



บันทึกข้อความ

ส่วนราชการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ โทร. 3343
ที่ ศธ 0529.8.3/ พิเศษ วันที่ 14 ธ.ค. 2556
เรื่อง ขออนุมัติค่าตอบแทนการตีพิมพ์ผลงานในวารสารวิชาการ จำนวน 2 เรื่อง

เรียน รองคณบดีฝ่ายวิจัยและบริการวิชาการ ผ่านหัวหน้าภาควิชาวิศวกรรมเคมี

อ้างถึงประกาศมหาวิทยาลัย ประกาศ ณ วันที่ 26 ตุลาคม 2555 คณะวิศวกรรมศาสตร์ เรื่อง “หลักเกณฑ์การจ่ายค่าตอบแทนการตีพิมพ์ผลงานวารสารวิชาการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย อุบลราชธานี” ตามความทราบแล้วนั้น

เนื่องจากบทความทางวิชาการของ ดร.จักรกฤษณ์ อัมพูช ได้รับการตีพิมพ์ในบทความวิชาการ จำนวน 2 เรื่อง ได้แก่

1. พฤติกรรมการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อย ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติในวารสารวิชาการ วิศวกรรมศาสตร์ ม.อบ. ปีที่ 5 ฉบับที่ 2 กรกฎาคม - ธันวาคม 2555 หน้า 10-21

2. Removal of Methyl Orange from Synthetic Wastewater onto Chitosan-Coated-Montmorillonite Clay in Fixed-Beds ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติใน GMSARN International Journal vol.6 no.4 December 2012 page 175 - 180

ดังนั้น กระผมจึงใคร่ขออนุมัติเบิกค่าตอบแทนการตีพิมพ์ผลงานในวารสารวิชาการเรื่องดังกล่าว ทั้งนี้ ขอรับรองว่าผลงานดังกล่าวไม่ได้เป็นส่วนหนึ่งของการทำปริญญานิพนธ์ของผู้ขอ

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณา

เรียน รองคณบดีฝ่ายวิจัย ฯ

เพื่อโปรดพิจารณา

สมาน มานะ
14 ธ.ค. 2556

ศาสตราจารย์ อัมพูช

(ดร.จักรกฤษณ์ อัมพูช)

อาจารย์สังกัดภาควิชาวิศวกรรมเคมี

น.ร. 666

Q. 2

14 ธ.ค. 56

เรียน รองคณบดีฝ่ายวิจัยและบริการวิชาการ

ตามที่ได้รับแจ้งจาก ดร.จักรกฤษณ์ อัมพูช

ขอแจ้งว่า 1. บทความตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ได้ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ตามเกณฑ์ที่กำหนดในระเบียบ

การวิจัยและพัฒนา

สำหรับ ERL 666

14 ธ.ค. 56

FRACTION FORM FOR ACADEMIC WORK

Title เรื่อง “พฤติกรรมการดูดซึบสีย้อมรีแอ็คทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชานอ้อย”

- ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในวารสารวิชาการ วิศวกรรมศาสตร์ ม.อบ. ปีที่ 5 ฉบับที่ 2 กรกฎาคม – ธันวาคม 2555 หน้า 10-21

Collaborative work only 2 persons:

Collaborative Person	Fraction of Academic Work
1. จักรกฤษณ์ อัมพูช	90%
2. บุญส่ง จุฑารัตน์	10%

ลงนามรับรองข้อมูล.....จักรกฤษณ์ อัมพูช

(ดร.จักรกฤษณ์ อัมพูช)

ผู้รับผิดชอบบทความ (Corresponding Author)

พฤติกรรมการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจาก ขานอ้อย

Adsorption Behavior of Reactive Black 5 Dye on Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse

จักรกฤษณ์ อัมพุช^{*1,2} บุญส่ง จุฑารัตน์¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

²ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

Chakkrit Umpuch^{*1,2} Boonsong Jutarat¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ubonratchathani University,
Warinchamrap, Ubonratchathani 34190

²National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Ubonratchathani
University, Warinchamrap, Ubonratchathani 34190
Tel : 0-4535-3343 E-mail: enchakum@ubu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อยโดยการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ เวลาในการสัมผัส ค่าพีเอชเริ่มต้น ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม และอุณหภูมิ ส่วนแรก การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการสัมผัส พบว่า อัตราการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรก แล้วเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 10 ชั่วโมง ข้อมูลการดูดซับสอดคล้องกับโมเดลจลนพลศาสตร์อันดับสองเทียม ส่วนที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของค่าพีเอชเริ่มต้นต่อการดูดซับ พบว่า ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของค่าพีเอชเริ่มต้น ส่วนที่ 3 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้น พบว่า ผลการทดลองมีความสอดคล้องกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ และมีปริมาณการดูดซับแบบขั้นเดียวสูงสุดบนตัวดูดซับ เท่ากับ 69.44 มิลลิกรัมต่อกรัม และส่วนสุดท้าย การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการดูดซับ พบว่า ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น แสดงว่า กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการดูดความร้อน จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่า

ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากขานอ้อยเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 คำหลัก สีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 การดูดซับ ขานอ้อย ถ่านกัมมันต์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

Abstract

This work studied adsorption of reactive black 5 dye on an activated carbon prepared from sugarcane bagasse which was chemically activated by potassium hydroxide. Experiment was divided into 4 parts according to adsorption affecting factor including contact time, initial solution pH, initial dye concentration and temperature. Firstly, the effect of contact time on the dye uptake was studied. It was found that the adsorption rate was rapid in first 10 minute and then attained equilibrium at 10 hour. Kinetic data follows the pseudo-second-order model. Secondly, the effect of initial solution pH was investigated. It was observed that the dye uptake slightly increased with the pH. Thirdly, the effect of initial dye concentration was performed. The

experim
Langmu
adsorpt
Finally,
was in
with te
From
carbon
effectiv
Keyw
activa

1. บท

หนึ่ง

ไทย

อุตสา

5 มีค

ผลิต

ที่ฟ

โรมา

ตาม

ปริ

สว

ปี

อัน

จำ

ธร

โค

วิธี

(ox

(ae

ป

ปร

ท

ชี

ใช้

น

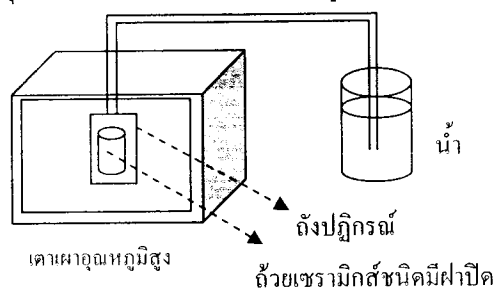
2. ระเบียบวิธีวิจัย

2.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์

วัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ คือ ชานอ้อย จากอำเภอวารินชำราบ จังหวัดอุบลราชธานี ซึ่งจะถูกนำมาล้างทำความสะอาดแล้วอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

หลังจากนั้น ชานอ้อยจะถูกนำมาเผาให้เป็นถ่าน ภายใต้สภาวะไร้อากาศที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายในถังปฏิกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 1 หลังจากนั้นปล่อยทิ้งไว้ให้เย็นภายในถังปฏิกรณ์

ถ่านจากชานอ้อยที่ได้จะถูกนำมากระตุ้นด้วยวิธีทางเคมี (chemical activation) โดยนำถ่านที่ได้ไปผสมกับสาร KOH (โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) ในอัตราส่วนถ่านต่อสาร KOH เท่ากับ 1:3 โดยน้ำหนัก แล้วนำไปเผาภายใต้สภาวะไร้อากาศภายในถังปฏิกรณ์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 780 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยทิ้งไว้ให้เย็นภายในถังปฏิกรณ์ หลังจากนั้น นำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปล้างด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 20% โดยปริมาตรเพื่อกำจัดสาร KOH ที่ตกค้างอยู่บนถ่านกัมมันต์ แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งค่าพีเอชของน้ำล้างเท่ากับค่าพีเอชของน้ำกลั่น นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการบดให้เป็นผง แล้วนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 mesh บรรจุถ่านกัมมันต์ที่ได้ไว้ในถุงพลาสติกและเก็บรักษาไว้ในโถดูดความชื้น



รูปที่ 1 ถังปฏิกรณ์ในการเตรียมถ่านกัมมันต์

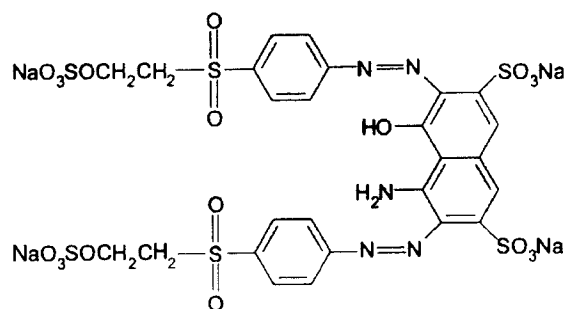
2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวดูดซับ

นำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชานอ้อยมาวิเคราะห์ปริมาณการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K โดยใช้เครื่อง Micromeritics ASAP2010 apparatus เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ พื้นที่ผิว

ภายนอก พื้นที่ผิวของรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาตรของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 nm) ปริมาตรของรูพรุนขนาดกลาง (เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 2 – 50 nm) และวิเคราะห์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเฉลี่ย คุณสมบัติทางเคมีที่พื้นผิวของตัวดูดซับจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR-spectroscopy ถ่านกัมมันต์ถูกนำมาศึกษาลักษณะพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) นอกจากนี้การหาค่า pH_{pzc} หรือค่าพีเอชที่ทำให้พื้นผิวของตัวดูดซับมีประจุเป็นกลางทางไฟฟ้า ทำการศึกษาโดยเตรียมสารละลาย NaCl 0.01 M ปริมาตร 100 mL ในขวดรูปชมพูนขนาด 250 mL แล้วทำการปรับค่าพีเอชของสารละลายด้วยสาร 0.1N NaOH และ/หรือ 0.1N HCl ให้อยู่ในช่วง 2.0 – 10.0 ปิดปากขวดด้วยฟอยด์แล้วเขย่าที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการวัดค่าพีเอชของสารละลาย

2.3 การเตรียมสารละลายสีย้อม

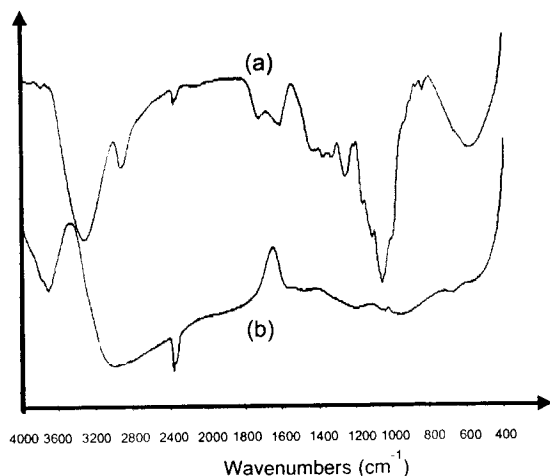
สีรีแอคทีฟแบล็ค 5 ยี่ห้อ Asia Pacific Specialty มีสูตรโมเลกุลเป็น C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 991.82 g/mol [13] ความยาวคลื่นที่ดูดซับแสงยูวีสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 588 nm โครงสร้างโมเลกุลของสีรีแอคทีฟแบล็ค 5 แสดงไว้ในรูปที่ 2 สารละลายสต็อก (stock solution) เข้มข้น 1000 mg/L จะถูกเตรียมโดยทำการละลายสีรีแอคทีฟแบล็ค 5 จำนวน 1 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 1 ลิตร หลังจากนั้นทำการเตรียมสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ตามต้องการ โดยวิธีการเจือจาง



รูปที่ 2 โครงสร้างโมเลกุลของสีรีแอคทีฟแบล็ค 5 [13]

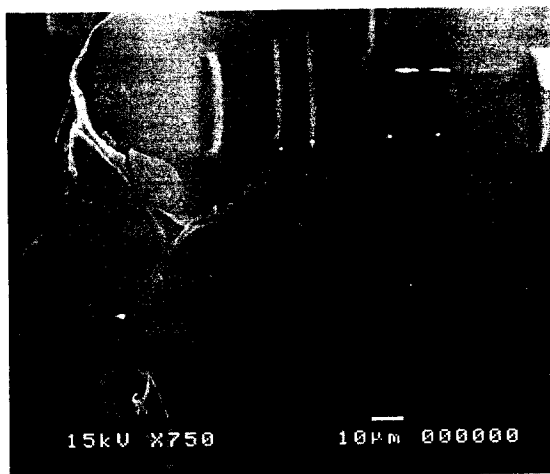
คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์แสดงไว้ในตารางที่ 1 พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชานอ้อยเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ($1675 \text{ m}^2/\text{g}$) เป็นวัสดุที่มีรูพรุนโดยพิจารณาจากปริมาตรรวมของรูพรุนเท่ากับ $0.82 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งประกอบไปด้วยปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก เท่ากับ $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$ และปริมาตรของรูพรุนขนาดกลาง เท่ากับ $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งให้เห็นว่า ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นองค์ประกอบหลัก และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเฉลี่ย เท่ากับ 2.74 nm

%Transmittance

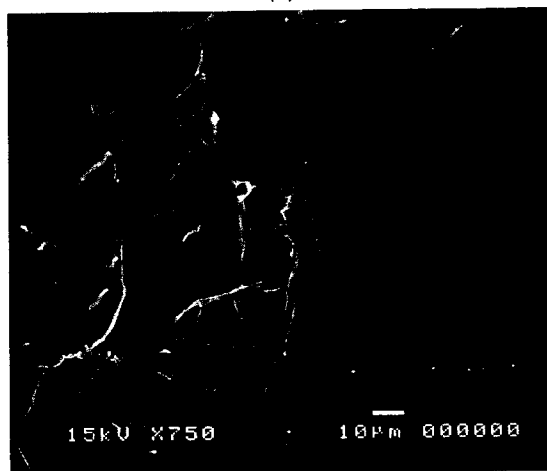


รูปที่ 4 Fourier Transforms infrared spectra (a) ชานอ้อย (b) ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชานอ้อย

รูปที่ 4a แสดง IR-spectra ของชานอ้อย พบว่า IR-spectra ของชานอ้อยมีพีคเป็นจำนวนมาก บ่งบอกว่า พื้นผิวของชานอ้อยมีหมู่ฟังก์ชันนอนอลอยู่เป็นจำนวนมาก ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิลของน้ำที่อยู่บนชานอ้อย ที่ vibration band ในช่วง $3700\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ (O-H stretching vibration) หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C-H ที่ 2932 cm^{-1} (C-H stretching vibration) หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C=C หรือ C=N ที่ 2363 cm^{-1} หมู่คาร์บอกซิลิก ที่ 1727 cm^{-1} และ 1606 cm^{-1} (C=O stretching vibrations) หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C-H ที่ 1327 cm^{-1} (C-H rocking) และ หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C-O ที่ $1000\text{--}1257 \text{ cm}^{-1}$ (C-O stretching vibrations) ขณะที่รูปที่ 4b แสดง IR-spectra ของถ่านกัมมันต์จากชานอ้อย ซึ่งมีจำนวนพีคน้อยกว่า IR-spectra ของชานอ้อย เนื่องจากขั้นตอนการเตรียม



(a)

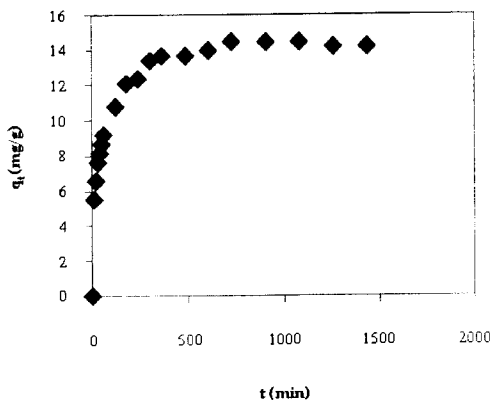


(b)

รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของ (a) ชานอ้อย และ (b) ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชานอ้อย

ถ่านใช้ความร้อนสูงและสารเคมี จึงทำให้หมู่ฟังก์ชันนอนบางหมู่หายไป ได้แก่ การหายไปของช่วง vibration band $3700\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ (O-H stretching vibration) และ 1727 cm^{-1} และ 1606 cm^{-1} (C=O stretching vibrations) แสดงให้เห็นว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงสามารถกำจัดน้ำและหมู่คาร์บอนิลได้ เป็นต้น หมู่ฟังก์ชันที่เหลือบนถ่านกัมมันต์จากชานอ้อย ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C-H ที่ 2998 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C=C หรือ C=N ที่ 2361 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันที่มีพันธะ C-C ที่ 955 และ 673 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ได้ปรากฏ vibration band ใหม่ในถ่านกัมมันต์จากชานอ้อยที่ 3703 cm^{-1} ซึ่งเป็น vibration band ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลใหม่ ที่เป็นผลมาจากการกระตุ้นด้วยสาร KOH ขึ้น ซึ่งหมู่ไฮ-

ในช่วง 10 นาทีแรก หลังจากนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับจะเริ่มช้าลง และเข้าสู่ภาวะสมดุลที่เวลา 10 ชั่วโมง การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของปริมาณการดูดซับในช่วง 10 นาทีแรก เนื่องจากพื้นผิวภายนอกของถ่านกัมมันต์เริ่มต้นไม่มีสีย้อมยึดเกาะอยู่ จึงสามารถยึดจับกับสีย้อมที่พื้นผิวภายนอกของสีย้อมได้ง่ายและรวดเร็ว เมื่อระยะเวลาผ่านไปช่วงหนึ่ง พื้นที่ผิวภายนอกของถ่านกัมมันต์ถูกปกคลุมไปด้วยสีย้อมจนเต็มแล้ว โมเลกุลของสีย้อมจึงแพร่เข้าไปยังพื้นผิวภายในรูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งเกิดขึ้นช้ากว่า 2 ขั้นตอนแรกข้างต้น ทำให้อัตราการดูดซับลดลง [19]



รูปที่ 8 อิทธิพลของเวลาในการสัมผัสต่อการดูดซับสีรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชานอ้อย (C_0 : 200 mg/L, 200 rpm และ pH 6.0±1)

3.4 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของสีรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์ ผลการทดลองจะถูกนำมาพล็อตกับสมการจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first order model) สมการจลนพลศาสตร์อันดับสองเทียม (pseudo-second order model) และสมการการแพร่เข้าสู่รูพรุน (intra-particle diffusion model)

แบบจำลองการดูดซับเชิงพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมเป็นแบบจำลองอย่างง่าย [20] โดยมีสมมติฐานว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่พื้นผิวของตัวดูดซับเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนของพื้นผิวของตัวดูดซับที่ว่างจากตัวถูกดูดซับ ถ้าข้อมูลการทดลองมีความสอดคล้องกับแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม

แสดงว่าขั้นตอนการซึมผ่านชั้น Boundary layer ที่ห่อหุ้มตัวดูดซับของสีย้อมเป็นขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate of limiting step) ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 3

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_i) \quad (3)$$

ที่ซึ่ง k_1 (min^{-1}) คือ ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของ Lagergren เมื่อจัดรูปของสมการให้เป็นเส้นตรง จะได้

$$\ln(q_e - q_i) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

แบบจำลองการดูดซับเชิงพลศาสตร์อันดับสองเทียม [21] มีสมมติฐานว่า อัตราการดูดซับเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกำลังสองของพื้นที่ผิวของตัวดูดซับที่ว่างจากตัวถูกดูดซับ ถ้าข้อมูลการทดลองมีความสอดคล้องกับแบบจำลองอันดับสองเทียมแสดงว่าขั้นตอนการสร้างความยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวดูดซับเป็นขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate of limiting step) ซึ่งมีการเป็นไปตามสมการที่ 5

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_i)^2 \quad (5)$$

ที่ซึ่ง k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) คือ ค่าคงที่อัตราอันดับสอง เมื่อจัดรูปของสมการให้เป็นเส้นตรง จะเป็นไปตามสมการที่ 6

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

เมื่อสารละลายเกิดการผสมกับตัวดูดซับอย่างรวดเร็ว มีความเป็นไปได้ที่ตัวถูกดูดซับจะถ่ายโอนเข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับ เมื่อนำผลการทดลองมาพล็อตกับสมการการแพร่เข้าสู่รูพรุน [12] และหากผลการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลองนี้ แสดงว่า ขั้นตอนการแพร่เข้าสู่รูพรุนเป็นขั้นตอนกำหนดอัตรา ซึ่งมีความสอดคล้องกับสมการที่ 7

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

ที่ซึ่ง k_p คือ ค่าคงที่ของการเข้าสู่รูพรุน ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$) และ C คือค่าคงที่ (mg/g) ซึ่งจะให้รายละเอียดเกี่ยวกับความหนาของชั้น Boundary layer

$$q_e = \frac{k_L q_{\max} C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

โดย q_{\max} คือ ปริมาณการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียวสูงสุด (mg/g) และ k_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

สำหรับการหาค่าคงที่ในสมการที่ 3 สามารถทำได้ โดยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e กับ C_e โดยจัดรูปสมการที่ 8 ให้อยู่ในรูปเส้นตรงใช้สมการที่ 9 ได้แก่

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (9)$$

เมื่อหาค่า 1/ความชัน จะได้ค่า q_{\max} และทำการหาค่า k_L จาก 1/จุดตัดแกน C_e/q_e แล้วแทนค่า q_{\max} ที่ได้

นอกจากนี้ ยังมีตัวแปรที่มีความสำคัญของไอโซเทอมแลงเมียร์ ได้แก่ ค่าปัจจัยการแยก (separation factor) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ R_L ซึ่งนิยามในสมการที่ 10

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (10)$$

ค่า R_L มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงว่า การดูดซับเกิดขึ้นได้ดี (favorable) ขณะที่ค่า $R_L \geq 1$ หรือ $R_L = 0$ จะชี้ให้เห็นว่า การดูดซับสีย้อมเกิดขึ้นได้ไม่ดีหรือเป็นไอโซเทอมที่ไม่สามารถผันกลับได้ (irreversible adsorption isotherms) ค่า R_L ในตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่าค่า R_L ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการดูดซับเกิดขึ้นได้ดี (favorable)

ไอโซเทอมฟรุนดลิช [22] มีสมมติฐานว่า ตัวถูกดูดซับจะเข้าไปยึดจับกันเป็นชั้น ๆ (multilayer) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous surface) ดังสมการที่ 11

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

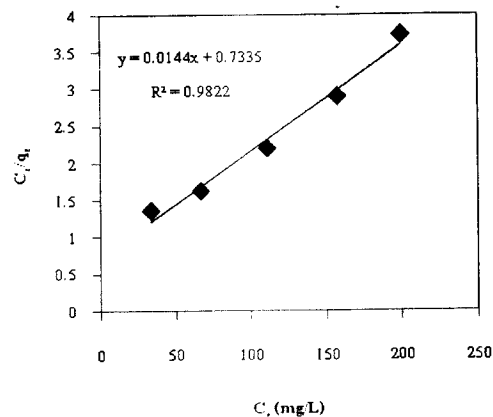
ค่าคงที่ k_f คือค่าคงที่ของการดูดซับ ((mg^{1-1/n} · L^{1/n})/g) ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานพันธะ และ n เป็นค่าคงที่ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงแรงที่กระทำระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับด้วยกันเอง ถ้า $n > 1$ แสดงว่า มีแรงผลักระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับด้วยกันเอง ถ้า n เข้าใกล้ 0 แสดงว่าพื้นผิว

ของตัวดูดซับมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันสูง

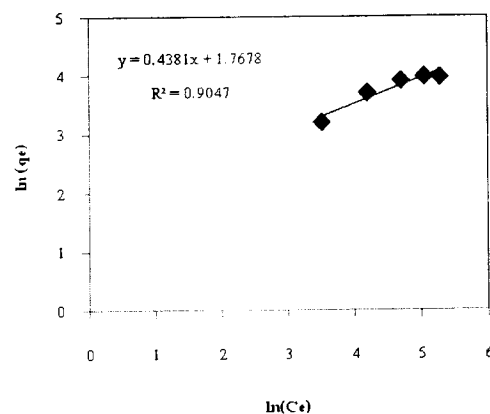
ค่าคงที่ของไอโซเทอมฟรุนดลิช สามารถหาได้ โดยการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e)$ กับ $\ln(C_e)$ โดยใช้สมการที่ 12 ซึ่งเป็นการจัดรูปสมการที่ 11 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (12)$$

เมื่อหาค่า 1/ความชัน จะได้ค่า n และค่าคงที่ k_f หาได้จากค่าเอกซ์โพเนนเชียลของค่าจุดตัดแกน $\ln(q_e)$



รูปที่ 11 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ของการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์จากชานอ้อย



รูปที่ 12 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิชของการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟแบล็ค 5 บนถ่านกัมมันต์จากชานอ้อย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ip, A.W.M., Barford, J.D. and McKay, G. 2010. A comparative study on the kinetics and mechanism of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bonechar. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3): 434-442.
- [2] Chatterjee, S., Chatterjee, T. and Woo, S.H. 2011. Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive black 5 from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 166: 168-175.
- [3] El-Barghouti, M.I., El-Sheikh, A.H. and Al-Degs, Y.S. and Walker, G.M. 2007. Adsorption behavior of anionic reactive dyes on H-type activated carbon: Competitive adsorption and desorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 42: 2195-2220.
- [4] Vandevivere, P., Bianchi, R. and Verstraete, W. 1998. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 72: 289-302.
- [5] Chuah, T.G., Jumasiah, I., Azni, S. and Katayon, S.Y. 2005. Rich husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175: 305-316.
- [6] Wu, F.-C., Tseng, R.-L. and Hu, C.-C. 2005. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80: 95-106.
- [7] Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P. and Diamadopoulos, E. 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 99: 6809-6816.
- [8] Chen, Y., Huang, B., Huang, M. and Cai, B. 2011. On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42: 837-842.
- [9] Matos, J., Nahas, C., Rojas, L. and Rosales, M. 2011. Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 196: 360-369.
- [10] Figaro, S., Avril, J.P., Brouers, F., Ouensanga, A. and Gaspard, S. Adsorption studies of molasse's wastewater on activated carbon: Modeling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 649-656.
- [11] Amin, N. K. 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223: 152-161.
- [12] Noonpui, S., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. and Netpradit S., Color removal from water-based ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 162: 503-508.
- [13] Hameed, B.H. and Ahmad, A.A. 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175: 298-303.
- [14] Seader, J.D. and Henley, E.J. 1998. Separation process principles, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- [15] Gregg, S. and Sing, K. 1982. Adsorption, surface and porosity, 2nd Ed.; Academic Press.
- [16] Haghseresht, H. and Lu, G. 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-rejected-derived adsorbents. *Energy and Fuels*, 12: 1100-1107.
- [17] Guzel, f. and Tez, Z. 1993. The characterization

FRACTION FORM FOR ACADEMIC WORK

Title เรื่อง “Removal of Methyl Orange from Synthetic Wastewater onto Chitosan-Coated-Montmorillonite Clay in Fixed-Beds”

- ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติใน GMSARN International Journal vol.6 no.4 December 2012 page 175 – 180

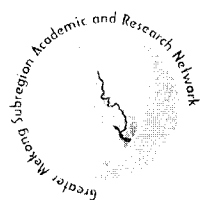
Collaborative work only 2 persons:

Collaborative Person	Fraction of Academic Work
1. Chakkrit Umpuch	90%
2. Songsak Sakaew	10%

ลงนามรับรองข้อมูล.....จักรกฤษณ์ อัมพู่.....

(ดร.จักรกฤษณ์ อัมพู่)

ผู้รับผิดชอบบทความ (Corresponding Author)



Removal of Methyl Orange from Synthetic Wastewater onto Chitosan-Coated-Montmorillonite Clay in Fixed-Beds

C. Umpuch and S. Sakaew

Abstract— The removal of methyl orange from aqueous solution onto chitosan-coated-montmorillonite (CTS/MMT) was studied in this work by using fixed bed adsorption column. Experiments were carried out as a function of inlet methyl orange concentration (C_0 : 50-200 mg/L), liquid flow rate (Q : 3.60 - 9.25 mL/min) and mixed sand-clay bed height (H : 15-25cm). The breakthrough characteristics of the adsorption were investigated. The breakthrough point appears faster with increasing liquid flow rate and inlet methyl orange concentration, but more slowly with increasing the bed height. It was found that the highest bed capacity of 7.34 mg/g was obtained at the condition: 200 mg/L inlet methyl orange concentration, 15 cm bed height and 3.60 mL/min flow rate. The adsorption data were fitted to three well-established fixed-bed adsorption models namely, Adam's-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models. The results fitted well to the Thomas and Yoon-Nelson models with coefficients of correlation $R^2 \geq 0.9415$. The adsorption test shows that CTS/MMT can be used as effective adsorbent for adsorption of the methyl orange using fixed-bed adsorption column.

Keywords— Methyl orange, chitosan-coated-montmorillonite, adsorption, fixed-beds.

1. INTRODUCTION

Presently, textile industries are much larger scale-up to increase the amount of products. An azo dye such as methyl orange, which contains at least one azo bond ($-N=N-$) bearing aromatic rings, is the most common dye used due to their advantages such as bright colors, excellent color fastness and ease of applications [1]. Many azo dyes are toxic to some organisms and may cause direct destruction of creatures in water. They are hardly biodegradable in the natural stream condition. Azo dyes are highly soluble in water, their removal from effluent is difficult by conventional physicochemical and biological treatment methods [2]. The removal of methyl orange from wastewater by adsorption technique using low-cost material could be an alternative method to handle this problem.

Montmorillonite clay (MMT) is a natural matter, low-cost and high support in Thailand. It is a lamina structure with 2:1 silica. The clay inner layer composes of an alumina (Al_2O_3) complex octahedral sheet, which is sandwiched by two silica (SiO_4) tetrahedral sheets. The substitution of Al^{3+} for Si^{4+} in the tetrahedral layer and Mg^{2+} or Fe^{2+} for Al^{3+} in the octahedral layer results in a net negative charge. In nature, the permanent negative charge on clay surface and lamella interlayer is compensated naturally by accumulation of cation Na^+ , or Ca^{2+} on the layer surfaces. The MMT is water swellable which is due to the proton can be loaded in the interlayer resulting in larger basal spacing. The adsorption capacity of cations dye onto the clay is high due to electrostatic

interaction between the negative layer charge and cationic dye molecules, for example, natural MMT can adsorb high amount of cationic dye such as methylene blue with the monolayer adsorption capacity of 322.6 mg dye/g clay [3]. Although high amount of cationic dye loaded on MMT was observed, anionic dye uptake on the MMT is very small because of electrostatic repulsion. The use of modified MMT for anionic dyes has been widely considered in recent years by a number of researches [4], [5]. The coated cationic surfactant on the clay surface could affect the clay structure which enhances adsorption capacity to methyl orange [5]. The MMT activated by hydrochloric acid promotes the uptake of methyl orange on the modified clay as compared to the untreated MMT [6]. It can be mentioned that the modified clays display higher dye adsorption capacity than that of the original clay.

Chitosan (CTS) is the N-deacetylated derivative of chitin and the second most plentiful natural biopolymer. As a well-known sorbent, CTS is widely used for the removal of heavy, transition metals and dyes because the biopolymer chain of CTS contains amine group ($-NH_2$) and hydroxyl group ($-OH$) which can bind with cationic and anionic molecules [7]. Therefore, the CTS is a good adsorbent for methyl orange adsorption. On the other hand, CTS has some limitation that is the weak mechanical property and low specific gravity so it swells and floats when it is dissolved in water. To improve this limitation, it can be immobilized on the MMT surface to form a composite such as CTS/MMT. Therefore, the objective of this research is to study adsorption of methyl orange onto CTS/MMT in fixed-bed column. The important design parameters such as inlet concentration of methyl orange solution, flow rate of fluid and column bed height were investigated. The breakthrough curves for the adsorption of methyl orange were analyzed using Adam's-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models. Further, modeling on the adsorption dynamics of the fixed bed was presented. Finally, the correlation between

C. Umpuch is with the Department of Chemical Engineering, Ubon Ratchathani University, Warin champrap, Ubon Ratchathani, Thailand (Corresponding author to provide phone: 66-4-535-3361; Fax: 66-4-535-3333; e-mail: Jaggrit@hotmail.com).

S. Sakaew is with Department of Chemical Engineering, Ubon Ratchathani University, Warin champrap, Ubon Ratchathani, Thailand,

the model and the experimental data were compared.

2. RESEARCH METHODOLOGY

2.1 Materials

The methyl orange ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) obtained from Asia Pacific Specialty Chemicals Co. Ltd., is a monovalent anionic dye with molecular weight of 327.33 g/mol. The dye stock solution was prepared by dissolving accurately weight methyl orange in distilled water to meet 1 g/L of the dye concentration. The experimental solutions were obtained by dilution of the dye stock solution in accurate proportions to needed inlet concentrations. The chemical structure of methyl orange is shown in Fig.1. CTS ($C_{12}H_{24}N_2O_9$) obtained from Aldrich Chemistry has molecular weight of 340.33 g/mol.

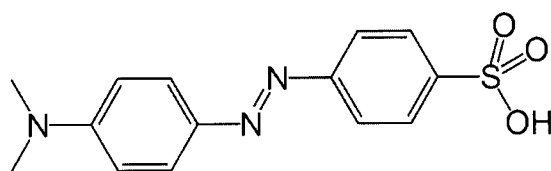


Fig.1. Molecular Structure of the Methyl Orange [5]

The MMT used was supplied by Thai Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Thailand. The chemical composition of MMT in weight percent is 56-60% of SiO_2 , 16-18% of Al_2O_3 , 5-7% of Fe_2O_3 , 2.4-3% of Na_2O , 1.5-2% of MgO , 1.9-2.1% of CaO , 0.3-0.5% of K_2O and 1.2-1.5% TiO_2 . The cation exchange capacity (CEC), data from the supplier, is 80 meq per 100 grams of MMT. The chemicals and clay were used without further purification.

2.2 Preparation of chitosan-coated-montmorillonite

An amount of 1 g of MMT dissolved in 100 mL distilled water and 100 mL of 2 g/L CTS solution were added into a batch reactor. The mixing was done by stirring at constant speed 200 rpm for 1 h at room temperature (25°C). The pH of the suspension was adjusted to 7.0-7.5 by adding 0.1M NaOH and/or 0.1M HCl solutions and left it 30 min for gel formation. The formed composite was filtrated and washed with distilled water and then dried at 40°C for 12 h. The dried clay was ground and sieved to 200 mesh sieve to obtain particle size in range of 300-600 μm . The CTS adsorbed onto MMT was confirmed by using CHNS-analyzer.

2.3 Column investigation

The CTS/MMT clay was mixed with quart sand at 2% by weight of adsorbent and then it was loaded into the glass column (1.2 cm inner diameter and 40 cm in height). Glass wool was inserted in the column as support. The column was loaded with different initial methyl orange concentrations, different flow rates and different mixed clay-sand bed heights as listed in Table 1. The effluent samples were continuously collected at the bottom of the column every 5 min in order to obtain breakthrough curve and the collected time was noted to determine the mean liquid flow rate. The dye concentration was

analyzed by using UV-Vis-spectrophotometer at maximum absorbance wave length of 536 nm. The experiments were carried out at temperature of $25 \pm 1^\circ C$ without pH adjustment.

2.4 Analysis of fixed-bed column data

The time for breakthrough appearance and the shape of the breakthrough curve are very important characteristic for determining the operation and the dynamic response of an adsorption fixed-bed column. The breakthrough curve shows the behavior of dye removed from the aqueous solution in a fixed-bed column and is usually in term of adsorbed methyl orange concentration (C_{ad}), the initial methyl orange concentration (C_0), outlet methyl orange concentration (C_t) or normalized concentration defined as the ratio of outlet methyl orange concentration to inlet methyl orange concentration (C_t/C_0) as a function of time or volume of effluent for a given bed height. Effluent volume can be calculated by multiplying total flow rate (Q : mL/min) and total flow time (t_{total} : min).

The total adsorbed methyl orange quantity (maximum column capacity) or q_{total} was determined by integrating area under curve of the plot between C_{ad} (mg/L) versus t (min) multiplied by mean flow rate velocity (mL/min). The area under the breakthrough curve (A) obtained by integrating the adsorbed concentration (C_{ad} : mg/L) versus t (min) plot can be used to find the total adsorbed methyl orange quantity (maximum column capacity). Total adsorbed methyl orange quantity q_{total} (mg) in the column for a given feed concentration and flow rate is calculated as:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (1)$$

Equilibrium uptake q_e (mg/g) or maximum capacity of the column is determined by division of the total amount of adsorbed (q_{total}) per gram of adsorbent (w) at the end of total flow time.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Breakthrough characteristics and adsorption capacities

A plot between the effluent volumes against the time was constructed. It was found that the plot was linear line with correlation coefficients of $R^2 \geq 0.9999$ showing that no blocking of mixed clay-sand in the column. The liquid mean flow rate velocities (Q) are shown in Table 1.

Fig. 2 shows the effect of a variation of the inlet methyl orange concentration of 50 to 200 mg/L on the adsorption characteristic was carried out using a fixed bed height and a solution flow rate. The normalized concentration (C_t/C_0) initially increases with time t and then remains constant. Moreover, it was observed that the slope of breakthrough curve obtained at 50 mg/L initial dye concentration was steeper than those 100 mg/L and 200 mg/L, respectively. At lower inlet dye concentrations, breakthrough curves were dispersed and the breakthrough points were reached slower. This can

be described that a lower concentration gradient causes a slower methyl orange transport with a small diffusion coefficient or mass transfer coefficient. The larger inlet concentration provides steeper breakthrough curve and faster breakthrough point which is a result from the greater concentration gradient promoting the saturation rate. As the inlet methyl orange concentration increases, the methyl orange loading rate increases, so does driving force or mass transfer increase, which in a decrease in the adsorption zone length [8].

Table 1. Column Data Parameters obtained at Different Inlet Methyl Orange Concentrations, Bed heights and Flow Rates

C_0 (mg/L)	H (cm)	Q (mL/min)	t_b (min)	V_b (mL)	q_{total} (mg)	q_e (mg/g)
50	15	3.60	1.78	3.79	2.24	3.73
100	15	3.60	2.72	9.29	3.26	5.44
200	15	3.60	2.10	7.59	4.41	7.34
100	20	3.60	2.28	8.21	3.78	4.72
100	25	3.60	2.97	8.21	4.21	4.21
100	15	7.20	1.93	10.7	2.67	4.45
100	15	9.20	1.43	13.19	1.87	3.12

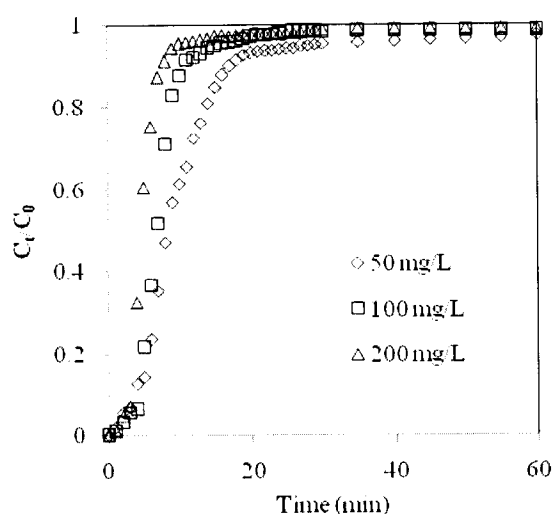


Fig.2. Breakthrough Curves for Methyl Orange Adsorption at Different Initial Concentration (15cm Bed Height and 3.6 mL/min).

Fig. 3 shows the breakthrough curve of methyl orange adsorption on the mixed clay-sand bed with variation of three flow rates such as 3.60, 7.20 and 9.20 mL/min. It was observed that breakthrough generally occurred faster with higher flow rate. Breakthrough time reaching saturation was increased significantly with a decreased in the flow rate. At low flow rate, the inlet methyl orange has more time to contact with bed resulting in higher capacity adsorption of methyl orange in column. It can be described that at higher flow rate the rate of mass transfer gets increase with flow rate leading to faster saturation. At a higher flow rate, the adsorption capacity was lower due to insufficient residence time of the solute in the column and diffusion of solute into the pores of the

adsorbent, and therefore, the solute left the column before equilibrium reached.

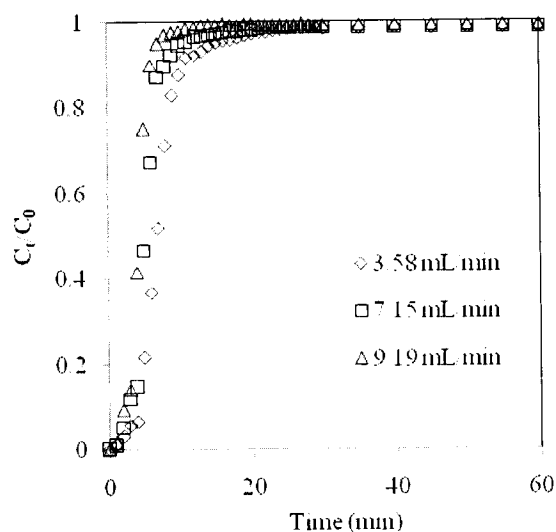


Fig.3. Breakthrough Curves for Methyl Orange Adsorption at Different Flow Rates (100 mg/L Initial Methyl Orange Concentration and 15cm Bed Height).

Fig. 4 shows the breakthrough curve of methyl orange adsorption on the mixed clay-sand bed with different bed heights of 15, 20 and 25 cm (0.6g, 0.8g and 1.0g). The breakthrough increases with increasing the bed height. As the bed height increases, methyl orange had more time to contact with the bed resulting in higher adsorption capacity of methyl orange in the column. The slope of breakthrough curve decreased with increasing bed height, which results in a broadened mass transfer zone. High adsorption capacity was observed at the highest bed height due to an increase in the surface area of adsorbent, which provided more binding sites for the adsorption.

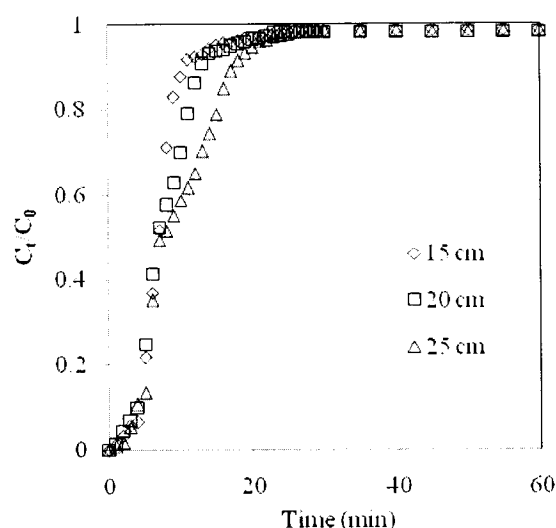


Fig.4. Breakthrough Curves for Methyl Orange Adsorption at Different Bed Height (100 mg/L Initial Methyl Orange Concentration and 3.6 mL/min).

Table 1 shows not only the liquid mean flow rate velocities but also the breakthrough characteristics, adsorption capacity and exhausted time, of methyl orange in the mixed CTS/MMT-sand clay beds at different inlet methyl orange concentration, different flow rate and different bed length. The breakthrough point (the position at $C_t/C_0 = 0.05$) appears faster with increasing liquid flow rate and initial methyl orange concentration, but more slowly with increasing the bed height. The highest of breakthrough time (t_b) was 2.97 min which obtained at condition: 100 mg/L inlet methyl orange concentration, 25 cm bed height and 3.60 mL/min flow rate. The highest breakthrough volume (V_b) was 13.19 mL which obtained at condition: 100 mg/L inlet methyl orange concentration, 15 cm bed height and flow rate of 9.20 mL/min. The highest bed capacity (q_e) was 7.34 mg/g obtained at the condition: 200 mg/L methyl orange concentration, 15 cm bed height and flow rate of 3.60 mL/min.

3.2 Modelling of Breakthrough curves

It is necessary to fit the adsorption data using established models and subsequently determine noticeable parameters associated with these models to determine their influence for optimization of the fixed-bed adsorption process.

3.2.1 The Adam's-Bohart model

Adam's-Bohart model [9] established the fundamental equations describing the relationship between C_t/C_0 and t in a continuous system. The Adam's-Bohart model was applied to experimental data for the description of the initial part of the breakthrough curve. The expression is following:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\left(\frac{Z}{F}\right) \quad (2)$$

where C_0 and C_t (mg/L) are the inlet and effluent methyl orange concentration, k_{AB} (L/mg.min) is the kinetic constant, F (cm/min) is the linear velocity calculated by dividing the flow rate by the column cross section area, Z (cm) is the bed depth of column and N_0 (mg/L) is the saturation concentration. A linear plot of $\ln(C_0/C_t)$ against time (t) was determined values of k_{AB} and N_0 from the intercept and slope of the plot (Figure not shown).

Table 2. Adam's – Bohart Parameters at Different Conditions Using Linear Regression Analysis

C_0 (mg/L)	H (cm)	Q (mL/min)	$k_{AB} \times 10^3$ (L/mg min)	N_0 (mg/L)	R^2
50	15	3.60	9.048	94.410	0.9128
100	15	3.60	5.462	182.907	0.9049
200	15	3.60	5.377	220.652	0.9033
100	20	3.60	6.289	118.848	0.9261
100	25	3.60	8.170	90.162	0.9530
100	15	7.20	9.036	121.962	0.8727
100	15	9.20	10.440	99.738	0.8939

After applying Adam's-Bohart model to experimental data, a linear relationship between $\ln(C_t/C_0)$ and time (t) according to Eq.(2) was constructed for the relative concentration (C_t/C_0) up to 0.5, i.e, 50% breakthrough. For all breakthrough curves, respective values of N_0 , and k_{AB} were calculated and presented in Table 2 together with correlation coefficients ($R^2 > 0.8727$). The values of k_{AB} decrease with inlet methyl orange concentration and solution flow rate, but it increases with bed height. This shows that the overall system kinetics was dominated by external mass transfer in the initial part of adsorption in the column [10]. Although the Adams-Bohart model provides a simple and comprehensive approach to running and evaluating sorption-column tests, its validity is limited to the range of conditions used.

3.2.2 Thomas mode

Thomas model [10] assumes plug flow behaviour in the bed, and uses Langmuir isotherm for equilibrium, and second-order reversible reaction kinetics. This model is suitable for adsorption processes where the external and internal diffusion limitations are absent. The linearized form of Thomas model can be expressed as follows:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0w}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (3)$$

where k_{Th} (mL/min.mg) is the Thomas rate constant; q_0 (mg/g) is the equilibrium methyl orange uptake per g of the adsorbent; w (g) is the mass of adsorbent, Q (mL/min) is the flow rate and total time (min) stands for flow time. The value of C_t/C_0 is the ratio of outlet and inlet methyl orange concentrations. A linear plot of $\ln[(C_0/C_t)-1]$ against time (t) was employed (figure not shown) to determine values of k_{Th} and q_0 from the intercept and slope of the plot.

Table 3. Thomas Model Parameters at Different Conditions Using Linear Regression Analysis

C_0 (mg/L)	H (cm)	Q (mL/ min)	$k_{Th} \times 10^3$ (L/mg min)	q_0 (mg/g)	R^2
50	15	3.60	9.750	2.489	0.9797
100	15	3.60	7.343	4.137	0.9629
200	15	3.60	6.270	5.600	0.9608
100	20	3.60	7.349	2.984	0.9794
100	25	3.60	8.359	2.489	0.9822
100	15	7.20	10.117	3.173	0.9415
100	15	9.20	11.462	2.624	0.9601

The column data were fitted to the Thomas model to determine the Thomas rate constant (k_{Th}) and maximum solid-phase concentration (q_0). The determined coefficients and relative constants were obtained using linear regression analysis according to Eq.(3) and the results are listed in Table 3. It is found that the determined coefficients (R^2) are among 0.9415 to 0.9822. The values of k_{Th} and q_0 are presented in Table 3. As flow rate increases, the value of q_0 decreases but

the value of k_{Th} increases. As the inlet concentration increases, the value of q_0 decreases while the value of k_{Th} increases. The reason is that the driving force for adsorption is the concentration difference between the methyl orange on the adsorbent and the methyl orange in solution [8]. As the bed heights increase, the value of q_0 increases significantly while the value of k_{Th} decreases significantly. Thus, lower flow rate, lower initial methyl orange concentration and higher bed heights would increase the adsorption of methyl orange on the bed column. The Thomas model is suitable for adsorption processes where the external and internal diffusions will not be the limiting step [10].

3.2.3 The Yoon-Nelson model

Yoon and Nelson [11] developed a model based on the assumption that the rate of decrease in the probability of adsorption of adsorbate molecule is proportional to the probability of the adsorbate breakthrough on the adsorbent. The Yoon-Nelson is a linearized model for a single component system i expressed as:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0 - C_i}\right) = k_{YN}t - k_{Th}\tau \quad (4)$$

where k_{YN} (1/min) is the rate velocity constant, τ (min) is the time required for the relative concentration region up to 0.5. A linear plot of $\ln[C_i/(C_0 - C_i)]$ against sampling time (t) according to Eq.(4) gives the values of k_{YN} and τ from the intercept and slope of the plot (figure not shown). The values of K_{YN} and τ are listed in Table 4. The rate constant K_{YN} increases and 50% breakthrough time τ decreases with flow rate and inlet methyl orange concentration. An increase of bed height, the values of τ increases while the values of K_{YN} decrease. Table 4 indicates that τ values from the calculation are significantly different from the experimental results.

Table 4. Thomas Model Parameters at Different Conditions Using Linear Regression Analysis

C_0 (mg/L)	H (cm)	Q (mL/min)	K_{YN} (L/mg min)	τ (min)	R^2
50	15	3.60	0.488	8.283	0.9797
100	15	3.60	0.729	6.943	0.9629
200	15	3.60	1.245	4.700	0.9608
100	20	3.60	0.741	6.578	0.9794
100	25	3.60	0.841	6.874	0.9822
100	15	7.20	1.020	5.245	0.9415
100	15	9.20	1.160	4.322	0.9601

4. CONCLUSIONS

The fixed-bed adsorption system was found to perform better with lower inlet methyl orange concentration, lower feed flow rate and higher mixed clay-sand bed height. The breakthrough point appears faster with increase of liquid flow rate and initial methyl orange concentration. The highest bed capacity of 7.34 mg/g was obtained at the condition: 200 mg/L inlet methyl

orange concentration, 15 cm bed height and 3.60 mL/min flow rate. The fixed-bed column adsorption system containing mixed CTS/MMT-sand is effective to removal methyl orange from aqueous solution. The column experimental data were analyzed by the Adam's-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models. For methyl orange adsorption, the column data were fitted well to the Thomas and Yoon-Nelson models.

The use of MMT modified with other chemicals, for example, cationic surfactant and strong acid might be further studied for the pollution control.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the research grant provided by the Ubon Ratchathani University.

REFERENCES

- [1] Yang, X.Y., & Al-Duri, B. (2001). Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 83: 15-23.
- [2] Chern, J.M., & Huang, S.N. (1998). Study of nonlinear wave propagation theory. 1. Dye adsorption by activated carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37: 253-257.
- [3] Wibulswas, R. (2004). Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology* 39: 3-12.
- [4] Charuwong, P., & Kiattikomol, R. (2004). Removal of organic compounds from aqueous solution by using montmorillonite clays and Oragno-clays. *Suranaree Journal of Science and Technology* 11: 39-51.
- [5] Jaruwong, P., Aumpush, J., and Kiattikomol, R. (2005). Uptake of cationic and azo dyes by montmorillonite in batch and column systems. *Thammasat International Journal Science and Technology* 10(1): 47-56.
- [6] Teng, M.-Y., & Lin, S.-H. (2006). Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 201: 71-81.
- [7] Wang, L., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 147: 979-985.
- [8] Ahmad, A.A., & Hameed, B.H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *Journal of Hazardous Materials* 175: 298-303.
- [9] Aksu, Z., & Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry* 39: 599-613.
- [10] Thomas, H.C. (1944). Heterogenous ion exchange in flowing system. *Journal of the American Chemical Society* 66: 1466-1664.
- [11] Yoon, Y.H. (1984). Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator

cartridge service time. *American Industrial Hygiene Association Journal* 45: 509-516.