

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E41023

การกำจัดมลพิษด้วยท่อคาร์บอนระดับนาโนเมทริกซ์แบบขนานหลายชั้นที่มีสมบัติแม่เหล็ก

นายณัฐพล อัครพิทักษ์กาญจน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของงานศึกษาค้นคว้าของนักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๖๐๐๕๕๔๒๐

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E41023

การกำจัดมลพิษสีด้วยท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรแบบผนังหลายชั้นที่มีสมบัติแม่เหล็ก

นายณัฐพล อัครพัทธางกูร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5 1 7 0 5 6 4 6 2 1

REMOVAL OF DYE POLLUTANTS USING MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES
WITH MAGNETIC CHARACTERISTICS

Mr. Nattapol Akrapattangkul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

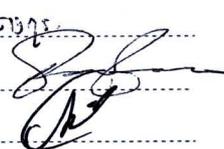
ณัฐพล อัครพัทธานุกร: การกำจัดมลพิษสีด้วยท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรแบบผนังหลายชั้นที่มีสมบัติแม่เหล็ก. (REMOVAL OF DYE POLLUTANTS USING MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES WITH MAGNETIC CHARACTERISTICS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. รัชชชัย ชรินพานิชกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ.ดร. อภินันท์ สุทธิธารวัช, 87 หน้า.

E41023

อนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรที่มีโลหะเหล็กเป็นองค์ประกอบภายในชั้นของแกรไฟต์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการไพโรไลซิสร่วมของของผสมระหว่างเฟอโรซีนและแนฟทาลี โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นประกอบด้วย ท่อนาโนคาร์บอนระดับนาโนเมตร และคาร์บอนนาโนแคปซูล ในงานวิจัยนี้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาใช้ในการกำจัดสีย้อมสังเคราะห์ในน้ำเสียจำลอง ทั้งนี้อนุภาคเหล็กระดับนาโนเมตรถูกหุ้มอยู่ในชั้นแกรไฟต์สามารถตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกส่งผลให้สามารถแยกเก็บอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายด้วยสนามแม่เหล็ก

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาในการดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม ปริมาณอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ใช้เป็นตัวดูดซับ และ ค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นของสารละลายต่อสมรรถภาพการดูดซับบนอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตร ปริมาณการดูดซับสูงสุดของสีย้อมชนิด แมททิลีนบลู รีแอคทีฟ เรด31 และ รีแอคทีฟ แบล็ค5 เท่ากับ 22.11 34.26 และ 84.94 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ ตามลำดับ ทั้งยังศึกษาถึงสมดุลและจลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยพบว่า จลนพลศาสตร์ของการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับสองเหมือน และ สมดุลการดูดซับเป็นไปตามแบบจำลองสมดุลการดูดซับของฟรุนดริช

อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่สังเคราะห์แสดงข้อดีของการเป็นตัวดูดซับระบบการดูดซับ คือ การที่อนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรมีความง่ายในการแยกออกจากสารละลายด้วยสนามแม่เหล็ก และ การคืนสภาพด้วยสารละลายกรดตัวอย่าง พบว่า ค่าความจุการดูดซับของแมททิลีนบลู รีแอคทีฟ เรด31 และ รีแอคทีฟ แบล็ค5 ด้วยอนุภาคคาร์บอนในระดับนาโนเมตรในการดูดซับภายหลังการคืนสภาพรอบที่สามมีค่าเท่ากับ 20.7, 19.8 และ 60.0 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับตามลำดับ

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... ธีรพว..... อัครพัทธานุกร.....
 สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... 
 ปีการศึกษา..... 2553..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม..... 

5170564621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: CARBON NANOTUBES / DYE REMOVAL / ADSORPTION

NATTAPOL AKRAPATTANGKUL : REMOVAL OF DYE POLLUTANTS USING MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES WITH MAGNETIC CHARACTERISTICS. ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., CO-ADVISOR : APINAN SOOTITANTAWAT, D.Eng., 87 pp.

E41023

Carbon nanoparticles (CNPs) which are multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and multi-shell carbon nanocapsules (CNCs) could be synthesized by copyrolysis of ferrocene/glycerol mixture. They are utilized for removal of synthetic dyes dispersed in aqueous solutions. The synthesized CNPs which containing Fe-nanoparticles could be collected from the suspension by applying external magnetic field.

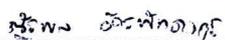
In this research the effects of contact time, initial dye concentration, CNPs adsorbent dosage and initial pH value of dye solutions on dye adsorption performance are comprehensively investigated. The maximum adsorption capacities are 22.11, 34.26 and 84.94 mg/g for Methylene Blue, Reactive Red31 and Reactive Black5, respectively. Adsorption kinetic and adsorption isotherm were examined to get confirmation of the pseudo second-order model and Freundlich adsorption characteristics, respectively.

The synthesized CNPs exhibit main advantages of its simplicity in regeneration with typical acid and recovery by magnetic field. After 3-cycle of adsorption and regeneration, final adsorption capacity of Methylene Blue, Reactive Red31 and Reactive Black5 on the synthesized CNPs is 20.7, 19.8 and 60.0 mg/g , respectively.

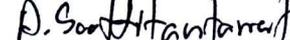
Department : Chemical Engineering

Field of Study : Chemical Engineering

Academic Year : 2010

Student's Signature 

Advisor's Signature 

Co-Advisor's Signature 

ACKNOWLEDGEMENTS

I am very grateful to my advisor, Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul for his indispensable advice and his encouragement to continue the course of this work. I am also grateful to my co-advisor, Dr. Apinan Soottitantawat. Furthermore, I am also thankful to Prof. Sutthichai Assabumrungrat, Asst. Prof. Varong Pavarajarn, Dr. Achariya Suriyawong and Dr. Kajornsak Faungnawakij for their comments and participation as the thesis committee.

I would like to acknowledge Prof. Yoshio Otani and Assoc Prof. Takafumi Seto, Department of Chemical Engineering, Kanazawa University, for their useful guidance, educational suggestion and their particle processing laboratory facilities.

I would like to thank the Center of Excellence in Particle Technology, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering Chulalongkorn University for allowing me to setup the experimental apparatus and using the accessories.

I would like to thank for Dr. Supree Pinitsoontorn for his analysis support on magnetic characteristics.

I would like to thank Dr. Benjapol Kongsombut, Miss Siriporn Monchayapisut, Mr. Sakhon Ratchahat, Mr. Worachate Kongthon and Miss Patcharakamol Phengsuk for their help.

I would like to thank all the members in Center of Excellence in Particle Technology for their warm collaborations and kindness during my thesis work.

Finally it is my great wish to express my cordial and deep thanks to my parents for their love and encouragement.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objectives.....	1
1.3 Scope of research works.....	2
1.4 Procedure of research.....	2
CHAPTER II LITERATURE REVIEW	4
2.1 Synthesized carbon nanoparticles.....	4
2.1 Application of MWCNTs on removal dye pollutants.....	8
CHAPTER III THEORY	11
3.1 Carbon nanoparticles (CNPs).....	11
3.1.1 Buckminsterfullerene (C ₆₀).....	11
3.1.2 Carbon nanotubes (CNTs).....	12
3.1.3 Carbon nanocapsules (CNCs).....	16
3.1.4 Carbon nanohorns (CNHs).....	17
3.2 Dye.....	18
3.2.1 Classification of dyes according to application.....	19

3.2.2 Textile wastewater treatment methods.....	22
3.3 Adsorption.....	23
3.3.1 Type of adsorption	24
3.3.1.1 Physical adsorption.....	24
3.3.1.2 Chemical adsorption.....	24
3.3.2 Adsorption isotherm.....	25
3.3.2.1 Langmuir isotherm.....	25
3.3.2.2 Freundlich isotherm.....	27
CHAPTER IV EXPERIMENTAL.....	28
4.1 Experimental setup for synthesizing of CNPs.....	28
4.2 Experimental procedure for synthesizing of CNPs	32
4.3 Experimental setup for dye pollutant removal.....	34
4.3.1 Preparation of dye solution.....	34
4.3.2 Batch experimental.....	36
4.4 Experiment procedure for dye sorption onto synthesized CNPs.....	37
4.5 Analytical instruments.....	39
4.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	39
4.5.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).....	40
4.5.3 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	41
4.5.4 Dynamic Light Scattering (DLS).....	43
4.5.5 Porosity analysis.....	44
4.5.6 X-ray diffraction (XRD).....	45
4.5.7 UV-Visible spectrophotometer.....	46
CHAPTER V RESULTS AND DISCUSSION.....	47

	Page
5.1 Synthesis of carbon nanoparticles.....	47
5.1.1 Temperature profile of the tube.....	47
5.1.2 Microscopic analysis.....	48
5.1.2.1 SEM and TEM analysis.....	48
5.1.2.2 Elemental analysis.....	52
5.1.2.2.1 The energy dispersive X-ray (EDX)	52
5.1.2.2.2 X-ray Diffraction (XRD) analysis.....	53
5.1.2.2.3 Dynamic Light Scattering (DLS) with zeta potential...	54
5.1.3 Porosity analysis.....	56
5.2 Effect of different factors on dye adsorption performance.....	58
5.2.1 Effect of contact time.....	58
5.2.2 Effect of initial dye concentration.....	60
5.2.3 Effect of the amount of CNPs loading.....	61
5.2.4 Effect of initial pH value.....	62
5.3 Adsorption isotherm.....	64
5.4 Kinetic model.....	67
5.5 Desorption and regeneration of exhausted CNPs.....	73
5.6 Magnetic separation.....	75
CHAPTER VI CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	77
6.1 Conclusions.....	77
6.1.1 Morphology and structure of CNPs.....	77
6.1.2 Dye adsorption performance.....	77
6.2 Recommendation for future work.....	78
REFERENCES.....	79

Page

APPENDICES.....	83
APPENDIX A.....	84
APPENDIX A.....	86
VITA.....	87

LIST OF TABLES

	Page
Table 4.1 The condition for co-pyrolysis work studied.....	33
Table 4.2 Properties of dyes in this study.....	34
Table 4.3 Variables of the adsorption experiment.....	38
Table 5.1 Porosity analysis of synthesized CNPs.....	56
Table 5.2 Constant values of Langmuir and Freundlich isotherms for dye adsorption onto CNPs at 25 °C.....	67
Table 5.3 Coefficients of pseudo first-order kinetic model.....	69
Table 5.4 Coefficients of pseudo second-order kinetic model.....	69
Table 5.5 Coefficients of intra-particle diffusion model.....	69
Table A-1 Langmuir model data.....	84
Table A-2 Freundlich model data.....	85

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 3.1 C ₆₀ , Buckminsterfullerene	12
Figure 3.2 Structure of carbon nanotube: a) SWCNTs; b) MWCNTs.....	13
Figure 3.3 Molecular models of SWCNT exhibiting different chiralities a) zigzag arrangement; b) armchair configuration; c) chiral conformation	14
Figure 3.4 Carbon nanocapsules with iron particles in core.....	17
Figure 3.5 Carbon nanohorns (CNHs) model.....	18
Figure 3.6 Model system for adsorption and desorption.....	23
Figure 4.1 Schematic diagrams of experimental apparatus for thermal co- pyrolysis.....	29
Figure 4.2 Tube furnace.....	30
Figure 4.3 Temperature controller.....	30
Figure 4.4 Quartz tube.....	31
Figure 4.5 Silicone Plug.....	31
Figure 4.6 Ceramic boat.....	31
Figure 4.7 As-grown carbon nanoparticles obtained from co-pyrolysis process..	33
Figure 4.8 Molecular model of adsorbates: a) Methylene blue; b) Reactive Black 5; c) Reactive Red 31.....	35
Figure 4.9 Schematic diagram of batch system for adsorption experiment at 25 °C.....	36
Figure 4.10 Scanning Electron Microscope (SEM).....	40
Figure 4.11 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	42

Figure 4.12 Copper grid coated with carbon films for Transmission Electron Microscopy	42
Figure 4.13 Dynamic Light Scattering (DLS).....	43
Figure 4.14 N ₂ adsorption-desorption analyzer.....	44
Figure 4.15 X-ray diffraction analyzer (XRD).....	45
Figure 4.16 UV-vis spectrophotometer.....	46
Figure 5.1 Temperature distribution of the reactor.....	48
Figure 5.2 SEM images of the synthesized products.....	49
Figure 5.3 Higher magnification of SEM images of the synthesized products	49
Figure 5.4 The low magnification of the TEM image.....	50
Figure 5.5 Higher magnification the TEM image.....	51
Figure 5.6 EDX spectrum of CNTs from co-pyrolysis at 900 °C.....	52
Figure 5.7 XRD pattern of products obtained at 900 °C with water ratio of 1:5..	53
Figure 5.8 Particle size distributions of CNPs obtained from co-pyrolysis of Ferrocene and Glycerol with molar ratio of 1:5 at 900 °C.....	54
Figure 5.9 Zeta potential of the CNPs.....	55
Figure 5.10 N ₂ adsorption-desorption isotherm of synthesized CNPs.....	57
Figure 5.11 The pore size diameter.....	57
Figure 5.12 Plots of amount of dye adsorbed and removal efficiency as function of time.....	59
Figure 5.13 Plots of removal efficiency versus initial dye concentration	60
Figure 5.14 Plots of removal efficiency versus the amount of CNPs adsorbent...	61

	Page
Figure 5.15 Effect of initial pH value of the solution on the adsorption of dye...	63
Figure 5.16 Adsorption isotherm of different typical dye at 25 °C.....	64
Figure 5.17 Langmuir plots of the adsorption of typical dye at 25 °C.....	65
Figure 5.18 Freundlich plots of the adsorption of typical dye at 25 °C.....	66
Figure 5.19 Regression of pseudo first-order model.....	70
Figure 5.20 Regression of pseudo second-order model.....	71
Figure 5.21 Regression of intraparticle diffusion model.....	72
Figure 5.22 Effect of pH on desorption of exhausted CNPs.....	74
Figure 5.23 Sorption and re-adsorption of regenerate CNPs.....	74
Figure 5.24 The magnetic separation.....	75
Figure 5.25 Magnetization curve of as-grown CNPs.....	75