอม ของ Red 31 adsorption-desorption ของตัวดูดซับทั้งสอง  
สัญลักษณ์ปิด คือการดูดซับ และสัญลักษณ์เปิด คือ การคายซับ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการดูดซับของฟินอลกับค่าการดูดซับของสีย้อมอินทรีย์ คือ Red 31 พบว่าค่าการดูดซับของ Red 31 มีค่าต่ำกว่าแอนทราไซค์ที่ถูกกระตุ้น(activated anthracite)จากผงแอนทราไซค์ การกระตุ้นโดยตรงด้วยไอน้ำนำไปดูดซับแก๊สหรือทำน้ำให้บริสุทธิ์ ไม่เหมือนกับ CAL carbon ซึ่งสามารถนำมาใช้ได้หลายๆด้าน

### 3.5.3 การคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธี Supercritical water

ในหัวข้อนี้ถ่านกัมมันต์, ถ่านกัมมันต์แอนทราไซค์และถ่าน CAL ที่อิมมัตด้วยฟินอลและ Red 31 คืนสภาพโดยใช้วิธี Supercritical water ในกระบวนการแบบกะ เพื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับของถ่านที่ผ่านการคืนสภาพ เป็นการคืนสภาพถ่านกัมมันต์ด้วยน้ำที่อุณหภูมิและความดันที่สูง และเป็นการรวมกับกระบวนการทางเคมีในขั้นเดียว ในเฟสของของเหลวที่สถานะเหนือวิกฤตแสดงคุณสมบัติในการเป็นตัวทำละลายที่ดีต่อสารประกอบอินทรีย์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่การนำไฟฟ้า (Dielectric constant) ของน้ำจะลดลง แต่การเป็นตัวทำละลายดีขึ้น คุณสมบัติอื่นทาง physicochemical ของน้ำเช่น ความหนาแน่น, ความหนืดและแรงตึงผิวจะลดลงตามอุณหภูมิ ซึ่งมัน

ทำให้น้ำมีความสามารถในการผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ดี ดังนั้นตัวถูกดูดซับที่อยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะสามารถละลายออกมาจากน้ำได้

อนึ่ง ประสิทธิภาพของการคืนสภาพสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ประสิทธิภาพในการคืนสภาพถ่านกัมมันต์} = \frac{\text{ค่าความสามารถในการดูดซับ ณ ปัจจุบัน} \times 100\%}{\text{ค่าความสามารถในการดูดซับ เริ่มต้น}}$$

**ตารางที่ 3.5.2** ค่าความสามารถในการดูดซับ, ประสิทธิภาพในการคืนสภาพและ yield ที่ได้จากการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการดูดซับกับสารละลายฟีนอล

Activated carbon	Adsorption number	Adsorption capacity (mg/g AC)	Regeneration efficiency (%)	Regeneration yield (%)
CAL carbon	1	173.76	-	-
	2	95.82	55.15	98.50
	3	94.74	98.87	98.48
Activated anthracite (AA)	1	178.17	-	-
	2	116.27	65.25	99.60
	3	115.64	99.45	97.34

จากตาราง 3.5.2 ค่าการดูดซับของฟีนอลบนถ่าน CAL และถ่านกัมมันต์แอนทราไซต์ในการดูดซับครั้งแรกคือ 173.76 และ 178.17 มิลลิกรัมต่อกรัมของถ่านกัมมันต์ ตามลำดับ ในการดูดซับครั้งที่ 2 และ 3 นั้นค่าการดูดซับของถ่าน CAL และถ่านกัมมันต์แอนทราไซต์คือ 96 และ 117 มิลลิกรัมต่อกรัมของถ่าน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าการดูดซับลดลงถึง 35 และ 45 % อย่างไรก็ตามการหายไปของถ่านกัมมันต์ในการบำบัดนี้จะไม่นำมาพิจารณา

จากตาราง 3.5.3 ค่าการดูดซับของ Red 31 บนถ่าน CAL และถ่านกัมมันต์แอนทราไซต์ในการดูดซับครั้งแรกคือ 140.14 และ 5.91 มิลลิกรัมต่อกรัมของถ่าน ในการดูดซับครั้งที่ 2 และ 3 ค่าการดูดซับเป็น 110 และ 19 มิลลิกรัมต่อกรัมของถ่าน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่ามีการลดลง 22 % ของการดูดซับของถ่าน CAL ขณะที่ค่าการดูดซับเพิ่มขึ้นถึง 300 % ในถ่านกัมมันต์แอนทราไซต์

ตารางที่ 3.5.3 ค่าความสามารถในการดูดซับ, ประสิทธิภาพในการคืนสภาพและ yield ที่ได้จากการคืนสภาพของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการดูดซับกับสารละลาย Red 31

Activated carbon	Adsorption number	Adsorption capacity (mg/g AC)	Regeneration efficiency (%)	Regeneration yield (%)
CAL carbon	1	140.14	-	-
	2	109.81	78.36	99.84
	3	110.46	100.59	97.32
Activated anthracite (AA)	1	5.91	-	-
	2	19.98	338.07	96.37
	3	18.71	93.64	97.58

จากผลการศึกษาถ่านทั้งสองไม่ประสบผลสำเร็จในการคืนสภาพ ไม่เหมือนผลจาก J. Rivera-Utrilla, et .al, 2003 ที่ใช้การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่อิ่มตัวด้วย ortho-cholorophenol โดยใช้วิธี supercritical water และ F. Salvador, et .al, 2001 ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการคืนสภาพที่อิ่มตัวด้วยวาร์ประกอบฟีนอล สีข้อมและยาฆ่าแมลง จะมีค่าความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น

เนื่องจากการศึกษานี้เป็นแบบกะ ซึ่งต่างจากแบบต่อเนื่องในการศึกษาก่อนหน้านี้ (F. Solvador, et al 1999 and J. Rivera-Utrilla, et .al, 2003) ซึ่งประสิทธิภาพของการคืนสภาพแบบกะ ไม่ถึง 100 % เหมือนแบบต่อเนื่องค่าความสามารถในการดูดซับในรอบที่ 2 และ 3 สามารถยืนยัน phase equilibrium ระหว่างถ่านกัมมันต์ – ฟีนอล/Red 31 – supercritical water ที่เกิดขึ้น

ในกรณีของแอนทราไซด์ที่ถูกกระตุ้นที่ดูดซับ Red 31 ประสิทธิภาพในการคืนสภาพ ประมาณ 330 % ทั้ง 2 รอบ ตรงนี้จะสรุปได้ว่า เนื่องจากจำนวน Red 31 ที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์แอนทราไซด์ที่ถูกกระตุ้น ดังนั้น Supercritical water จะละลาย Red 31 ได้หมด และสกัดสารประกอบอินทรีย์บางส่วนออกมาได้ ที่ซึ่งมันได้อุณหภูมิของถ่านไว้ นอกจากนี้ supercritical water จะทำการออกซิไดซ์ และทำให้รูพรุนใหญ่ขึ้นไปเป็นรูพรุนขนาดกลาง ยืนยันได้จากปริมาณของรูพรุนขนาดกลาง ในถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการบำบัดด้วย supercritical water ค่าความสามารถ

ในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น 3 เท่าเมื่อเทียบกับการดูดซับรอบแรก สารละลาย Red 31 สามารถคืนสภาพจากถ่านกัมมันต์ได้ง่ายกว่าฟีนอลเนื่องจากฟีนอลที่เกิดขึ้นจะเป็นการดูดซับแบบเคมี อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการคืนสภาพด้วย supercritical water จะสูงกว่าการคืนสภาพด้วยเอทานอล ถ่าน CAL ที่ถูกคืนสภาพจากการอิมตัวของสารละลายฟีนอล และ Red 31 ด้วยวิธีการ คืนสภาพ ด้วยเอทานอล ประสิทธิภาพในการคืนสภาพอยู่ที่ 50-60% และ 18-23% ตามลำดับ และประสิทธิภาพในการคืนสภาพด้วย supercritical water อยู่ที่ 55% และ 78% ตามลำดับ ดังนั้นการคืนสภาพถ่านด้วย supercritical water จะสะดวกกว่าวิธีการอื่นเนื่องจากข้อดีหลายๆอย่าง เช่น ประสิทธิภาพในการคืนสภาพสูง ค่าความสามารถในการดูดซับยังคงที่หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและยังพบอีกว่าจำนวนถ่านกัมมันต์ที่สูญเสียยังน้อยมากในระหว่างการคืนสภาพ