



ภาคผนวก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ภาคผนวก ก

กราฟมาตรฐานอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์

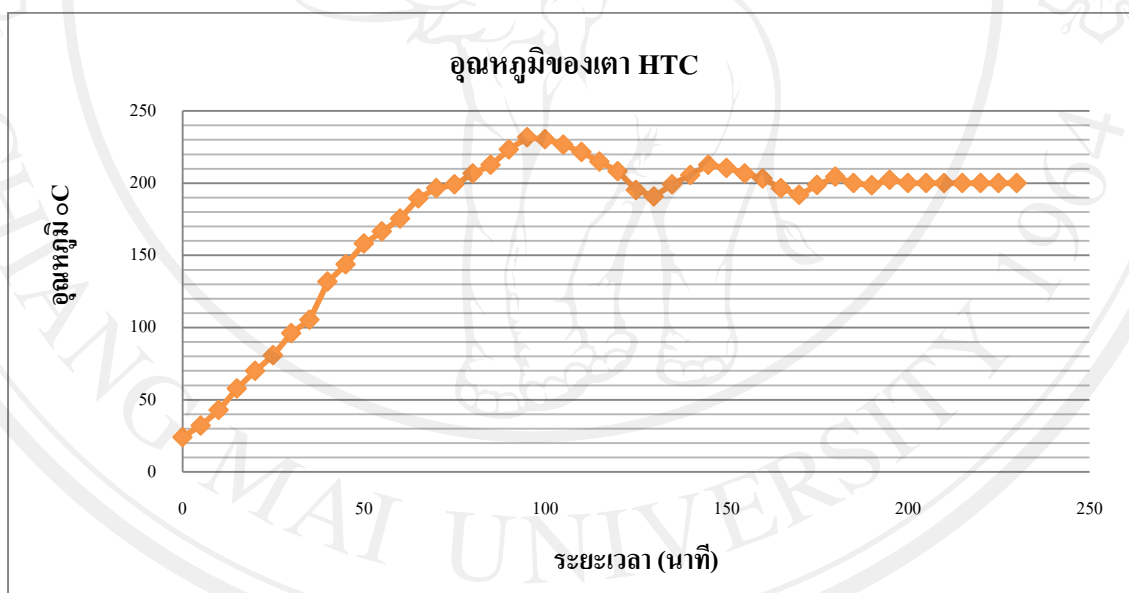
1. กราฟมาตรฐานอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชัน

ผลการทดลองการตั้งอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงในตาราง ก - 1 และภาพ ก - 1

ตาราง ก - 1 ผลการทดลองตั้งอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ระยะเวลา (นาที)	อุณหภูมิของเตา HTC (°C)	ระยะเวลา (นาที)	อุณหภูมิของเตา HTC (°C)
0	24.2	125	195.3
5	32.1	130	190.8
10	42.9	135	199.2
15	57.8	140	205.7
20	69.9	145	212.6
25	80.9	150	210.5
30	96.2	155	206.7
35	105.4	160	203.1
40	131.7	165	196.5
45	143.7	170	191.8
50	158.1	175	198.7
55	166.6	180	204.4
60	175.5	185	200.0
65	189.5	190	198.6
70	196.5	195	202.3
75	199.1	200	200
80	206.7	205	200

ระยะเวลา (นาที)	อุณหภูมิของเตา HTC (°C)	ระยะเวลา (นาที)	อุณหภูมิของเตา HTC (°C)
85	212.6	210	200
90	223.4	215	200
95	231.7	220	200
100	230.4	225	200
105	226.6	230	200
110	221.5		
115	214.9		
120	208.2		



ภาพ ก - 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเตา HTC กับระยะเวลา ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

2. กราฟมาตรฐานอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed)

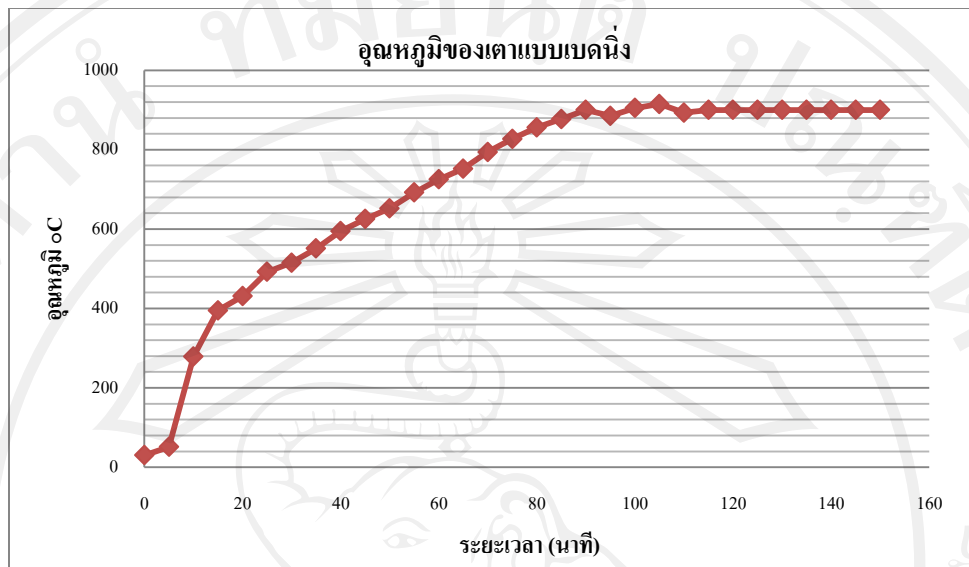
ผลการทดลองการตั้งอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที อัตราการไหลของไนโตรเจน 80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ

นาที่ และอัตราการไหลของไอน้ำเท่ากับ 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที แสดงในตาราง ก – 2 และภาพ

ก - 2

ตาราง ก - 2 ผลการทดลองการตั้งอุณหภูมิเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้
อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที อัตราการไหลของไนโตรเจน 80 ลูกบาศก์เซนติเมตร
ต่อนาที และอัตราการไหลของไอน้ำเท่ากับ 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ระยะเวลา	อุณหภูมิของเตาแบบเบดนิ่ง	ระยะเวลา	อุณหภูมิของเตาแบบเบดนิ่ง
0	30	80	856
5	51	85	877
10	279	90	900
15	395	95	885
20	431	100	905
25	492	105	915
30	515	110	893
35	551	115	900
40	595	120	900
45	625	125	900
50	652	130	900
55	692	135	900
60	725	140	900
65	752	145	900
70	794	150	900
75	825		



ภาพ ก - 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเตา HTC กับระยะเวลาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที อัตราการไหลของไนโตรเจน 80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และอัตราการไหลของไอน้ำเท่ากับ 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ตาราง ข - 3 ผลผลิตกัณฑ์ของเหลวได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันกากตะกอนน้ำเสีย
ที่ระยะเวลา 1, 2, 4 และ 6 ชั่วโมง

เวลาที่ใช้	ปริมาณผลผลิตกัณฑ์ของเหลว(กรัม)			เฉลี่ย (กรัม)	SD	ความ แปรปรวน	(SD/X)	ค่า Error
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3					
1 ชั่วโมง	376.47	376.22	376.09	376.26	0.16	0.0256	0.0004	0.11
2 ชั่วโมง	376.08	376.92	377.79	376.93	0.70	0.4900	0.0019	0.49
4 ชั่วโมง	381.83	382.99	381.78	382.20	0.56	0.3136	0.0015	0.40
6 ชั่วโมง	390.42	385.43	381.10	385.65	2.07	4.2849	0.0054	2.69

ผลผลิตกัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการกระตุ้นด้วยไอน้ำเพื่อสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 30, 60 และ 120 นาที ทำการทดลองสภาวะละ 3 ครั้ง มีดังนี้

ตาราง ข - 4 ผลผลิตกัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการกระตุ้นด้วยไอน้ำเพื่อสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่ระยะเวลา
30, 60 และ 120 นาที

ระยะเวลา	น้ำหนักถ่าน ชาร์ (กรัม)	น้ำหนักถ่านกัม มันต์ที่ได้ (กรัม)	ค่าเฉลี่ย (กรัม)	SD	ความ แปรปรวน	(SD/X)	ค่า Error
30 นาที	10	8.51	8.52	0.1637	0.0268	0.0192	0.12
	10	8.33					
	10	8.73					
60 นาที	10	7.75	7.65	0.1008	0.0101	0.0132	0.07
	10	7.68					
	10	7.51					
120 นาที	10	6.54	6.55	0.05	0.0025	0.0076	0.04
	10	6.62					
	10	6.5					

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสารของถ่านชาร์

วิธีการวิเคราะห์ประมาณกลุ่มสาร ทำได้ดังนี้

1. วิธีวิเคราะห์ปริมาณความชื้น (ASTM, 2002 : E871-82C)

ซึ่งตัวอย่างกากตะกอนน้ำเสีย ประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยพอสเลน (Porcelain crucible) ที่รู้น้ำหนัก แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักของกากตะกอนน้ำเสียหลังอบ คำนวณหาปริมาณความชื้นเป็นร้อยละ ดังนี้

$$\text{ร้อยละความชื้น} = \frac{(\text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียก่อนอบ} - \text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียหลังอบที่ 104 องศาเซลเซียส}) \times 100}{\text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียก่อนอบ}}$$

2. วิธีวิเคราะห์ปริมาณสารระเหยได้ (ASTM, 2002 : E870-82)

ซึ่งตัวอย่างกากตะกอนน้ำเสีย ประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยพอสเลนที่รู้น้ำหนักพร้อมทั้งปิดฝา นำไปเผาในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 950 ± 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที ทำให้เย็นในเดซิเคเตอร์ชั่งน้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียหลังเผา คำนวณหาปริมาณสารระเหยได้เป็นร้อยละ ดังนี้

$$\text{ร้อยละสารระเหยได้} = \frac{(\text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียก่อนเผา} - \text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียหลังเผาที่ 950 องศาเซลเซียส}) \times 100}{\text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียก่อนเผา}}$$

3. วิธีวิเคราะห์ปริมาณเถ้า (ASTM, 2002 : D1102-84)

ซึ่งตัวอย่างกากตะกอนน้ำเสียประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยพอสเลนที่รู้น้ำหนักพร้อมทั้งปิดฝา นำไปเผาในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำให้เย็นในเคชเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก ชั่งน้ำหนักเถ้าแล้วคำนวณหาปริมาณเถ้าเป็นร้อยละ ดังนี้

$$\text{ร้อยละเถ้า} = \frac{(\text{น้ำหนักเถ้าในเคชเคเตอร์}) \times 100}{\text{น้ำหนักกากตะกอนน้ำเสียก่อนเผา}}$$

4. วิธีหาค่าถ่านคงตัว (ASTM, 2002 : E872-82)

ค่าผลต่างของร้อยละกับผลบวกของความชื้น สารระเหยได้ และเถ้า คิดเป็นร้อยละ

$$\text{ร้อยละถ่านคงตัว} = 100 - (\text{ร้อยละความชื้น} + \text{ร้อยละสารระเหยได้} + \text{ร้อยละเถ้า})$$

วิธีการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (ASTM, 1994 : D 3176) ทำได้ดังนี้

1. ทำการทดสอบแบดจ์ (blank) โดยให้ค่าคาร์บอน ไฮโดรเจน และซัลเฟอร์อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ โดยมีเกณฑ์มาตรฐานแสดงอยู่ที่เครื่อง
2. ทำการทดสอบมาตรฐาน คือ ซีสทีน (Cystine) โดยทำการทดสอบจนกว่าค่าร้อยละคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ จะมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ระบุไว้ข้างขวของสารมาตรฐาน
3. ชั่งตัวอย่างกากตะกอนน้ำเสียให้อยู่ในช่วง 1.5 – 2.0 มิลลิกรัม ในถ้วยดีบุก (tin capsule) บันทึกน้ำหนักของตัวอย่างไว้แล้วใช้คีมคีบปากถ้วยดีบุกไว้ให้แน่น
4. นำถ้วยดีบุกใส่ในหลุมของเครื่องเพื่อทำการเผาไหม้
5. ผลวิเคราะห์คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ จะแสดงออกทางเครื่องพิมพ์



ภาพ ค - 1 เครื่อง CHNS-O Analyzer รุ่น Flash EA 1112



ภาพ ค - 2 เครื่อง CHNS-O Analyzer รุ่น Leco CHNS 932

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์ค่าความร้อน และหาปริมาณซัลเฟอร์

การวิเคราะห์หาค่าความร้อน (ASTM, 2002: E711-87)

1. วิธีการวิเคราะห์หาค่าความร้อน

- 1) ชั่งกากตะกอนน้ำเสียหรือถ่ายซาร์ที่ผ่านตะแกรงร่อน จำนวนประมาณ 1.000 กรัม ใส่ในแคปซูล(combustion capsule) และใช้เจลลาตินแคปซูล (gelatin capsule) ในกรณีน้ำมันชีวภาพ
- 2) นำแคปซูลใส่ลงในบอมบ์ ร้อยลวด (fuse wire) ยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผ่อนกากตะกอนน้ำเสียตัวอย่าง
- 3) ปิดบอมบ์แล้วเติมออกซิเจน 25 – 35 ความดันบรรยากาศ จากนั้นไล่แก๊สออก แล้วเติมออกซิเจน เข้าไปใหม่อีกครั้ง เพื่อไล่อากาศในบอมบ์ออก
- 4) ใส่บอมบ์ลงในแคลอริมิเตอร์ บั๊กเก็ต (calorimeter bucket) ซึ่งอยู่ในแจ็กเก็ต (jacket)
- 5) ต่อบางสำหรับการฟิวส์ (fuse) ในไบกวน
- 6) เติมน้ำกลั่นประมาณ 2 ลิตร ลงในบั๊กเก็ต (bucket)
- 7) ปิดฝาแคลอริมิเตอร์ แล้วหย่อนเทอร์โมมิเตอร์ลงไป เริ่มกวนไบกวนให้อุณหภูมิคงที่ รอประมาณ 5 นาที
- 8) เมื่อถึงจุดที่สมดุล (อุณหภูมิคงที่หรือเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย) ให้เริ่มอ่านอุณหภูมิทุกๆ 1 นาที นาน 5 นาที
- 9) กดปุ่มอิกนิชัน (ignition) เริ่มเกิดการเผาไหม้ในนาทีที่ 6 บันทึกอุณหภูมิและเวลาที่อ่านค่า (อ่านทุก 15 วินาที หรือทุก 30 วินาที) ในช่วงที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นอ่านทุกๆ 1 นาที อ่านต่อไปใช้เวลาทั้งหมดประมาณ 18 – 20 นาที อุณหภูมิที่คงที่ติดต่อกัน 5 นาที
- 10) หยุดไบกวนแล้วเปิดฝาแคลอริมิเตอร์ ยกบอมบ์ออก ค่อยๆ ปลดปล่อยความดันในบอมบ์ให้ลดลงจนไม่มีเสียงอากาศออก

- 11) ล้างภายในบอมบด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด เก็บน้ำที่ล้างได้ทั้งหมดไว้ในบีกเกอร์ แล้วนำไปไตเตรทกับ 0.0725 นอร์มอล(N) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ใช้เมทิลเรด(methylred) หรือเมทิลออเรนจ์(methyl orange) เป็นอินดิเคเตอร์
- 12) นำสารละลายที่ไตเตรทแล้วไปหาปริมาณแคลเฟอรัลในกากตะกอนน้ำเสียตัวอย่าง
- 13) วัดผลที่ไม่ถูกเผาไหม้ งานนั้นนำค่าต่างๆ มาคำนวณหาค่าความร้อนของกากตะกอนน้ำเสีย



ภาพ ง - 1 เครื่อง Bomb Callorimeter

2. การคำนวณหาค่าความร้อน

ทำการ standardized calorimeter เพื่อหา energy equivalent of calorimeter โดยใช้กรดเบนโซอิก (benzoic acid) ทำการทดลองเหมือนการหาค่าความร้อนทุกประการ

$$\text{สมการที่ใช้คำนวณ} = W = \frac{Hm - e_1 + e_3}{t}$$

เมื่อ	W	=	energy equivalent of calorimeter (cal / °C)
	H	=	ค่าความร้อนในการเผาไหม้ของสารมาตรฐานกรดเบนโซอิก (6318 แคลอรีต่อกรัม)
	m	=	มวลของสารมาตรฐานกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
	t	=	ค่าแก้ไขของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (องศาเซลเซียส)
	e_1	=	ค่าแก้ไขสำหรับความร้อนในการเกิดของ HNO_3 (แคลอรี)
	e_3	=	ค่าแก้ไขสำหรับความร้อนในการเผาไหม้ของลวด (2.3 แคลอรี/เซนติเมตร) (แคลอรี)

สารเคมีที่ต้องใช้

- 0.0725 N Na_2CO_3 (3.84 กรัม เดิมน้ำครป 1 ลิตร)
- เมทิลเรด (methyl red) หรือเมทิลออเรนจ์อินดิเคเตอร์

ข้อมูลที่เก็บได้มีดังนี้

a	=	เวลาที่เริ่มกดปุ่มอินิชั่น (ignition)
b	=	เวลาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 60% ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทั้งหมด (ละเอียดถึง 0.1 นาที)
c	=	เวลาที่อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เริ่มจะคงที่ (หลังจากที่เผาไหม้ไปแล้ว)
t_a	=	อุณหภูมิที่เวลา a
t_c	=	อุณหภูมิที่เวลา c
r_1	=	อัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิ (องศาเซลเซียสต่อนาที) ภายใน 5 นาที ก่อนการเผาไหม้

- r_2 = อัตราเร็วการลดลงของอุณหภูมิ (องศาเซลเซียสต่อนาที) หลังจากเวลา c หลังจากเวลา c (ถ้าหลังจากเวลา c ไปแล้ว อุณหภูมิมีการเพิ่มขึ้นอีก ก็ให้ลบค่า $r_2(c-b)$ ออกจากค่า t แทนที่จะใช้การบวก
 c_1 = มิลลิลิตรของ 0.0725 N Na_2CO_3 ที่ใช้ในการไตเตรด
 c_2 = % ของซัลเฟอร์ในสารตัวอย่าง
 c_3 = เซนติเมตรของหลอดที่ถูกเผาไหม้
 W = energy equivalent of calorimeter ซึ่งหาได้จากการ standardized
 M = มวลของสารตัวอย่าง (กรัม)

Corrected temperature rise (t)

$$t = t_c - t_a - r_1(b-a) + r_2(c-b)$$

ถ้าหลังจากเวลา c แล้ว อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีก

$$t = t_c - t_a - r_1(b-a) - r_2(c-b)$$

Thermochemical corrections

ถ้าใช้ 0.0725 N Na_2CO_3 ถ้า $c_1 = e_1$ = ค่าแก้ไขสำหรับความร้อนในการเกิดของ HNO_3

e_2 = ค่าแก้ไขสำหรับความร้อนในการเกิดของ H_2SO_4 (แคลอรี) = $14(c_2)(m)$

e_3 = ค่าความร้อนในการเผาไหม้ของหลอด (แคลอรี) = $2.3(c_3)$

ค่าความร้อนสูงของสารตัวอย่าง

$$\text{HHV} = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m}$$

วิธีหาปริมาณซัลเฟอร์ในสารตัวอย่าง (ASTM, 2002 : E775-87)

1. นำสารละลายที่ไตเตรทแล้วมาปรับให้มี pH 5.5 – 7.0 ด้วย NH_4OH (dil.) ให้ความร้อนกับสารละลายจนเดือด แล้วกรองผ่านกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำร้อน 5 – 6 ครั้ง
2. ปรับให้สารละลายมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร และทำให้เป็นกลางด้วยสารละลาย NaOH (2.5M) หรือ Na_2CO_3 (0.2M)
3. เติม HCl (1:9) 1 มิลลิลิตร ต้มให้เดือด
4. เติมสารละลาย BaCl_2 (100 กรัมต่อน้ำ 1 ลิตร) 10 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ จากปิเปต ต้มต่อเป็นเวลา 15 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 2 ชั่วโมง หรือตลอดคืน ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือด
5. กรองสารละลายที่ได้ผ่านกระดาษกรอง whatman no.42 หรือใกล้เคียง เติมสารละลาย AgNO_3 1 หยด ลงไปในช่องของหลอดที่กรองได้ ล้างกระดาษกรองด้วยน้ำร้อน จนกระทั่งของเหลวใส
6. ใส่กระดาษกรองเปียกที่มีตะกอนของ BaSO_4 ในถ้วยพอสเลนด์ เเผาในเตาไฟฟ้า (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 800 – 850 องศาเซลเซียส และให้ความร้อนจนน้ำหนักคงที่ ชั่งน้ำหนักกากที่เหลือ

เปอร์เซ็นต์ซัลเฟอร์

$$\text{เปอร์เซ็นต์ซัลเฟอร์} = \frac{\text{น้ำหนัก BaSO}_4 \times 13.738}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง}}$$

ภาคผนวก จ

การคำนวณค่าการดูดซับไอโอดีน, เลขไอโอดีนและ ค่าการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู

1. การดูดซับไอโอดีนและเลขไอโอดีน (ASTM, 2002 : D 4607-94)

เลขไอโอดีน (Iodine number) หมายถึง จำนวนมิลลิกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซับไว้ โดยถ่านชาร์ของกากตะกอนน้ำเสีย 1.000 กรัม โดยตัวเลขไอโอดีน เป็นตัวบ่งชี้ประสิทธิภาพในการดูดซับ โดยถ้าตัวเลขไอโอดีนมีค่ามากกว่าการดูดซับก็จะมาก หากเลขไอโอดีนมีค่าน้อยการดูดซับก็จะมีน้อย ซึ่งค่าตัวเลขไอโอดีนจะต้องมีค่าไม่น้อยกว่า 600 มิลลิกรัมต่อกรัม

วิธีการคำนวณ

$$\text{จากสูตร } X/M = [A - (DF)(B)(S)] / M$$

เมื่อ X/M = การดูดซับไอโอดีนต่อน้ำหนักถ่าน (มิลลิกรัม/กรัม)

S = ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรต (มิลลิกรัม)

M = น้ำหนักเป็นกรัมของตัวดูดซับ (กรัม)

A = $(N_2)(12693.0)$

เมื่อ N_2 = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮโอซัลเฟต (นอร์มอล)

B = $(N_1)(126.93)$

เมื่อ N_1 = ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีน (นอร์มอล)

$$\text{จากสูตร } DF = (I + H) / F$$

เมื่อ DF = เป็นค่าปัจจัยการตรวจแก้ไข (correction factor)
 I = ปริมาตรของสารละลายไอโอดีน (มิลลิลิตร)
 H = ปริมาตรกรมไฮโดรคลอริก 5% โดยน้ำหนัก (มิลลิลิตร)
 F = ปริมาตรของสารละลายที่กรองได้ (มิลลิลิตร)

$$\text{จากสูตร C} = (N_1) (S) / F$$

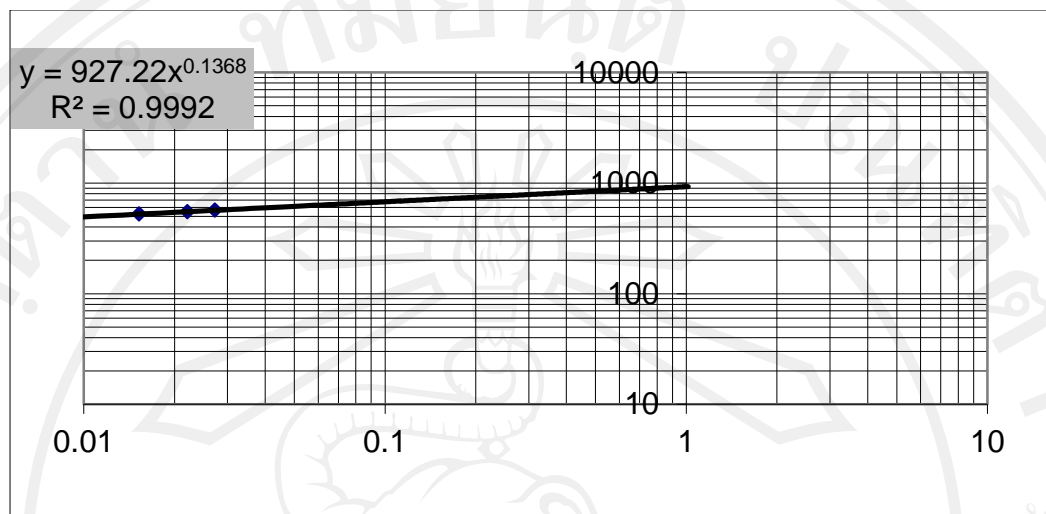
เมื่อ C = ค่าความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่เหลือจากการดูดซับที่
 สมบูรณ์แล้ว (นอร์มอล)

$$\text{จากสูตร E} = [A - (DF) (C)(126.93)(50)] / M$$

เมื่อ E = เลขไอโอดีนของตัวดูดซับ (กรัม)

ตาราง จ - 1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีนและเลขไอโอดีนของถ่านกัมมันต์ที่ระยะเวลา 60 นาที

วิเคราะห์ปริมาณไอโอดีน			
หมายเลขปฏิบัติการ L55/			
ชื่อตัวอย่าง: 60 นาที			
Conc I	0.1012	0.1012	0.1012
Conc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{N1}$	0.1004	0.1004	0.1004
ครั้งที่	1	2	3
นน.ตย.	2.0470	1.7760	1.5930
ปริมาตร N	7.60	11.00	13.60
ค่า C	0.015261	0.022088	0.0273088
a	1284.532	1284.5316	1284.5316
b	213.0759	308.3992824	381.2936582
ค่า I	523.4273	549.6240527	567.0043577
ค่า logC	-	-	-
	1.816423	1.655843606	1.563697383
ค่า logI	2.718856	2.74006573	2.753586397
ค่า C	0.015261	0.022088	0.0273088
ค่า I	523.4273	549.6240527	567.0043577



ภาพ จ - 1 แสดงความสัมพันธ์ของสมการ $y = 927.22x^{0.136}$ และ $R^2 = 0.999$ เพื่อหาเลขไอโอดีน แทนค่าในสมการ Y ได้ค่า Iodine เท่ากับ 542.95 ดังนั้น เลขไอโอดีนมีค่า เท่ากับ 542.95

ตาราง จ - 2 ผลการวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีนและเลขไอโอดีนของกากตะกอนและถ่านชาร์ที่ ระยะเวลา 30, 60 และ 120 นาที

เวลาที่ใช้	ID (mg/g)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	SD	ความแปรปรวน	(SD/X)	ค่า Error
กากตะกอนน้ำเสีย	93.13	76.81	112.38	90.21	14.69	215.7961	0.1577365	5.18
1 ชั่วโมง	221.32	220.82	216.68	226.47	4.1924	17.57621776	0.0189427	2.84
2 ชั่วโมง	206.86	206.46	201.31	212.82	4.852	23.541904	0.0234555	3.33
4 ชั่วโมง	200.03	199.42	201.97	198.74	2.6958	7.26733764	0.013477	0.98
6 ชั่วโมง	193.13	185.16	196.23	198.01	5.797	33.605209	0.0300161	4.02

ตาราง จ - 3 ผลการวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีนและเลขไอโอดีนของถ่านกัมมันต์ที่ระยะเวลา 30, 60 และ 120 นาที

เวลาที่ใช้	ID (mg/g)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	SD	ความแปรปรวน	(SD/X)	ค่า Error
30 นาที	470.59	454.57	471.04	486.17	13.03	169.7809	0.0278	4.56
60 นาที	562.95	542.60	585.63	560.62	17.71	313.6441	0.0315	6.24
120 นาที	612.54	602.78	620.89	613.95	7.46	55.6516	0.01218	2.64

2. การดูดซับเมทิลีนบลู

สูตรการคำนวณหาปริมาณการดูดซับสารละลายสีเมทิลีนบลู

$$\text{ปริมาณการดูดซับ } \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W}$$

เมื่อ C_0 และ C_e = ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นที่เวลาใด (mg/l)

V = ปริมาตรสารละลายที่ใช้ (l)

W = น้ำหนักถ่านกัมมันต์ที่ใช้ (g)

ตาราง จ - 4 ผลการวิเคราะห์ค่าการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์ที่ระยะเวลา 30, 60 และ 120 นาที

เวลาที่ใช่	MB (mg/g)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	SD	ความแปรปรวน	(SD/X)	ค่า Error
30 นาที	135.73	137.89	135.54	133.75	1.322	1.747684	0.0097	1.2
60 นาที	153.02	153.02	153.12	152.91	0.702	0.492804	0.0046	0.06
120 นาที	162.56	162.23	163.10	162.36	1.273	1.620529	0.0078	0.27

ภาคผนวก ฉ

ภาพเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและพื้นที่ผิวจำเพาะ



ภาพ ฉ - 1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด(SEM) รุ่น JEOL JSM-5910LV



ภาพ ฉ - 2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ Surface Area and Porosity Analyzer (BET)

ภาคผนวก ข

วิธีการที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุอาหารในผลิตภัณฑ์ของเหลว

1. วิเคราะห์ไนโตรเจน

Kjeldahl method วิธีตั้งชื่อเพื่อเป็นเกียรติให้แก่ Johan Kjeldahl นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก ที่คิดค้นวิธีนี้ให้สำเร็จประมาณ ปี พ.ศ. 2426 วิธีการดั้งเดิมคิดค้นขึ้นเพื่อวิเคราะห์ไนโตรเจนที่อยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์ แต่ต่อมาได้ รับการพัฒนาให้สามารถวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ได้ด้วย ขั้นตอนในการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดโดยวิธี Kjeldahl มี 3 ขั้นตอน คือ

วิธีเคจล ดาห์ล (Kjeldahl method) เป็นการวิเคราะห์โปรตีนในอาหารโดยการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดที่มีอยู่ในตัวอย่าง การวิเคราะห์หาโปรตีนด้วยวิธี Kjeldahl ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนหลักคือ

- 1 การย่อยตัวอย่าง (Digestion) ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น ไนโตรเจนในตัวอย่างจะเปลี่ยนเป็นแอมโมเนียมซัลเฟต $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงโดยมีสารเร่งปฏิกิริยา เช่น CuSO_4 , Se , HgSO_4 , HgO หรือ FeSO_4
- 2 การกลั่นแอมโมเนีย (Distillation) โดยใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ มาทำปฏิกิริยากับเกลือแอมโมเนียมซัลเฟตที่ได้จากการย่อยตัวอย่างแล้ว จะได้ก๊าซแอมโมเนีย ซึ่งจับก๊าซนี้ได้ด้วยสารละลายบอริก
- 3 การไตเตรตเพื่อหาปริมาณไนโตรเจน (Titration) เป็นการนำสารละลายกรดบอริก ซึ่งจับก๊าซแอมโมเนียไว้ มาไตเตรต กับสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟูริก
- 4 การคำนวณ นำปริมาณสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟูริก ที่ใช้ในการไตเตรต ไปคำนวณ หาปริมาณไนโตรเจน แล้วคูณกับ Kjeldahl factor ซึ่งค่าเฉลี่ยของไนโตรเจนในโปรตีนอยู่ที่ร้อยละ 16 ได้เป็นค่าโปรตีนหยาบ (crude protein)

2. การวิเคราะห์ธาตุฟอสฟอรัส

วิเคราะห์ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสในสารละลาย การวิเคราะห์ความเข้มข้นในปัจจุบันนิยมใช้วิธีวัดการดูดกลืนแสง (spectrophotometry) โดยจะต้องนำฟอสฟอรัสในสารละลายมาทำปฏิกิริยาให้เกิดเป็นสารดูดกลืนแสงก่อน แล้วจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง spectrophotometer คือ

Molybdenum blue method วิธีนี้วิเคราะห์โดยนำสารละลายที่สกัดได้ไปทำปฏิกิริยากับ ammonium molybdate เพื่อให้ฟอสฟอรัสกลายเป็นสารประกอบ ammonium phosphomolybdate จากนั้นรีดิวซ์สารประกอบเชิงซ้อนนี้ด้วย SnCl_2 , hydrazine หรือ ascorbic acid เพื่อให้ได้สารประกอบ molybdenum blue จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 625-730 nm หรือ 840-880 nm ค่า molar absorptivity ในช่วงความยาวคลื่น 840-880 nm มีค่าสูงกว่า ทำให้มีความไวในการวัดดีกว่า อย่างไรก็ตามเครื่องมือวัดบางเครื่องอาจไม่สามารถวัดได้ในช่วงนี้ หรือมีเสถียรภาพต่ำ ดังนั้น จึงควรเลือกใช้อย่างระมัดระวัง

3. การวิเคราะห์ธาตุโพแทสเซียม

ใช้วิธีการที่มีชื่อว่า Atomic emission spectrometry (AES) = วิธีการวิเคราะห์หาธาตุที่มีปริมาณน้อยๆ โดยใช้หลักการวัดค่าการปลดปล่อยพลังงานของอะตอมหรือไอออนอิสระเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนหรือพลังงานไฟฟ้า

เครื่อง ICP-AES เป็นเครื่องหาปริมาณธาตุ ใช้หลักการว่าเมื่อธาตุถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน มันจะแตกเป็นอะตอมอิสระและปล่อยคลื่นแสงที่มีความถี่เฉพาะตัวออกมา แหล่งความร้อนของเครื่องนี้เป็นอาร์กอนพลาสมา ซึ่งร้อนถึง 8000°C สูงพอที่กระตุ้นให้ธาตุทุกชนิดเปล่งคลื่นแสงออกมา และใช้สเปกโตรมิเตอร์วัดความเข้มของคลื่นแสงเฉพาะ ข้อดีของ ICP-AES เหนือ AAS คือสามารถวัดหลายๆ ธาตุพร้อมกันได้ แต่ข้อเสียของมันคือกินตัวอย่างเยอะและราคาแพงกว่า

ภาคผนวก ซ

บทความตีพิมพ์เผยแพร่

- 1) **Value added products from hydrothermal carbonization of sewage sludge.**
submitted to Biosystems Engineering.
- 2) **Characterization of Adsorbents from Hydrothermally Carbonized and Steam Activated Sewage Sludge.**
submitted to World Congress on Engineering 2013 (WCE 2013).

*Manuscript
Click here to view linked References

Value added products from hydrothermal carbonization of sewage sludge

Pannarai Saetea and Nakorn Tippayawong*

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand.

*Corresponding author: tel. +66-5394-4146, fax +66-5394-4145, e-mail: n.tippayawong@yahoo.com

Abstract

This paper was about conversion of high ash content, wet waste stream into valuable products via thermal processing. Hydrothermal carbonization of sewage sludge was carried out at 200°C, 2.1 MPa in a closed reactor for 1 – 6 h. Main products were in solid and liquid phases. The resulting hydrochar was shown to have H/C and O/C ratios moving towards natural lignite. It was found to improve energetic content, and adsorption property in terms of iodine number. The aqueous solution was found to contain high concentration of plant food nutrients, especially nitrogen and potassium. They may be desirable for subsequent fuel and chemical production as well as applications in agriculture. The study shows that valuable products can be generated successfully from sewage sludge using hydrothermal carbonization.

Keywords: biomass; biochemicals; hydrochar; renewable energy; subcritical water; thermochemical conversion

1. Introduction

Sewage sludge is generated as an inevitable by-product of wastewater treatment activity. Their production is expected to rapidly increase with urbanization and industrial development. In Thailand, for example, about 4,000 tons per day of dry, treated sewage sludge solids are generated.

Sewage sludge consists of mostly offensive and toxic substances. It must be disposed of or managed properly, otherwise, serious effects on humans and ecological systems will occur. Several methods can be adopted for management of sewage sludge, such as landfill disposal, incineration and utilization in agriculture, but each of these options has important limitations. Both incineration and landfill are troubled by their lowly public image. There are always concerns with regards to associated costs and emissions. Application of sewage sludge to agricultural lands is restricted due to possible contamination to the soil and vegetation as well as hazardous consequences to animals and human. The decline of the traditional disposal routes for sewage sludge has created a strong demand for more cost effective and environmentally acceptable alternatives. This has motivated the research community to search for innovative and beneficial use of sewage sludge for years Krigtin and Sain, 2007; Smith et al., 2009 .

A very appealing method is hydrothermal carbonization (HTC), also known as sub-critical water or hot compressed water carbonization. It is ideal for high moisture content material such as sewage sludge. HTC can be described as a thermochemical process for converting an organic feedstock into value added products, at moderate temperatures (180 – 350°C), and pressures (2 – 10 MPa) in a presence of liquid water. Hydrothermal degradation of organic matter and synthesis of basic chemicals and fuels have recently gained considerable scientific interests (Sevilla and Fuentes, 2009a; Titirici and Antonietti, 2010; Funke and Ziegler, 2010; Ruiz et al., 2013). The use of char produced via HTC (i.e. hydrochar) has traditionally been focused on agronomic applications. Presently, it is possible to find a wide range of uses, mainly due to its properties and the diversity of materials that can be used in their synthesis. Consequently, hydrochars are regarded as valuable materials for various industrial, environmental, and agricultural applications. Proposed uses of hydrochar include an adsorbent, a carbon based smart material, an energy source, and a soil amendment agent (Wang et al., 2001; Cui et al., 2006; Titirici et al., 2007a; 2007b; Cao et al., 2007; Demir-Caken et al., 2009; Smith et al., 2009; Paraknowitsch et al., 2009; Sevilla and Fuentes, 2009a; 2009b; Titirici and Antonietti, 2010; Funke and Ziegler, 2010; Hu and Wang, 2010; Liu et al., 2010; Rillig et al., 2010; Sevilla et al., 2011; Libra et al.; 2011). Typically, in comparison with pyrolysis chars, hydrochars have lower carbon content, less aromatic structure, and less biologically stable

(Libra et al.; 2011), but the HTC process allows for higher carbon yield and overall energy efficiency when wet biomass is used. The significant benefits associated with HTC has led to a number of new research projects on waste stream carbonization (Funke and Ziegler, 2010; Berge et al., 2011; Libra et al., 2011). HTC has shown enormous potential as a green waste conversion technique, ultimately converting waste materials to value-added products, while promoting carbon recovery in the solid-phase (Funke and Ziegler, 2010; Berge et al., 2011; Libra et al., 2011; Hwang et al., 2012).

To date, there remain relatively few studies evaluating HTC of waste materials. Reported works on sewage sludge were even more limited. Notable studies on hydrothermal treatment of sewage sludge include Shanebleh (2000), Mumme et al. (2011) and Escala et al. (2013). However, none of these works have reported extensively on the effect of reaction time coupled to the mild HTC condition. The main objective of the present work was to investigate the amenability of sewage sludge for hydrothermal carbonization and to obtain hydrochar that is a solid energy carrier with a low energy demand. The HTC process as well as the characteristics of the obtained hydrochar and the liquid filtrate product were the focus of this experimental study.

2. Materials and Methods

2.1 Raw materials

Sewage sludge was obtained from a wastewater treatment plant of Chiang Mai University, Thailand. It was collected from the decantation and the secondary process, and then subjected to anaerobic stabilization and drying. The waste sample was dried at 105°C for 4 h to achieve constant weight, then comminuted and sieved into a uniform size. It was ground to particle diameter of less than 1 mm and stored in a desiccator for later use. All chemicals used were of analytical grade from J. T. Barker, Co., Ltd., (Bangkok, Thailand).

2.2 Carbonization process

The HTC experiments were carried out in a 1000 ml pressure reactor equipped with an external resistance heater and internal sensors for pressure and temperature. Dried sewage sludge (100

g) was dispersed in 300 ml of distilled water contained in a round-bottomed flask. Oxalic acid at 1:1 catalyst to feed mass ratio was added. The mixture was shaken vigorously to create a homogeneous suspension. Its pH was about 6. It was left at room temperature overnight, shaken again and then transferred to the reactor. The heater was then switched on. The reactor was heated up to 200°C at a heating rate of about 5°C/min. It was kept at this condition for 1, 2, 4, and 6 h, after which the heater was turned off and the heat insulation was dismantled. The reactor was allowed to cool down for about 15 h to ambient condition.

The solid (hydrochar) and liquid products were collected, and subsequently separated by filtration. The hydrochar was washed thoroughly with hot distilled water, and dried in an oven for 4 h at 105°C. At least three tests were performed for each condition. The hydrochar samples obtained were denoted according to carbonization time as H-1, H-2, H-4, and H-6, respectively.

2.3 Characterization of products

The raw material as well as the hydrochars were analyzed for their chemical composition. Proximate analysis was conducted using a proximate analyzer model TGA 701, according to ASTM E 870-82, E 871-82, E 872-82 and D 1102-84 standards. The LECO elemental analyzers model CHNS-932 and model VTF-900 were employed for ultimate analysis according to ASTM D 3176 and E 775-87 standards. The surface morphology was studied by scanning electron microscopy. Hydrochar imaging was carried out using a JEOL JSM-5910 LV Scanning Electron Microscope. During the SEM analysis, char samples were selected and imaged randomly to minimize bias. Magnifications between 500X and 1,000X were typically used. The standard test method for determination of adsorption characteristics in terms of iodine number of hydrochars was used (ASTM D 4607-94, 2002).

Kjeldahl method, molybdenum-blue method, and atomic emission spectroscopy (Perkin Elmer ICP-AES model Optima 3000) were used to determine the nutrient content of the liquid product. The interesting elements in this study were N, P, and K. All analytical determinations were performed in triplicate and average results were presented.

3. Results and Discussions

3.1 Hydrochars

Characteristics of sewage sludge and its hydrochars were evaluated to study changes of the raw material with respect to energy-related properties and chemical components. Against dried sewage sludge, Table 1 shows solid yields, ultimate analysis, proximate analysis, and heating value of the hydrochars.

For the raw material, it was observed that the dried sewage sludge had low fixed carbon, but notably high fractions of ash (40 %) and volatile organic matter (> 50 %). The hydrochar yields obtained from the HTC were dependent on carbonization time, in the 74 – 81 % range. Standard deviations of the mean yields are also shown. The values here were higher those reported by Escala et al. (2013) and Mumme et al. (2012) whose yields of sludge hydrochars were 56 – 69 %, and 36 – 72 %, respectively. Higher recovery of solid product was found at shorter reaction time. Increasing carbonization time led to a slight decrease in yield due to larger overall decomposition of biomass material, or because carbon in sewage sludge was progressively reacted and diffused out with volatile matter. Increase in fixed carbon and decrease in volatile matter content between the raw materials and hydrochars confirmed that carbonization took place. For the first 60 min, only volatile matter at the surface was removed. At longer reaction times, volatile matter in the interior of the particle would be removed, but with more difficulty than at the surface. The fixed carbon content from HTC was increased from 8.6 to 9.3, 12.2, 13.9 and 14.2 % for H-1, H-2, H-4 and H-6, respectively. A significant shift in fixed carbon content was not expected, due to an originally high ash content and mild HTC conditions applied.

Change in elemental composition of the solid material was observed as a result of carbonization. HTC of the sewage sludge led to an increase in the carbon content of the solid residue from 49 % (sewage sludge) to 56 – 58 % in the hydrochar samples. The high fraction of carbon was retained in the hydrochar products, while the rest mainly remained in the organic compounds that dissolved in the aqueous, similar to those reported in literature (Heilman et al., 2010; 2011). It should be noted gas generation from HTC was generally small (2 – 5%), according to Lu et al. (2012) and

Escala et al. (2013). There was slight reduction in the oxygen and hydrogen contents. These variations are consistent with the formation of a less condensed material. Chemical transformation of organic material to carbon rich material or coalification process may be presented using a van Krevelen diagram (Sevilla and Fuertes, 2009a). Atomic H/C and O/C ratios for sewage sludge and its hydrochars were plotted in Fig. 1, along with other substances (cellulose, lignite, and sub-bituminous coals) for comparison. Pathways for demethanation, dehydration, and decarboxylation were also illustrated. It was observed that the H/C and O/C ratios decreased after HTC, due mainly to dehydration and decarboxylation. Similar trend was reported by Parshetti et al. (2012) for similarly mild HTC condition (150°C, 20 min). Further carbonization was possible to increase the extent of coalification. At more severe HTC conditions (higher temperatures or longer times), the H/C and O/C ratios of hydrochars were expected to be similar to those associated with lignite and sub-bituminous coals. A significant advantage of HTC process is its simplicity that it only involves heating biomass in water in a confined system. Reaction temperature selected was 200°C because carbonization at this condition was reported to be able to sufficiently generate product that is well qualified and similar to coal quality Heilman et al., 2010. Higher temperatures would increase reaction pressure significantly, resulting in increased cost and complexity of processing equipment. However, it was clear that at the mild HTC condition considered here, reaction times of up to 6 h did not affect chemical composition of the final products significantly. The hydrochars produced showed only slight change in compositions for all conditions considered.

Analysis of hydrochar energetic content is also shown in Table 1. High heating value (HHV) was calculated based on Dulong's formula. Energy densification was defined as a HHV ratio between the hydrochar and the starting material. The calculated HHV and energy densification factor were found to increase with increasing carbonization time, showing a range of 22.8 – 23.7 MJ/kg and 1.11 – 1.15, respectively. This observation was in line with the increase in carbon content of the hydrochars, as both HHV and carbon are an indication of the degree of coalification obtained. With respect to the energy recovery factor, defined as a ratio between energy content in the hydrochar divided by that in the sewage sludge, it was found to be high, ranging from 85 to 91%.

At a fixed reaction temperature, reaction time was expected to have an influence on hydrochar microscopic properties. Images of representative sewage sludge and hydrochar are shown in Fig. 2. From a close inspection with SEM, a clear difference in surface morphology between the hydrochar and the sewage sludge was observed, showing the rupture of structure due to HTC process. The hydrochar appeared to be in brownish black colour, suggesting that it was not completely carbonized. It also showed a more uneven and rougher surface than the raw material. The breakdown of the structure may be contributed to full or partial degradation of lignocellulosic components of the raw material.

Iodine number is normally used as an indication of adsorption ability of a particular material. Iodine number of dried sewage sludge was found to be 93 ± 4 mg/g. Fig. 3 shows the results of iodine adsorption capability of hydrochars. The HTC process proved to develop porosity of dried sewage sludge. A high iodine number of about 222 ± 12 mg/g was found at 1 h. It decreased with increasing reaction time. For HTC temperature used here, it was considered not to be high enough to drive the inner volatile matter and tar out. Tar and volatile matter in the pores may obstruct reacting agent to expand into the structure. Thus, only limited numbers of pores were developed. Hence, as HTC time increased, iodine absorption capacity decreased dramatically because small pore structure was destroyed, resulting in larger pores. As a result, the ability to absorb iodine decreased. Low porosity of hydrochar implicated here was consistent with those reported by Parshetti et al. (2012) and Mumme et al. (2011). The high temperature and long reaction times were unfavorable for the porous structure of the char. The porous structure cracked, and the pores might be partially blocked as a result of the softening and melting of the material constituents, leading to a poor surface property (Heilman et al., 2010).

3.3 Liquid filtrate byproduct

It is generally known that water plays a significant role as a solvent and reactant in the HTC process. The liquid phase is expected to contain a high load of organics and inorganics. It may be recycled as a nutrient solution to agricultural lands. The liquid filtrate obtained was completely sterile after the HTC at 200°C. A slight drop in pH of the aqueous phase was observed after HTC reaction. It

is noted here that original pH of deionized water was at neutral. The liquid phase was found to be acidic which can be explained by the formation of a variety of organic acids that typically occur during the HTC process. In this work, analysis of the liquid product from HTC of sewage sludge was carried out for nutrient content. Results are shown in Table 2. The liquid phase was found to contain high values of potassium and nitrogen, while the phosphorus was relatively low. These findings were in qualitative agreement with those by Escala et al. (2013). Longer reaction time at this mild HTC condition did not appear to affect recovery of nutrient content significantly. This liquid product will be beneficial for reuse in agriculture.

4. Conclusion

In this work, hydrothermal carbonization of sewage sludge has been carried out. The waste can be thermally converted into carbonaceous solid product with high yields of 74 – 81 %. The resulting hydrochar had a higher energetic content and better adsorption capability than the starting raw material. Longer carbonization times increased the hydrochar's fixed carbon and carbon content, but decreased its yields and iodine adsorption ability. The sterile liquid product contained high nutrients. This work demonstrated that the HTC process offers attractive and alternative technique for conversion of sewage sludge to value added products. Further works may be performed to gain better understanding of the underlying process, to characterize related properties, and to identify applications for these products.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Scientific Services, Ministry of Science and Technology, and the Mae Moh Laboratory, Electricity Generating Authority of Thailand for technical support.

References

- Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R. V., Chappell, M., & Bae, S. (2011). Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental Science & Technology*, 45, 5696-5703.
- Cao, S., Sun, Y., & Wang, G. (2007). Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments. *Journal of Power Sources*, 167, 250-257.
- Cui, X., Antonietti, M., & Yu, S.-H. (2006). Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. *Small*, 2, 756-759.
- Demir-Caken, R., Baccile, N., Antonietti, M., & Titirici, M. (2009). Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry of Materials*, 21, 484-490.
- Escala, M., Zumbuhl, T., Koller, Ch., Junge, R., & Krebs, R. (2013). Hydrothermal carbonization as an energy efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: a feasibility study on a laboratory scale. *Energy & Fuels*, 27, 454-460.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4, 160-177.
- Heilmann, S. M., Davis, H. T., Jader, L. R., Lefebvre, P. A., Sadowsky, M. J., Schendel, F. L., von Keitz, M. G., & Valentas, K. J. (2010). Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass & Bioenergy*, 34, 875-882.
- Heilmann, S. M., Jader, L. R., Sadowsky, M. J., Schendel, F. L., von Keitz, M. G., & Valentas, K. J. (2011). Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass & Bioenergy*, 35, 2526 – 2533.
- Hu, B., & Wang, K. (2010). Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, 22, 813-828.
- Hwang, I. H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T., & Matsuo, T. (2012) Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment. *Waste Management*, 32, 410-416.

- Krigstin, S., & Sain, M. (2007). Fractionation of dry recycled papermill sludge to higher value components. *Journal of Biobased Materials & Bioenergy*, 1, 315 - 322.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., Fühner, C., Bens, O., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2, 89–124.
- Lu, X., Jordan, B., & Berge, N. D. (2012). Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Management*, 32, 1353-1365.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakite, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102, 9255–9260.
- Paraknowitsch, J. P., Thomas, A., & Antonietti, M. (2009). Carbon colloids prepared by hydrothermal carbonization as efficient fuel for indirect carbon fuel cells. *Chemistry of Materials*, 21, 1170–1172.
- Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2012). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.042>
- Rillig, M. C., Wagnera, M., Salema, M., Antunesa, P. M., Georgea, C., Ramkeb, H. G., Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2010). Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology*, 45, 238–242.
- Ruiz, H. A., Rodriguez-Jasso, R. M., Fernandes, B. D., Vicente, A. A., & Teixeira, J. A. (2013). Hydrothermal processing as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 21, 35-51.
- Sevilla, M., Fuertes, A. B., & Mokaya, R. (2011). High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1400-1410.

- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009a) The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47, 2281–2289.
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009b) Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry - a European Journal*, 15, 4195–4203.
- Shanableh, A. (2000). Production of useful organic matter from sludge using hydrothermal treatment. *Water Research*, 34, 945-951.
- Smith, K. M., Fowler, G. D., Pullket, S., & Graham, N. J. D. (2009). Sewage sludge based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, 43, 2569-2594.
- Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39, 103–116.
- Titirici, M. M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007a). Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?. *New Journal of Chemistry*, 31, 787–789.
- Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S.-H., Muller, J. O., & Antonietti, M. (2007b). Direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, 19, 4205–4212.
- Wang, Q., Li, H., Chen, L., & Huang, X. (2001). Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39, 2211-2214.

FIGURE AND TABLE CAPTION

Fig. 1 van Krevelen diagram of the sewage sludge (■) and its hydrochars; H-1 (●), H-2 (▲), H-4 (Δ), H-6 (○), including data of cellulose (□), lignite (◆) and sub-bituminous (◇) coals for comparison. The arrows represent demethanation, dehydration and decarboxylation pathways.

Fig. 2 SEM images of (a) dried sewage sludge and (2) resulting hydrochars

Fig. 3 Effect of HTC time on iodine adsorption ability of hydrochars

Table 1 Chemical characteristics and properties of dried sewage sludge and its hydrochars from HTC at 200°C and 1 to 6 h

Table 2 Properties of liquid by-products from HTC at 200°C and 1 to 6 h

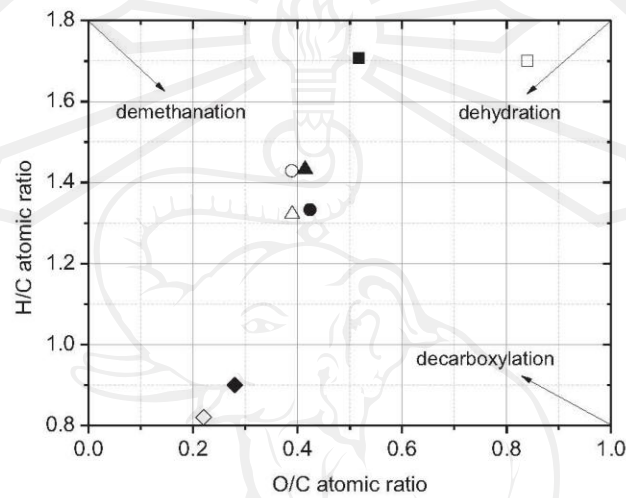


Fig. 1 van Krevelen diagram of the sewage sludge (■) and its hydrochars; H-1 (●), H-2 (▲), H-4 (△), H-6 (○), including data of cellulose (□), lignite (◆) and sub-bituminous (◇) coals for comparison. The arrows represent demethanation, dehydration and decarboxylation pathways.

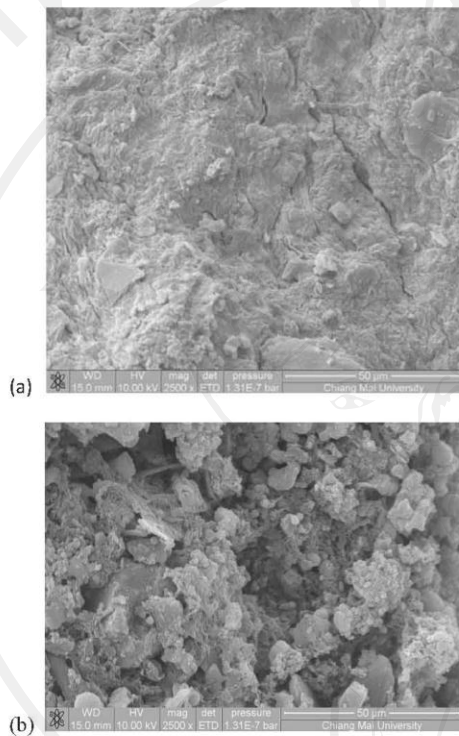


Fig. 2 SEM images of (a) dried sewage sludge and (b) resulting hydrochars

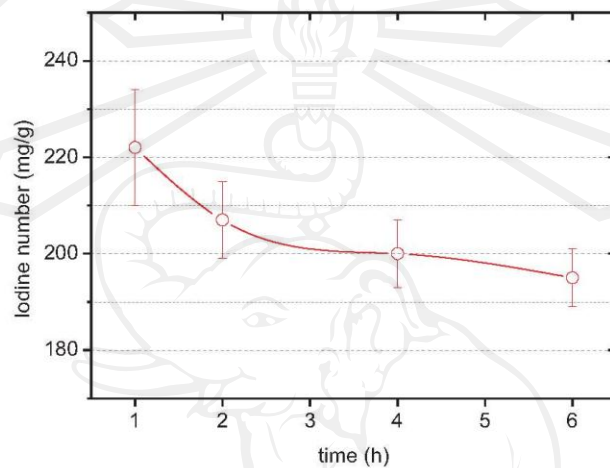


Fig. 3 Effect of HTC time on iodine adsorption ability of hydrochars

Table 1 Chemical characteristics and properties of dried sewage sludge and its hydrochars from HTC at 200°C and 1 to 6 h

	sewage sludge	H-1	H-2	H-4	H-6
Yield (% w/w)	-	81.2 ± 0.4	80.0 ± 1.1	77.1 ± 0.9	73.6 ± 0.5
Elemental analysis (%)					
C	49.3	57.6	56.1	58.1	57.1
H	7.0	6.4	6.7	6.4	6.8
N	8.4	4.2	3.8	4.2	4.5
O	34.0	32.6	31.0	30.2	29.6
S	1.3	1.1	1.0	1.1	1.0
Proximate analysis (%)					
Ash	40.0	50.6	49.7	48.7	48.4
Volatile matter	51.5	39.8	37.9	37.4	37.2
Fixed carbon	8.6	9.3	12.2	13.9	14.2
HHV (MJ/kg)	20.6	22.8	23.0	23.4	23.7
Energy densification	-	1.11	1.12	1.14	1.15
Energy recovery (%)	-	91.3	90.1	88.7	85.4

Table 2 Properties of liquid by-products from HTC at 200°C and 1 to 6 h

	L-1	L-2	L-4	L-6
N (mg/L)	2392 ± 10	2393 ± 12	2396 ± 11	2419 ± 15
P (mg/L)	804 ± 8	809 ± 11	811 ± 6	813 ± 10
K (mg/L)	1516 ± 12	1516 ± 9	1517 ± 8	1519 ± 11

Characterization of Adsorbents from Hydrothermally Carbonized and Steam Activated Sewage Sludge

Pannarai Saeta and Nakorn Tippayawong*

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand.

*Corresponding author: tel. +66-5394-4146, fax +66-5394-4145, e-mail: n.tippayawong@yahoo.com

Abstract

Carbonaceous adsorbent was prepared by physical activation of hydrochars obtained from hydrothermal carbonization (HTC) of sewage sludge. Steam activation largely enabled porosity development in the hydrochars. The resultant activated carbon was characterized for chemical adsorption ability, specific surface area, and scanning electron microscopic images. The results indicated that the best quality sewage sludge activated carbon (SSAC) was obtained at activation time of 120 min. It was observed that the product had maximum iodine value of 612 mg/g, MB adsorption capacity of 162 mg/g, and specific surface area of 585 m²/g. These properties were comparable to those from commercial activated carbon. HTC and physical activation with steam proved to be effective methods for preparation of low cost adsorbents from sewage sludge. The SSAC obtained from these processes showed good potential for adsorption or soil conditioning.

Keywords: Activated carbon, Biomaterials, Carbonization, Subcritical water, Waste valorization

1. Introduction

Wastewater treatment process generates large amount of sewage sludge. Sewage sludge comprises mostly offensive, pathogenic and toxic substances. It must be disposed of or managed properly, otherwise, adverse effects on human health and the environments will occur. There are a number of safe and sustainable options with regards to disposal and utilization of these solid byproducts. Since sewage sludge contains large amount of organic materials, a popular treatment route for sewage sludge is to convert it into fuels or high value chemicals. Almost any carbonaceous materials can be used as a precursor for the preparation of activated carbon (AC). Sewage sludge has been suggested and demonstrated as a suitable raw material for the production of AC due to its richness in volatile components (Calvo et al., 2001; Tay et al., 2001; Bagreev et al., 2001; Mendez et al., 2005; Rozada et al., 2005; Rio et al., 2006; Kim et al., 2009; Otero et al., 2009; Smith et al., 2009). Typically, AC is generated using chars from pyrolysis of organic material, that undergo subsequent activation process with an agent (air, steam, CO₂) at high temperatures. Production cost of AC is directly associated to energy consumption. Hence, improvement of energy efficiency of the process would be beneficial.

A possible method to convert biomass into chars is by hydrothermal carbonization (HTC). The HTC process is relatively simple and low cost. It takes place effectively only in water. The products of the HTC are a carbon rich solid or "hydrochar" and a liquid filtrate. A small amount of gas is also produced. The process is considered to be more energetically efficient than pyrolysis, largely because (i) milder thermal conditions are employed, (ii) the process is exothermic, and (iii) wet materials can be used directly with no drying required (Sevilla and Fuertes, 2009; Titirici and Antonietti, 2010; Funke and Ziegler, 2010; Ruiz et al., 2013). Utilizing HTC to enhance production of AC from sewage sludge would be very interesting (Roman et al., 2013).

This work presents an attempt to improve hydrothermally carbonized sewage sludge using physical activation by steam to produce carbonaceous adsorbent. HTC of sewage sludge at mild condition followed by physical activation by hot steam was performed to prepare sewage sludge activated carbon (SSAC). Adsorption performances of produced AC were investigated to evaluate the effects of contact time on adsorbent dosage and specific surface area.

2. Materials and Methods

2.1 Raw material

Anaerobically stabilized sewage sludge from the treatment plant of Chiang Mai University, Thailand was used as starting material. The raw sewage sludge was dried at 105°C for 4 h to achieve constant weight, then comminuted and sieved into a uniform size. Dried sludge was milled to particle diameter of less than 1 mm and used as starting material.

2.2 HTC process

Carbonization experiments were carried out in a 1000 ml pressure reactor equipped with an external resistance heater and internal sensors for pressure and temperature, shown in Fig. 1. Dried sewage sludge (100 g) and distilled water (400 ml) were mixed in a round-bottomed flask and shaken vigorously to create a homogeneous suspension. The mixture was then transferred to the reactor. Reactions were carried out at 200°C for 1 h. After the heater was turned off and the heat insulation was dismantled, the reactor was allowed to cool down to ambient condition. The reaction products were subsequently filtered. The hydrochar was washed well with deionized hot water. The slurry was filtered through fluted filter paper and the solids were dried for 4 h at 105°C. The dry char was weighed.

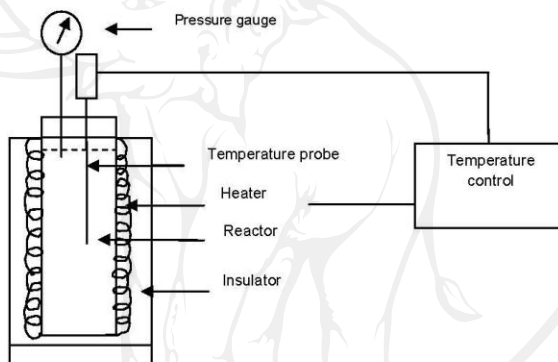


Fig. 1 Reactor for HTC process

2.3 Synthesis of activated carbon

After the dehydrated sewage sludge was hydrothermally carbonized, the hydrochar was physically activated in hot steam atmosphere. Overall procedure is summarized in Fig. 2. The hydrochar from HTC were crushed and sieved to particle sizes less than 1 mm. The hydrochar (10 g) was then charged into the fixed bed reactor. The heating rate supplied was 10 °C/min and N₂ was continuously passed at an 80 m³/min. Once the temperature was stabilized at 900 °C, steam was fed at a flow rate of 20 cm³/min for the activation time between 30, 60, and 120 min. The resulted product was subsequently dried at 105°C for 4 h to constant weight. It was then crushed and sieved into the desired particle size, which was designated as SSAC, and stored in vacuum desiccators for later analysis and characterization.

2.4 Characterization of SSAC

Tests were run on the adsorption of methylene blue (MB) and iodine onto the SSAC obtained. Iodine number in the characterization of AC was determined, based on ASTM D 4607-94. The adsorption of aqueous iodine was considered a simple and quick test for evaluating the surface area of the AC associated with pores larger than 1 nm (Bacacoui et al., 2001). The iodine value, defined as the amount of iodine adsorbed per gram of activated carbon at an equilibrium concentration of 0.02 N, was measured according to ASTM D 4607-94. Adsorption tests with MB were run discontinuously and with magnetic stirring at 25°C. Specific surface area was measured using BET method from the N₂ adsorption. The surface physical morphology of SSAC was inspected using a scanning electron microscope (SEM).

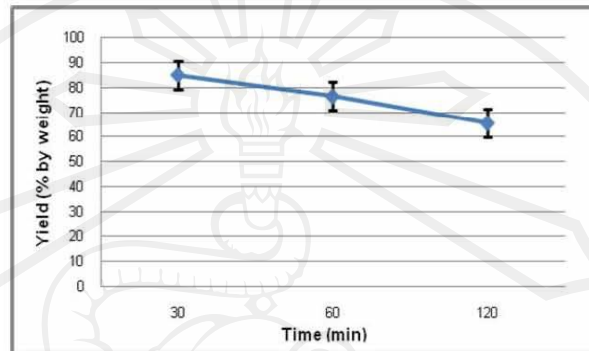


Fig. 3 Effect of activation time on yield of SSAC

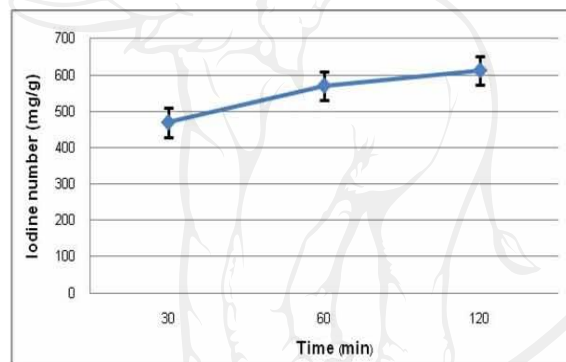


Fig. 4 Effect of activation time on iodine number of SSAC

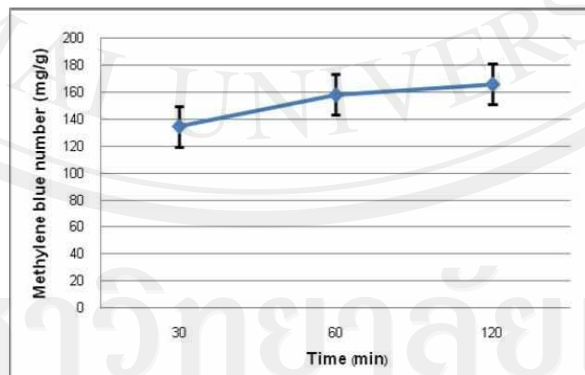


Fig. 5 Effect of activation time on MB adsorption of SSAC

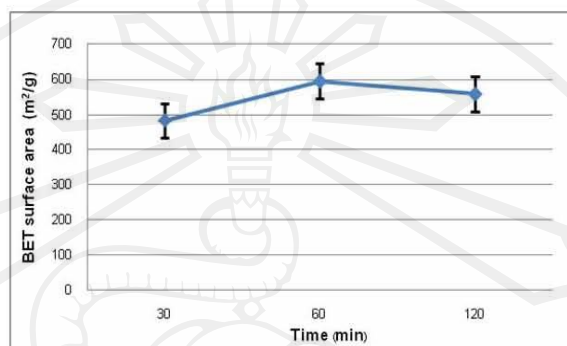


Fig. 6 Effect of activation time on BET surface area of SSAC

The effect of activation time on adsorption of MB is shown in Fig. 5. The MB adsorption rates increased dramatically in the first 60 min, and reached equilibrium gradually at 120 min. The high adsorption rate during the initial period was due to a number of available adsorption sites. As these sites became progressively covered, the rate of adsorption decreased. This result is in agreement with the finding reported by Yue et al. (2011a). As shown in Fig. 5, the amount of MB increased from 134 to 162 mg/g at 30 and 120 min, respectively. The maximum adsorption capacities of MB onto different adsorbents prepared from various solid wastes, are reported elsewhere (Yue et al., 2011b). Although the published values were obtained under different experimental conditions, they may be useful as a criterion for comparing the adsorption capacities. It can be seen that the adsorption capacity of SSAC obtained in this work was smaller than other adsorbents. The adsorption capacity of SSAC was 162 mg/g. It should be noted that, under the same processing conditions, the adsorption of SSAC was better than that used by Yue et al. (2011a). The reason may be that SSAC was mainly of transition pore structure, and beneficial to adsorb the big member materials.

Specific surface areas of SSAC was about 483 – 595 m²/g, shown in Fig. 6. An increase in specific surface area of SSAC was observed after carbonization and activation. Specific surface area of commercial activated carbon was about 500 – 1200 m²/g, which was used as a standard material during the test. SSAC had a similar specific surface area to commercial activated carbon, indicating a great potential for surface adsorption.

At 120 min activation time, the SSAC appeared to have maximum MB and iodine number. The properties of the SSAC in this condition showed yield of 65.5 %, iodine number of 612.54 mg/g, MB number of 162.86 mg/g and BET surface area of 584 m²/g, respectively. The iodine number, meets the standard of the commercial activated carbon of TS 900-1989 (over 600 mg/g).

Fig. 7 shows the SEM images of hydrochar product in comparison with SSAC. The structure of hydrochar product was dense and porosity was low (Fig. 8a). After activation process, it was noted that micropores were formed on the surface of SSAC, and its surface appeared to be coarser and rougher than hydrochar. The smooth surface observed for hydrochar was developed by the melting and fusion process of the organic substance and other small molecules compounds in sewage sludge, such as pectin and inorganic compounds (Yue et al., 2011b). Pores of different size and shapes can be observed, as shown in Fig. 8(b). This may be attributable to decomposition of organic matters during activation process. The pores on the surface of SSAC were enhanced, as a result of drilling and expansion of steam to pores during activation. The vesicles on the rougher surface of SSAC resulted from the release of volatile gas contained in the softened biomass matrix during the pyrolysis process. The matrix became brittle and the collapses of part of vesicles were observed on the surface of hydrochar. As for SSAC, the vesicles were formed through chemical bonds decomposition and fragmentation release from sewage sludge matrix taking into account the fact that hydrolysis reaction was predominant for biomass hydrothermal treatment.

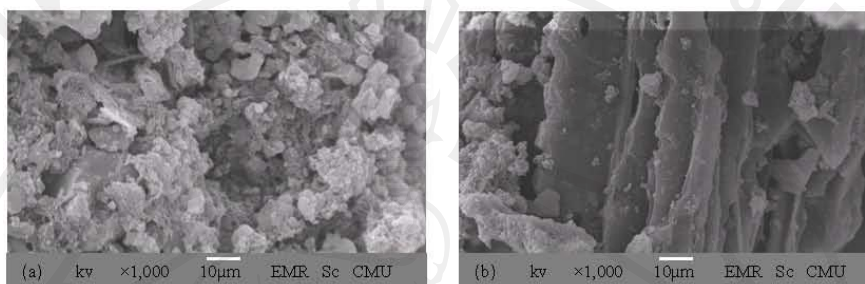


Fig. 7 SEM images of (a) hydrochar and (b) SSAC

4. Conclusion

In this study, the SSAC with remarkable adsorptive prosperities was successfully prepared from sewage sludge by HTC followed by physical activation with steam. The mild HTC condition proved to change proximate components of the hydrochars slightly with time, but improve pore structure, hence adsorption in terms of iodine number significantly. Activation with steam was shown to result in better adsorbent. However, at longer activation time, decreases in yield and micropores were observed. At optimum condition, the AC showed yield of 65 %, iodine number of 612 mg/g, MB number of 162 mg/g and BET surface area of 590 m²/g, respectively. The maximum adsorption of MB, iodine number and specific surface areas of SSAC were found to be similar to commercial activated carbon. This study demonstrated that SSAC can be used as an effective, low cost alternative adsorbent.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Scientific Services, Ministry of Science and Technology, and the Mae Moh Laboratory, Electricity Generating Authority of Thailand for technical support.

References

- Bacaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Luu, R. P. T., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39, 425-432.
- Bagreev, A., Bandoz, T. J., Locke, D.C., 2001. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*, 39, 1971-1979.
- Calvo, L. F., Otero, M., Morán, A., García, A. I., 2001. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. *Bioresource Technology*, 80, 143-148.
- Funke, A., Ziegler, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4, 160-177.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J., 1991. Activated Carbon. Ellis Harwood Limited, Poland.
- Kim, T. H., Nam, Y. K., Park, C., Lee, M., 2009. Carbon source recovery from waste activated sludge by alkaline hydrolysis and gamma-ray irradiation for biological denitrification. *Bioresource Technology*, 100, 5694-5699.
- Mendez, A., Gasco, G., Freitas, M. M. A., Siebielec, G., Stuczynski, T., Figueiredo, J. L., 2005. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, 108, 169-177.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., 2003. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid & Interface Science*, 262, 179-193.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล

นางสาวพรรณราย แซ่เตีย

วัน-เดือน-ปีเกิด

20 กันยายน 2527

ประวัติการศึกษา

ปีการศึกษา 2546

สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลาย ที่โรงเรียนหอพระ จังหวัด
เชียงใหม่

ปีการศึกษา 2551

สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จากคณะ
วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่