
การกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู

Dye Removal of Textile Wastewaters using Crab Shell Activated Carbon

อรดี ฤทธิชัย¹ และ ศศิธร มั่นเจริญ^{1,2*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Auradee Ritthichai¹ and Sasithorn Muncharoen^{1,2*}

¹Department of Chemistry, Faculty Science, Burapha University

²Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry,
Faculty of Science, Burapha University

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูเพื่อใช้กำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ พบว่าการคาร์บอนไนเซชันถ่านด้วยการเผาเปลือกปูที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที และกระตุ้นถ่านคาร์บอนไนเซชันด้วยซิงค์คลอไรด์ในอัตราส่วนน้ำหนักแห้งของถ่านต่อซิงค์คลอไรด์ 1:2 ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที เป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้ได้ศึกษาปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อการดูดซับสีเมทิลีนบลู ได้แก่ ปริมาณถ่านกัมมันต์ เวลาเข้าสู่สมดุล ความเป็นกรดต่าง และไอโซเทอมของการดูดซับ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณถ่านที่เหมาะสมในการดูดซับเท่ากับ 32 กรัมต่อลิตร เวลาในการดูดซับที่เหมาะสมเท่ากับ 150 นาที ความเป็นกรดต่างเท่ากับ 5.0 และไอโซเทอมของการดูดซับของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์ และเมื่อนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปประยุกต์ใช้สำหรับการกำจัดสีย้อมในน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อม พบว่า สีย้อมในน้ำทิ้งตัวอย่างมีความเข้มสีลดลงร้อยละ 63.5 – 75.6 ในการบำบัดเพียงครั้งแรก

คำสำคัญ : เปลือกปู ถ่านกัมมันต์ การดูดซับ สีย้อม

Abstract

In this work, preparation procedure of crab shell activated carbon was developed for removal of dye in textile wastewaters. The optimal conditions for the preparation were observed that the crab shell was carbonized at 400 °C for 90 min and activated by using zinc chloride with the ratio of the dry weight between charcoal and zinc chloride at 1:2 and then heated at 650 °C for 120 min. Additionally, some factors that affecting on the methylene blue (MB) adsorption such as amount of activated carbon, equilibrium time, pH and adsorption isotherm were investigated. It was found that the appropriated amount of charcoal to adsorb MB was 32 g/L, optimal contacting time was 150 min., and pH was 5.0. The adsorption behavior of activated charcoal fitted Langmuir isotherm. Furthermore, the obtained activated carbon was applied to remove dye in textile wastewaters. The results showed that color intensity of dye was decreased in the range of 63.5% – 75.6%.

Keywords : crab shell, activated carbon, adsorption, dye

*Corresponding author. E-mail: muncharoen@buu.ac.th

บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยมีการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมยานยนต์ และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ซึ่งอุตสาหกรรมเหล่านี้ได้สร้างปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และนับวันยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งมลพิษทางน้ำ เพราะในอุตสาหกรรมต่างๆ จำเป็นต้องใช้น้ำในกระบวนการผลิต ตัวอย่างเช่น โรงงานฟอกย้อมสีในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ที่มักจะปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำทิ้ง ซึ่งทำการบำบัดได้ยาก อย่างไรก็ตามแม้ว่าสีย้อมจะมีความเป็นพิษในระดับต่ำ แต่สีย้อมที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันเป็นสีที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพและเป็นสารที่มีสีเข้ม ดังนั้นแม้มีปริมาณสีย้อมอยู่ในน้ำเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้น้ำมีสีที่น่ายังเกลียดแก่ผู้ที่พบเห็น และหากโรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้ปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยไม่มีการบำบัดก็จะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำหรือบริเวณรอบแหล่งน้ำนั้น ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นที่ต้องมีมาตรการควบคุมมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ เช่น ค่าความเป็นกรดด่าง (pH) ค่าทีดีเอส (Total Dissolved solids: TDS) ความเค็ม (Salinity) ปริมาณโลหะหนัก สีและกลิ่น เป็นต้น (ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, 2539)

ปัจจุบันงานวิจัยทางการบำบัดสีในตัวอย่างน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมสีมักนิยมใช้วิธีการดูดซับ ซึ่งตัวดูดซับที่ภาคอุตสาหกรรมนิยมใช้อย่างแพร่หลายคือ ถ่านกัมมันต์ เพราะเป็นวิธีการที่สะดวกและเหมาะสมที่สุดในการบำบัดสีจากน้ำทิ้งโรงงานฟอกย้อมสี (รัชนิย์ รุกขชาติ, 2553) แต่เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ขายตามท้องตลาดมีราคาแพง อาจเป็นสาเหตุให้โรงงานบางแห่งละเลยการบำบัดน้ำทิ้งให้อยู่ในมาตรฐาน จึงทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ด้วยเหตุนี้นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามพัฒนาวิธีต่างๆ ในการนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง (Activated carbon regeneration) (Alvarez *et. al.*, 2004; Weng & Hsu, 2008; Do *et. al.*, 2011; Guo *et. al.*, 2011) แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการนำกลับมาใช้ใหม่ของถ่านกัมมันต์นั้น นอกจากจะเป็นการเพิ่มต้นทุนในการบำบัดน้ำทิ้งแล้วยังพบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่นำกลับมาใช้ใหม่นั้นลดลงอีกด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการใช้ (Virgin activated carbon) (Gupta & Suhas, 2009) ดังนั้นจึงเป็นแรงจูงใจให้นักวิทยาศาสตร์คิดค้นผลิตถ่านกัมมันต์ที่ทำจากวัสดุที่มีราคาถูก เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับในการบำบัดน้ำทิ้งด้วยกระบวนการดูดซับ เช่นเดียวกับประเทศไทย ส่วนใหญ่กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์

ที่ผ่านมามักใช้วัตถุดิบที่เป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ซึ่งจัดเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีราคาถูก เช่น กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม เขาสัตว์ และกระดูกสัตว์ เป็นต้น (อรรวรรณ ศิริโชค และคณะ, 2543)

ด้วยเหตุผลข้างต้นทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะนำเปลือกปูซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ที่มีอยู่ในท้องถิ่นมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสี ซึ่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้โคโคซานเป็นตัวดูดซับ (Juang *et. al.*, 1997) โดยงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาวิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยการกระตุ้นเชิงเคมี และหาประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกปู โดยการนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพต่างๆ เช่น ความชื้น ปริมาณเถ้า สารระเหย คาร์บอนคงตัว และการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้ อีกทั้งการประยุกต์ใช้ในการดูดซับสีจากน้ำทิ้งในโรงงานฟอกย้อมสี เพื่อเป็นการส่งเสริมให้มีการนำวัสดุเหลือใช้ในท้องถิ่นมาสร้างคุณค่าให้ประโยชน์ต่อสังคมและเป็นการรักษาสิ่งแวดล้อมทางหนึ่งด้วย

วิธีการวิจัย

1. การเตรียมวัตถุดิบ

นำเปลือกปูที่ผ่านการแกะเนื้อออกแล้ว (ตลาดท่าเทียบเรือประมง จังหวัดปัตตานี) มาล้างด้วยน้ำสะอาดหลายๆ ครั้ง เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกให้หมด แล้วนำไปตากแดดให้แห้งสนิท จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งเป็นภาพถ่ายเปลือกปูที่ผ่านการล้างทำความสะอาด (ภาพที่ 1 (ก)) และผ่านการอบ (ภาพที่ 1 (ข)) และร่อนด้วยตะแกรงร่อนขนาด 20 10 และ 5 mesh ก่อนที่จะนำไปผ่านกระบวนการกระตุ้นเชิงเคมีต่อไป

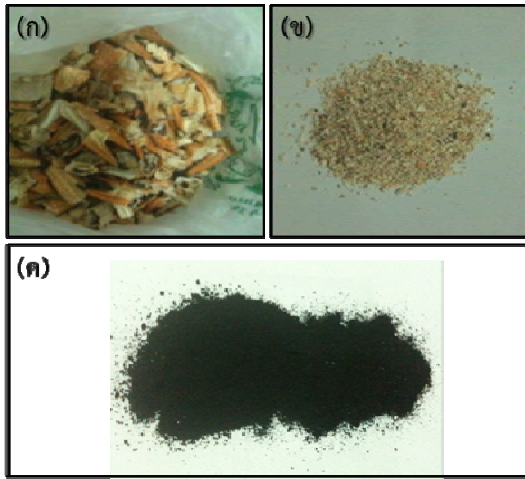
2. การเตรียมถ่านกัมมันต์

2.1 การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการคาร์บอนเซชันวัตถุดิบ

ซึ่งเปลือกปูที่ผ่านการอบและร่อนแล้วหนัก 10.0 กรัม ใส่ครุชีเบิลพร้อมฝาปิด แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำถ่านที่ได้มาวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีน (D4607-94 (2006)) โดยเลือกถ่านที่สามารถดูดซับไอโอดีนได้ดีที่สุดมาใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

2.2 การศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการคาร์บอนเซชันวัตถุดิบ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.1 โดยเลือกถ่านที่ถูกคาร์บอนเซชันด้วยอุณหภูมิที่สามารถดูดซับไอโอดีนได้ดีที่สุดมาทำการ



ภาพที่ 1 ภาพถ่าย (ก) เปลือกกบุงที่ผ่านการล้างทำความสะอาดและอบแห้ง (ข) เปลือกกบุงที่บดให้ขนาดเล็กลง และ (ค) ถ่านกัมมันต์จากเปลือกกบุงที่พร้อมนำไปใช้กำจัดสีย้อม

ศึกษาระยะเวลาในการคาร์บอนเซชันที่เหมาะสมในช่วงเวลา 30-150 นาที จากนั้นนำถ่านที่ได้มาวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีน โดยพิจารณาจากค่าการดูดซับไอโอดีนได้ดีที่สุดของถ่าน เพื่อใช้เป็นระยะเวลาที่เหมาะสมในการคาร์บอนเซชันต่อไป

2.3 การศึกษาสารกระตุ้นที่เหมาะสม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.1 โดยเลือกใช้สภาวะในการคาร์บอนเซชันที่เหมาะสม จากนั้นนำมากระตุ้น โดยใช้สารกระตุ้น 3 ชนิด คือ กรดฟอสฟอริก โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์คลอไรด์ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักแห้งของถ่านต่อสารกระตุ้นเป็น 1:1 แล้วนำไปเผากระตุ้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที (เป็นอุณหภูมิและเวลาในการเผากระตุ้นที่เหมาะสม โดยพิจารณาจากค่าการดูดซับไอโอดีน ซึ่งผลการศึกษาไม่ได้นำเสนอในบทความวิจัยนี้) แล้วนำถ่านที่ได้มาวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีน

2.4 การศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักแห้งของถ่านและสารกระตุ้นที่เหมาะสม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.3 โดยใช้สารกระตุ้นที่เหมาะสมมาศึกษาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักแห้งของถ่านและสารกระตุ้นที่อัตราส่วนต่างๆ กัน คือ 1:1 1:2 และ 1:3 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที แล้วนำถ่านที่ได้มาวิเคราะห์ค่าการดูดซับไอโอดีน

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ

การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ปริมาณความชื้น (D3173-11) ปริมาณเถ้า (D3174-11) ปริมาณสารระเหย

(D3174-11) และปริมาณคาร์บอนคงตัว ตามวิธีมาตรฐานของ ASTM (2011-2012) นอกจากนี้ นำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและพื้นผิว โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM (บริษัท LEO รุ่น LEO 1450 VP)) ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า

4. การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์จากเปลือกกบุง

4.1 การศึกษาปริมาณถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสม

ชั่งถ่านกัมมันต์ที่มีน้ำหนักตั้งแต่ 0.0-2.0 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ที่บรรจุสารละลายเมทิลีนบลู เข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 มิลลิตร จากนั้นนำขวดดังกล่าวมาเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เป็นเวลา 120 นาที กรองถ่านกัมมันต์ออกจากนั้นไปหาความเข้มข้นที่เหลือจากการดูดซับโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Biochrom LiBra S32, UK) ที่ความยาวคลื่น 667 นาโนเมตร นำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการดูดซับสีเมทิลีนบลู ตามสมการที่ (1) (รวินทร์ สุทธะนันท์ และ โกวิทป์ ปิยะมังคลา, 2551)

$$\% \text{ Adsorption} = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e คือ ความเข้มข้นของของเมทิลีนบลู ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

4.2 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 4.1 โดยใช้ปริมาณถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมมาทำการศึกษาระยะเวลาในเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เป็นเวลา 30-240 นาที กรองถ่านกัมมันต์ออก แล้วนำสารละลายไปคำนวณหาความเข้มข้นที่เหลือจากการดูดซับโดยใช้เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ นำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการดูดซับสีเมทิลีนบลู ดังสมการที่ (1)

4.3 การศึกษาความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมของสารละลายเมทิลีนบลู

การศึกษาความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมของเมทิลีนบลูนี้ทำการทดลองโดยการชั่งถ่านกัมมันต์หนัก 0.8 กรัม ใส่ลงในสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่มีช่วงความเป็นกรดต่างระหว่าง 3.0-11.0 จากนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 4.1

4.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสี่เมทิลีนบลูของ ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู

ซึ่งถ่านกัมมันต์ตามน้ำหนักที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษา ในข้อ 4.1 โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 25 50 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นทำการทดลอง เช่นเดียวกับข้อ 4.2 นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟตามทฤษฎีของ แลงเมียร์และฟรุนดลิช เพื่อหาความสัมพันธ์ของไอโซเทอมการดูดซับสี่เมทิลีนบลูด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู

5. การประยุกต์ใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูในการดูดซับสีจาก ตัวอย่างน้ำทิ้ง

กรองตัวอย่างน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมสี (โรงงานผลิต ผ้าบาติก จังหวัดปัตตานี) แล้วนำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืน แสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (เพื่อใช้เป็นค่า การดูดกลืนแสงเริ่มต้นของตัวอย่างน้ำทิ้งก่อนการบำบัด แสดง ในเส้นประ ดังภาพที่ 11) จากนั้นตัวอย่างน้ำทิ้งปริมาตร 25 มิลลิตร เติมถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูหนัก 0.8 กรัมลงไป เขย่าน้ำทิ้งตัวอย่าง ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เป็นเวลา 150 นาที กรอง ถ่านกัมมันต์ออก แล้วนำสารละลายไปหาค่าการดูดกลืนแสงหลังจาก ผ่านการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์แล้ว และนำผลค่าการดูดกลืนแสง ที่ได้มาคำนวณค่าร้อยละการดูดกลืนแสงที่ลดลง เปรียบเทียบกับค่า การดูดกลืนแสงเริ่มต้น (ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 11) สำหรับ ถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้วนำมาทำให้แห้งเพื่อรอกำจัดต่อไป (การศึกษา การนำกลับมาใช้ใหม่ของถ่านกัมมันต์นั้นอยู่ในช่วงที่กำลังศึกษาอยู่)

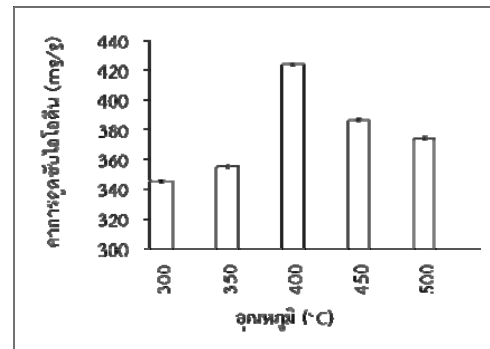
ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์ จากเปลือกปู

1.1 อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการคาร์บอนเซชัน

จากการศึกษานี้ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าการดูดซับ ไอโอดีนจะเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งที่ 400 องศาเซลเซียส พบว่า มีค่าการดูดซับไอโอดีนสูงสุด คือ 424.09 มิลลิกรัมต่อกรัม และ หากเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น (450-500 องศาเซลเซียส) จะทำให้ค่า การดูดซับไอโอดีนลดลง (ดังภาพที่ 2) ซึ่งค่าการดูดซับไอโอดีนนี้ เป็นค่าใช้ในการประเมินค่าความพรุนของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นจะ เห็นว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สำหรับการคาร์บอนเซชัน เป็นอุณหภูมิที่ทำให้ค่าการดูดซับไอโอดีนสูงสุด จึงทำให้ถ่าน กัมมันต์ที่ได้มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ

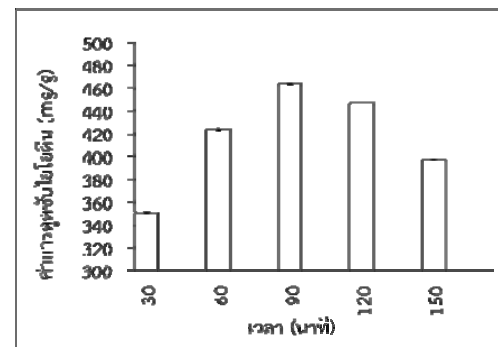
กับอุณหภูมิอื่น ดังนั้นอุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียสจึงเป็นอุณหภูมิ ที่เหมาะสมสำหรับการคาร์บอนเซชันเปลือกปู



ภาพที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการ คาร์บอนเซชันเปลือกปูและค่าการดูดซับไอโอดีน

1.2 เวลาที่เหมาะสมสำหรับการคาร์บอนเซชัน

เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการคาร์บอนเซชัน เปลือกปูที่ 400 องศาเซลเซียส แล้ว จากนั้นได้ศึกษาระยะเวลา ที่เหมาะสม ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าที่ระยะเวลา 90 นาที มีค่า การดูดซับไอโอดีนสูงที่สุด (464.04 มิลลิกรัมต่อกรัม) แสดงว่า ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุด (ดังภาพที่ 3) ดังนั้นวิธีการคาร์บอนเซชันเปลือกปูที่เหมาะสมคือเผาเปลือกปู ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 90 นาที

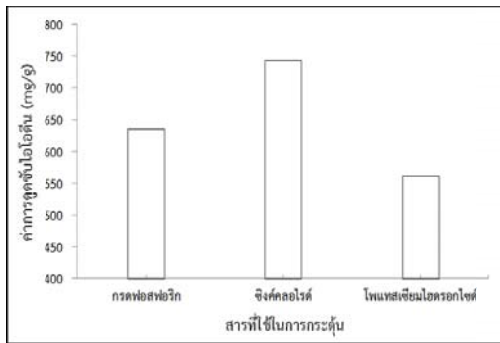


ภาพที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาการคาร์บอนเซชัน เปลือกปูและค่าการดูดซับไอโอดีน

1.3 ชนิดของสารกระตุ้นที่เหมาะสม

จากผลการศึกษาชนิดของสารกระตุ้นที่ให้ค่าการดูดซับ ไอโอดีนสูงที่สุดในการผลิตถ่านกัมมันต์ คือ ซิงก์คลอไรด์ ซึ่งให้ค่า การดูดซับไอโอดีนสูงที่สุด คือ 743.99 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังภาพ ที่ 4 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากซิงก์คลอไรด์สามารถเกิดอันตรกิริยากับ

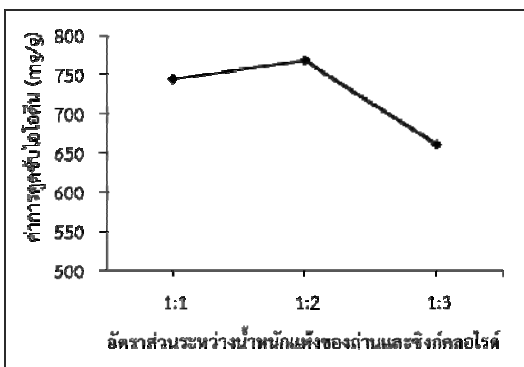
หมู่ฟังก์ชันที่ผิวของถ่านจากเปลือกปูได้มากกว่าสารกระตุ้นชนิดอื่นๆ (โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และกรดฟอสฟอริก) ซึ่งกลไกการกระตุ้นนี้จะมีผลต่อขนาด รูปร่างและปริมาณของรูพรุนที่เกิดขึ้นกับถ่านกัมมันต์ได้ จึงทำให้มีผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับที่แตกต่างกัน (Wang & Yan, 2011) และจากข้อกำหนดของมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมที่ผลิตเพื่อจำหน่ายนั้นจะต้องมีค่าการดูดซับไอโอดีนไม่ต่ำกว่า 600 มิลลิกรัมต่อกรัม (สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 2532) ซึ่งจะเห็นว่าถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่ผลิตขึ้นนี้มีค่าสูงกว่าที่มาตรฐานกำหนด



ภาพที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารกระตุ้นและค่าการดูดซับไอโอดีน

1.4 อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักแห้งของถ่านและสารกระตุ้นที่เหมาะสม

จากผลการศึกษาพบว่าอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักแห้งของถ่านและซิงค์คลอไรด์ที่ใช้ในการกระตุ้นสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู พบว่าที่อัตราส่วน 1:2 มีค่าการดูดซับไอโอดีนสูงสุด คือ 767.64 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักแห้งของถ่านและสารกระตุ้นซิงค์คลอไรด์กับค่าการดูดซับไอโอดีน

2. ผลของการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ

จากตารางที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบค่าต่างๆ พบว่า ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า และปริมาณคาร์บอนคงตัวอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน แต่สำหรับปริมาณสารระเหยพบว่าถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูมีปริมาณที่ค่อนข้างสูง แสดงว่าเปลือกปูมีสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ที่อุณหภูมิสูงอยู่มาก และเมื่อนำถ่านกัมมันต์นี้ไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า พบว่าถ่านจากเปลือกปูที่ผ่านการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ มีขนาดของรูพรุนกว้างขึ้นและยังมีจำนวนรูพรุนมากขึ้นด้วย ดังภาพที่ 6 และจากผลการทดลองนี้ พบว่าสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Qian (2007) ซึ่งได้กล่าวไว้ว่า ขนาดและจำนวนของรูพรุนที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อถ่านได้ผ่านการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์นั้น อาจเนื่องมาจากซิงค์คลอไรด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเผาไหม้ของคาร์บอนของถ่านได้มากขึ้น

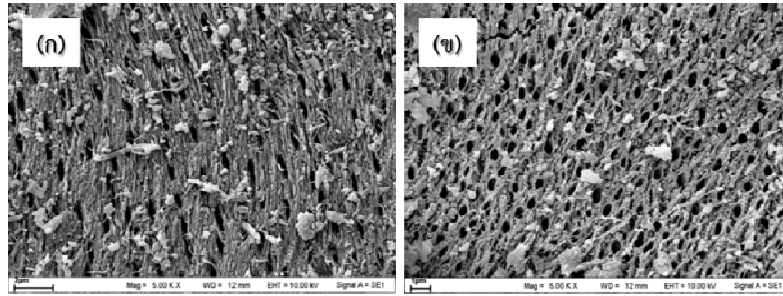
ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู

คุณสมบัติทางกายภาพ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
	ค่ามาตรฐาน	ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู
ความชื้น	น้อยกว่า 8	1.3
เถ้า	น้อยกว่า 6	2.8
สารระเหย	มากกว่า 14	19.1
คาร์บอนคงตัว	มากกว่า 70	76.7

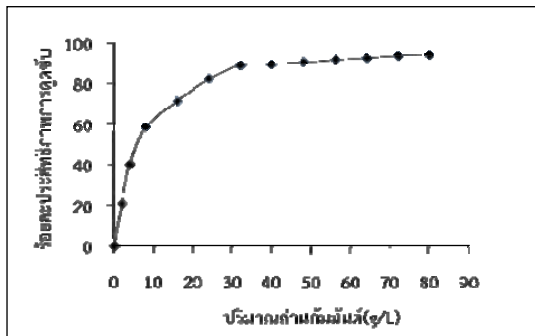
3. ผลการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู

3.1 ปริมาณถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสม

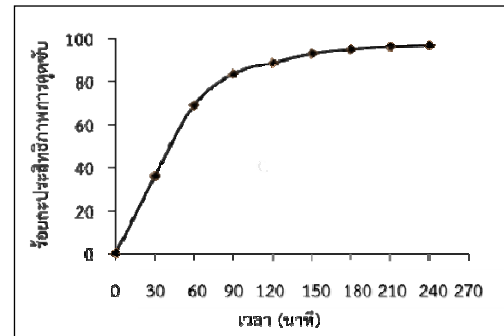
จากการศึกษาผลของปริมาณถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับสีเมทิลีนบลู พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ศึกษามากขึ้น (ตั้งแต่ 0-32 กรัม) ประสิทธิภาพในการดูดซับสีของเมทิลีนบลูจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสีเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของถ่านกัมมันต์มากขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของถ่านกัมมันต์เพิ่มมากขึ้นจาก 32-80 กรัม ประสิทธิภาพในการดูดซับสีค่อนข้างคงที่ ดังภาพที่ 7 ดังนั้นปริมาณถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมที่ใช้ในการทดลองนี้คือ 32 กรัม ต่อปริมาตรสารละลาย 1.0 ลิตร ซึ่งสามารถดูดซับสีเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 89.11



ภาพที่ 6 ภาพถ่ายลักษณะพื้นที่ผิวของถ่านจากเปลือกปูที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) (ก) ก่อน และ (ข) หลังการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



ภาพที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูและร้อยละประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลินบลู



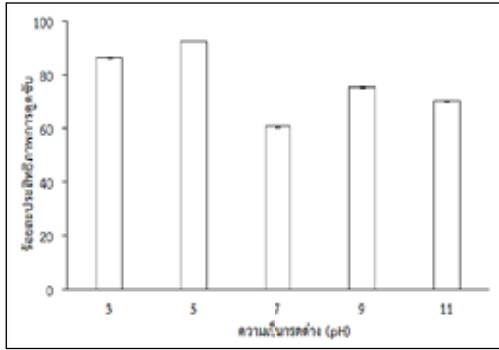
ภาพที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการสัมผัสของถ่านกัมมันต์และร้อยละประสิทธิภาพการดูดซับสีเมทิลินบลู

3.2 เวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ

จากการศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสีเมทิลินบลู โดยศึกษาช่วงระยะเวลาในการดูดซับตั้งแต่ 0-240 นาที พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการดูดซับเพิ่มมากขึ้นความสามารถในการดูดซับสีเมทิลินบลูจะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน และจะเริ่มคงที่เมื่อการดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุล ดังภาพที่ 8 ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Iqbal & Ashiq (2007) และในการทดลองนี้ที่เวลา 150 นาที เป็นเวลาที่ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล เมื่อคำนวณร้อยละประสิทธิภาพในการดูดซับสีของเมทิลินบลูพบว่ามีความเท่ากับร้อยละ 92.68

3.3 ความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมของสารละลายเมทิลินบลู

จากการศึกษาความเป็นกรดต่างของสารละลายเมทิลินบลูที่มีผลต่อการดูดซับของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมขึ้น พบว่าเมื่อค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.0 เป็น 5.0 มีร้อยละประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรดต่าง (ระหว่าง 5.0-13.0) จะเห็นว่าร้อยละประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง ดังแสดงในภาพที่ 9 ดังนั้นความเป็นกรดต่างสำหรับสารละลายเมทิลินบลูที่เหมาะสมคือ 5.0 นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำทิ้งตัวอย่างจากโรงงานฟอกย้อมสีจะมีค่าความเป็นกรดต่างอยู่ระหว่าง 5.0-6.0 ซึ่งทำให้ง่ายต่อการนำไปปฏิบัติจริงและ ณ ค่าความเป็นกรดต่างที่ 5.0 มีร้อยละประสิทธิภาพการดูดซับสีมากที่สุดและอยู่ที่ร้อยละ 92.68



ภาพที่ 9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเป็นกรดต่าง (pH) และร้อยละประสิทธิภาพการดูดซับสีของเมทิลีนบลู

4. ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสีเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู

ไอโซเทอมของการดูดซับสีเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูนั้น เป็นการศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสีเมทิลีนบลูที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูกับความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ ณ สภาวะสมดุลและอุณหภูมิคงที่เพื่อหาไอโซเทอมที่เหมาะสม และใช้อธิบายลักษณะการดูดซับสีเมทิลีนบลูของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมขึ้น ซึ่งไอโซเทอมที่ศึกษาในการทดลองนี้มี 2 แบบคือ ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และไอโซเทอมแบบฟรุนดิช

ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์มีสมมติฐานว่า การดูดซับจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับเพียงชั้นเดียว (Monolayer sorption) และมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวและไม่เกิดอันตรกิริยากับตัวดูดซับ (Hameed, *et. al.*, 2007) เมื่อพิจารณาสมการไอโซเทอมของการดูดซับแลงเมียร์เขียนได้ดังสมการ (2)

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณสูงสุดของตัวถูกดูดซับที่สามารถดูดซับแบบชั้นเดียว

K_L คือ ค่าคงที่แลงเมียร์

แบบจำลองไอโซเทอมสมการเส้นตรงของการดูดซับแบบแลงเมียร์เขียนได้ดังสมการ (3)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

ไอโซเทอมแบบฟรุนดิชมีสมมติฐานว่า การดูดซับเกิดขึ้นที่ตำแหน่งของพื้นผิวมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยผ่านกลไกของการดูดซับหลายชั้น (Hameed, *et. al.*, 2007) ความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสีที่ย้อมที่สมดุล เมื่อพิจารณาแบบจำลองไอโซเทอมของการดูดซับแบบฟรุนดิช เขียนได้ดังสมการ (4)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ฟรุนดิช

$1/n$ คือ ปัจจัยที่แสดงความไม่เป็นเนื้อเดียว

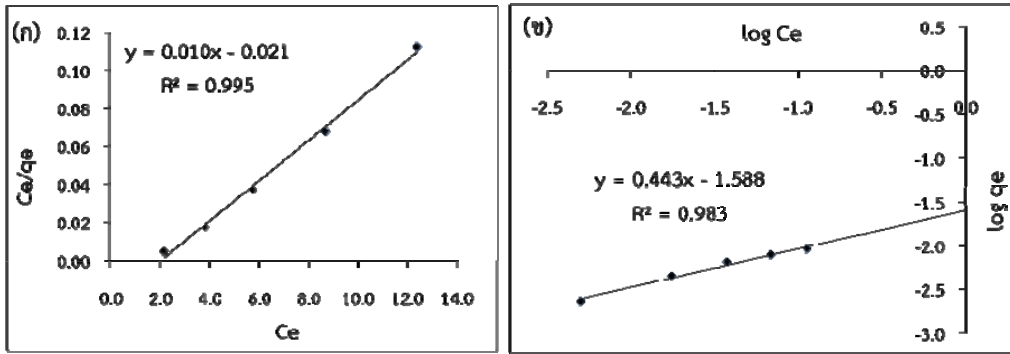
แบบจำลองไอโซเทอมสมการเส้นตรงของการดูดซับแบบฟรุนดิชเขียนได้ดังสมการ (5)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

จากที่กล่าวข้างต้น เมื่อนำค่าที่ได้มาพลอตกราฟเพื่อศึกษาความสอดคล้องของข้อมูลสำหรับแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับสีเมทิลีนบลูโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูเป็นตัวดูดซับ สำหรับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และฟรุนดิช ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 10 (ก) และ (ข) เมื่อพิจารณาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของทั้งสองไอโซเทอมพบว่าค่าที่ได้สอดคล้องกับสมการแบบแลงเมียร์มากกว่าฟรุนดิช แสดงให้เห็นว่าการดูดซับของถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมได้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว มีค่าการดูดซับสูงสุด (q_m) และค่าคงที่ในการดูดซับ (K_L) เท่ากับ 94.339 มิลลิกรัมต่อกรัม น้ำหนักแห้ง และ 0.491 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ ดังตารางที่ 2 ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับรายงานวิจัยก่อนหน้า ที่ศึกษาแบบจำลองไอโซเทอมของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัสดุอื่น (Bao & Zhang, 2012; Hameed, *et. al.*, 2007)

5. ผลการประยุกต์ใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูในการดูดซับสีจากตัวอย่างน้ำทิ้ง

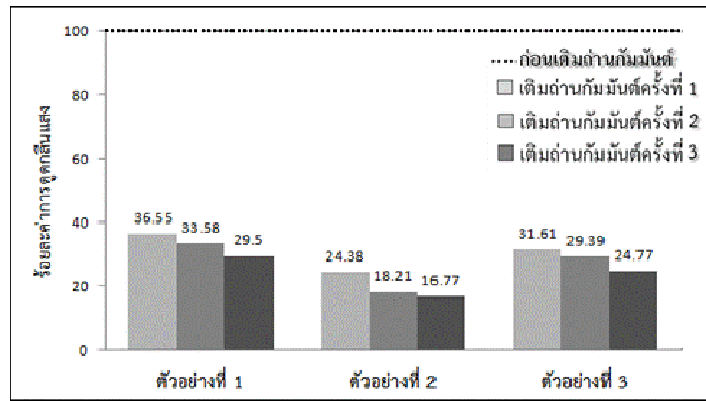
ผลการศึกษาการกำจัดสีย้อมในน้ำเสียตัวอย่างจากโรงงานฟอกย้อมสี (โรงงานผลิตผ้าบาติก) โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมขึ้น จำนวน 3 ตัวอย่าง พบว่าตัวอย่างน้ำเสียมีความเข้มข้นลดลงคิดเป็นร้อยละ 63.5-75.6 ในการกำจัดด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูเพียงครั้งแรก และเมื่อทำการวิเคราะห์โดยการเติมถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นในการกำจัดสีย้อมครั้งที่ 2 และ 3 พบว่าค่าการดูดกลืนแสงลดลงไม่มากนัก ดังภาพที่ 11 ซึ่งเห็นได้ว่าการกำจัดสีย้อมด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมขึ้นเองนี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดน้ำเสียได้ดี เมื่อนำถ่านกัมมันต์ทางการค้ามาศึกษาเปรียบเทียบกับสภาวะการทดลองเดียวกัน พบว่าถ่านกัมมันต์



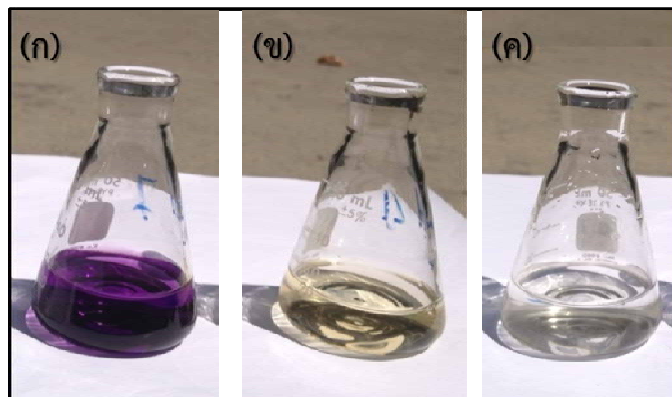
ภาพที่ 10 (ก) กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และ (ข) กราฟไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช

ทางการค้าและถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถดูดซับสีข้อมในตัวอย่างน้ำที่ต่างกันได้แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย (ดังแสดงในภาพที่ 12) อย่างไรก็ตามคุณภาพสีของน้ำที่หลังการบำบัดด้วยถ่าน

กัมมันต์ทั้งสองนี้เป็นไปตามมาตรฐานคุณภาพน้ำที่ตามประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม (2539)



ภาพที่ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการดูดกลืนแสงของสีข้อมในตัวอย่างน้ำเสียก่อนและหลังการบำบัดด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้



ภาพที่ 12 ภาพถ่ายของน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมสี (ก) ก่อนการบำบัด (ข) หลังการบำบัดด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู และ (ค) หลังการบำบัดด้วยถ่านกัมมันต์ทางการค้า

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมถ่านกัมมันต์ประกอบด้วย 2 วิธีการหลัก คือ วิธีการคาร์บอนเซชัน และวิธีการกระตุ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมถ่านกัมมันต์จากเปลือกปู ได้ผลสรุปดังนี้คือ การคาร์บอนเซชันเปลือกปูที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที และกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ ในอัตราส่วนน้ำหนักแห้งของถ่านต่อซิงค์คลอไรด์เท่ากับ 1:2 และเผากระตุ้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที โดยถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่ผลิตขึ้นนี้มีค่าการดูดซับไอโอดีนเท่ากับ 743.99 มิลลิกรัมต่อกรัมและมีค่าความชื้นร้อยละ 1.3 ซึ่งเป็นไปตามที่มาตรฐานกำหนด (สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, 2547) สำหรับการศึกษาแบบจำลองการดูดซับสีเมทิลีนบลูด้วยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นนี้ สอดคล้องกับการดูดซับแบบแลงเมียร์ ($R^2 = 0.995$) โดยดูดซับสีเมทิลีนบลูได้มากที่สุดเท่ากับ 94.339 มิลลิกรัมต่อกรัมน้ำหนักแห้ง ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และเมื่อนำไปใช้ในการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมสีพบว่าถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูนี้สามารถดูดซับสีในตัวอย่งน้ำทิ้งคิดเป็นร้อยละ 63.5 – 75.6 และเมื่อทำการศึกษาเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า พบว่ามีประสิทธิภาพในการดูดซับไม่แตกต่างกันมาก ในขณะที่มีราคาที่แตกต่างกัน คือถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูราคาประมาณ 1,100 บาทต่อกิโลกรัม ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ทางการค้า (05120Fluka) มีราคาประมาณ 5,000 บาทต่อกิโลกรัม (ที่อัตราแลกเปลี่ยน 32 บาทต่อดอลลาร์) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าถ่านกัมมันต์จากเปลือกปูที่เตรียมขึ้น มีศักยภาพที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดสีน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมสีได้ ซึ่งเป็นการช่วยปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ และยังเป็นการนำวัสดุเหลือใช้ประจำท้องถิ่นมาใช้ประโยชน์อย่างคุ้มค่าอีกทางหนึ่งด้วย

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยในครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากโครงการส่งเสริมครูผู้ที่มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ (สควค.) และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี สำหรับความอนุเคราะห์สนับสนุนเครื่องมือบางชนิดในงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- มาตรฐานการผลิตถ่านกัมมันต์อุตสาหกรรม. (2547). มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมถ่านกัมมันต์ มอก. 900-2547, สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, กระทรวงอุตสาหกรรม, กรุงเทพฯ
- ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ฉบับที่ 3. (2539). ประกาศในราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 113 ตอนที่ 13 เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม, กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, กรุงเทพฯ
- รัชนิย์ รุกขชาติ,ร.อ. (2546). *หญิง ลี้อยู่และการบำบัดสีในน้ำทิ้ง*. วันที่ค้นข้อมูล 24 กุมภาพันธ์ 2556, เข้าถึงได้จาก <http://www.navy.mi.th/science>
- รวินทร์ สุทธะนันท์ และโกวิทย์ ปิยะมังคลา. (2551). *จลนศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้เปลือกถั่วลิสง*. วารสารวิจัยและพัฒนา มจร., ปีที่ 31, ฉบับที่ 4, หน้า 751-763.
- ประภาส คุณนาม, อ่อนสา นนทพล, ละเอียด เพ็งโสภา, สุภาณี เลิศไตรรักษ์ และสุภาภรณ์ เชื้อประเสริฐ. (2545). *การดูดซับโลหะหนักในน้ำทิ้งด้วยกระดองปู*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- อรวรรณ ศิริโชติ, วรณา อินนาจิตร และแหลมทอง ชื่นชม. (2543). *การศึกษากระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์จากชานอ้อย เปลือกลูกยาง และกะลามะพร้าว และเปรียบเทียบคุณสมบัติของถ่านที่ผลิตได้*. โครงการทางเคมี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.
- ASTM. (2011). *Standard test method for determination of iodine number of activated carbon*, Annual book of ASTM standard Sec.15 (Vol 15.01) D4607-94(2006).
- _____. (2012). *Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke*. Annual book of ASTM standard Sec.5 (Vol 05.06) D3173-11.
- _____. (2012). *Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal*. Annual book of ASTM standard Sec.5 (Vol 05.06) D3174-11.

- ASTM. (2012). *Standard test method for volatile in the analysis sample of coal and coke*. Annual book of ASTM standard Sec.5 (Vol 05.06) D3175-11.
- Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J. & Rodríguez, E.M. (2004). Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, *38*, 2155-2165.
- An, H. K., Park, B. Y. & Kim, D. S. (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, *3*, 3511-3556.
- Bao, Y. & Zhang, G. (2012) Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by *Salix Psammophila*. *Energy Procedia*, *16*, 1141-1146.
- Do, M.H., Phan, N.H., Nguyen, T.D., Suong Pham, T.T., Nguyen, V.K., Trang Vu, T.T. & Phuong Nguyen, T.K. (2011) Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, *85*, 1269-1276.
- Guo, D., Shi, Q., He, B. & Yuan, X. (2011). Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *186*, 1788-1793.
- Gupta, V & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of Environmental Management*, *90*, 2313-2342.
- Gupta, V. K., Jain, R., Varshney, S. & Saini, V. K. (2006). Removal of reactofix navy blue 2 GFN from aqueous solution using adsorption techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, *307*, 326-332.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L. & Latiff, K.N.A. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*. *75*, 143-149.
- Iqbal, M.J. & Ashiq, M.N. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Material*. B139, 57-66.
- Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., Lee, S.H. (1997). Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions to chitosan. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*. *70*, 391-399.
- Klaus, C. (2011). *Modern methods in heterogeneous catalysis research*. Lecture 2010/2011, Institute for Chemistry and Biochemistry, Freie University Berlin.
- Porpino, K. K. P., Karina Karla Pacheco et al. (2011). Fe(II) adsorption on *Ucides Cordatus* crab shells. *Quím. Nova*, *34*, 928-932.
- Qian, Q., Machida, M. & Tatsumoto, H. (2007). Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, *98*, 353-360.
- Wang, L-G. & Yan, G-B. (2011). Adsorptive removal of directed yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, *274*, 81-90.
- Weng, C-H. & Hsu, M-C. (2008). Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*. *64*, 227-236.
- Wen, F., Li, C., Jia, W., & Cheng, I. W. (2007). Applications of chitosan beads and porous crab shell powder combined with solid-phase microextraction for detection and the removal of color from textile wastewater. *Carbohydrate Polymers*, *72*, 550-556.