

**ORGANOMETALLIC REMOVAL FROM CONTAMINATED SOIL
BY MICROEMULSION TECHNIQUE**

Miss Prangthong Thongkorn

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2007
Copyright of Chulalongkorn University**

การบำบัดสารโลหะอินทรีย์ปนเปื้อนในดินโดยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

นางสาวปรางค์ทอง ทองกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

501953

Thesis Title ORGANOMETALLIC REMOVAL FROM
CONTAMINATED SOIL BY MICROEMULSION
TECHNIQUE

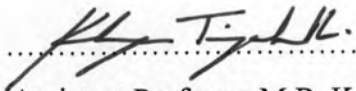
By Ms. Prangthong Thongkorn

Field of study Environmental Management

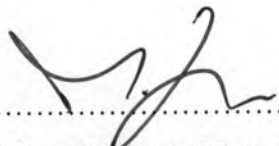
Thesis Principal Advisor Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.

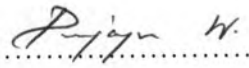
Thesis Co-advisor Chantra Tongcumpou, Ph.D.

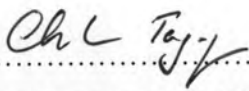
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


 Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

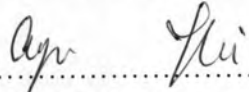
THESIS COMMITTEE

 Chairperson
(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

 Thesis Principal Advisor
(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.)

 Thesis Co-advisor
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

 Member
(Assistant Professor Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

 External Member
(Aranya Fuangswasdi, Ph.D.)

ปรำงค้ทอง ทองกร : การบำบดัสารโลหะอินทรีย์ปนเปื้อนในดินโดยเทคนิคไมโครอิมัลชัน (ORGANOMETTALIC REMOVAL FROM CONTAMIANTED SOIL BY MICROEMULSION TECHNIQUE) อ. ที่ปริกษำวิทยำนิพนธ์หลัก: ดร.ปิญจพร เวชชัณด์วิวัฒน์, อ.ที่ปริกษำวิทยำนิพนธ์ร่วม: ดร. จันทรำทองค้ำภำ, 73 หน้ำ.

งำนวิจัยนี้นำเสนอวิธีการบำบดัพื้นดินที่ปนเปื้อนด้ว้สารโลหะอินทรีย์โดยวิธีการเกิดไมโครอิมัลชันของ สารลดแรงตึงผิวกับสารปนเปื้อน คือ เตตระเอทิลเลด โดยสารนี้เป็้นที่รู้จักท้ว้ไปในนามของสารป้องกันการสะสมของ เครื่องยนต์ที่ไ้ใช้เติมลงไปในน้ำมันแก๊สโซลีน เตตระเอทิลเลดถูกจัดให้อยู่ในหมวดของสารที่มีความเป็นพิษสูงมาก เป็น อันตรายท้ดต่อคน และต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนขึ้นในหลำยพื้นที่ ดั้งนั้นการกำจัดสารเหล่านี้ออกจาก พื้นที่ที่ปนเปื้อนจึงต้องกรำวิธีการบำบดัที่มีประสิทธิภำพ ซึ่งวิธีการนำสารลดแรงตึงผิวมาช่วยในการบำบดันั้น ถือว้เป็น วิธีที่ด้รับการพิสูจนว้ำสามารถช่วยลดการปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภำพ เนื่องจากการศึกษาวิธีการบำบดัพื้นที่ที่ ปนเปื้อนด้ว้สารโลหะอินทรีย์ คือ เตตระเอทิลเลด โดยตรงนั้นมีความเสี่ยงและอันตรายสูงมาก ไม่ว่าจะเป็้นการทำงาน ร่วมกับสารนี้หรือการเก็บรักษานั้นล้วนด้มีความเสี่ยงสูงที่จะก่อให้เกิดอันตรายได้ ดั้งนั้นผู้วิจัยจึงนำเสนอการนำสาร โลหะอินทรีย์ชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับสารเตตระเอทิลเลด มาใช้เป็นตัวแทนในการหาระบบของการเกิดไมโคร อิมัลชันระหว่างสารโลหะอินทรีย์กับสารลดแรงตึงผิว เพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารโลหะอินทรีย์ที่ปนเปื้อน ในดิน ปัจจัยที่ไ้ใช้ในการพิจารณาสารตัวแทนของเตตระเอทิลเลดนั้นประกอบด้วย 1.) สารนั้นจะต้องเป็นสารโลหะ อินทรีย์เช่นเดียวกับเตตระเอทิลเลด 2.) คุณสมบัติทางกายภำพและเคมีคล้ายคลึงกัน 3.) ความเป็นพิษต้องน้อยกว่าเตตระ เอทิลเลด และ 4.) สารนั้นจะต้องละลายได้ดีกับตัวทำละลายตัวอื่นเพื่อให้ได้สารละลายผสมที่มีจำนวนคาร์บอนเทียบเท่ำ คาร์บอนในอีลเคน (EACN) ให้ใกล้เคียงกับ EACN ของสารเตตระเอทิลเลด เนื่องกัสารที่มีค่ำ EACN เท่ำกัน จะ ประพฤติตัวแบบเดียวกันในการเกิดไมโครอิมัลชันกับสารลดแรงตึงผิว ซึ่งงำนวิจัยในครั้งนี้ได้ประสพผลสำเร็จในการหาค่ำ EACN ของสารเตตระเอทิลเลด ซึ่งอยู่ในช่วง 6.04 ถึง 7.23 และสามารถหาสารตัวแทนของเตตระเอทิลเลดได้กัสาร ผสมของ ไดบิวทิลดินไดคลอไรด์ และ เดคเคน ที่อัตราส่วน 0.038:0.962 โดยโมล โดยการใช้สมการของสลำเจอร์ (Salager's equation) และในการศึกษาแบบแบตช์ (Batch experiment) พบว้สารตัวแทนเตตระเอทิลเลดนี้สามารถ เกิดไมโครอิมัลชันกับสารลดแรงตึงผิวถึง 3 ระบบที่มีความเข้มข้นรวมร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ซึ่งได้แก่ สารลดแรงตึงผิว ระบบเดี่ยวประกอบด้วย โซเดียมไดออกซิลซัลโฟซัคซิเนท (AMA) ระบบผสมประกอบด้วย AMA กับ โมโนอัลคิลไคฟี นิลออกไซค์ไคซัลโฟเนท (Dowfax8390) และระบบของ AMA กับ ซอบีแทนโมโนโอเลอท (Tween80) โดยสารลด แรงตึงผิวท้ดสามระบบจะมีค่าการละลายสารตัวแทนสูงสุดได้ ณ จุดที่เรียกว่า ซูเปอร์โซลูบิไลซััน (supersolubilization) ทั้งนี้พบว่า ระบบของ AMA/Dowfax8390 มีประสิทธิภำพในการละลายสารตัวแทนด้มก ที่สุด รองลงมาคือระบบของ AMA และระบบของ AMA/Tween80 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า แนวโน้ม ประสิทธิภาพของการละลายนี้ยังสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองบำบดัสารที่ปนเปื้อนดินจำลองที่บรรจุภำยใน กอถัมันด้ว้ระบบของสารลดแรงตึงผิวท้ดสามชนิดนี้ และมีประสิทธิภำพคิดเป็นร้อยละ 86 ถึง 98 ภายในการบำบดัด้ว้ สารลดแรงตึงผิว 40 เท่ำของปริมาตรพรุนท้ดหมด (pore volume)

สำขำวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อนิสิติ.....*ปญจพร เวชชัณด์วิวัฒน์*.....

ลายมือชื่ออำจรรย์ที่ปริกษำวิทยำนิพนธ์.....*Pijay H.*.....

ลายมือชื่ออำจรรย์ที่ปริกษำวิทยำนิพนธ์ร่วม.....*Ch. L. Jy.*.....

4989438020 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORDS: ORGANOMETALLIC COMPOUND / TETRAETHYLEAD (TEL) /DIBUTYLTIN
DICHLORIDE (DBTDC) / SURFACTANT / MICROEMULSION / SURROGATE OIL / COLUMN
SUTDY / EQUIVALENT ALKANE CARBON NUMBER (EACN)

PRANGTHONG THONGKORN: ORGANOMETALLIC REMOVAL FROM
CONTAMINATED SOIL BY MICROEMULSION TECHNIQUE.

THESIS PRINCIPAL ADVISOR: PUNJAPORN WESCHAYANWIWAT, Ph.D.,

THESIS CO-ADVISOR: CHANTRA TONGCUMPOU, Ph.D., 73 pp.

This work demonstrated the feasibility of an organometallic compound removal from contaminated soil using microemulsion technique. Tetraethyl lead (TEL) was a well known substance used as an anti-knocking agent in gasoline. TEL is classified as a highly toxic substance causing a threat to human and environment. A contamination of TEL has been found in many areas, a robust remediation technique namely the surfactant enhanced aquifer remediation (SEAR) is a promising method to mitigate the contamination problem. Due to a harmfulness of TEL, the possibility to directly deal with this substance was very limited. As a consequence, the surrogate oil was required in order to investigate the capability of surfactant microemulsion formation to eliminate organometallic compound from contaminated soil. There are 4 main criteria for TEL surrogate selection: being an organometallic substance, analogy in physical and chemical properties, less poisonous as compared to TEL, and able to be mixed well with other oils to obtain similar equivalent alkane carbon number (EACN) to TEL. In this study, the similarity of oil's EACN was a main focus. Oils having similar EACN tend to form microemulsion using similar surfactant formulation. The EACN of TEL was successfully determined in a range of 6.04 to 7.23 using Salager's equation. Thus, the TEL surrogate was selected to be a mixture of dibutyltin dichloride (DBTDC) and decane at molar ratio of 0.038:0.962. Three surfactant microemulsion solutions at total active surfactant(s) concentration of 4 wt%: pure sodium dihexyl sulfosuccinate (AMA), AMA/monoalkyl diphenyloxide disulfonates (Dowfax8390), and AMA/sorbitan monooleate (Tween80) were found to form microemulsion with this TEL surrogate, in which their supersolubilization regions were also identified. At those conditions, AMA/Dowfax839 yielded the highest surrogate oil solubilization followed by AMA and AMA/Tween80, respectively in batch experiments. The order of solubilization capacity of these surfactant systems was also discovered in the column study where the surfactant solutions were flushed to remove the residue saturated TEL surrogate from the contaminated soil. The removal efficiency was found in range of 86 to 98% within 40 pore volumes.

Field of study: Environmental Management

Academic year:2007.....

Student's signature: *Prangthong Thongkorn*

Principal Advisor's signature: *P. W. W.*

Co-advisor's signature: *C. T.*

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very memorable and valuable experience to the author. It would not have been succeeded without the assistance of a number of individuals including organization. The author would like to acknowledge all of them who are an essential part of the accomplishment.

First of all, I do wish to express my grateful appreciation and gratitude to Dr. Punjaporn Weschayanwivat, my advisor, and Dr. Chantra Tongcumpou, my co-advisor for their supports including of providing useful information, guidances, a great encouragement, developing my technical writing style and extending my experience to the International conference.

I do would like to express my sincere gratitude to Dr. Manaskorn Rachakornkij, Chairman of the committee, Dr. Aranya Fuangwasdi and Assist. Prof. Dr. Khemarath Osathaphan, the committees, for their persuasion to the author to make this thesis admirably.

I would like to thank to the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM) Program for the full scholarship, partially funding and all facilities for the thesis work. Together with the partially funding supported from Graduate School and the DuPont Co. Ltd. In addition, I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College for their support the facility utilized in this work.

I would like to express my sincere gratitude to Miss Ramnaree Netvichian, Miss Chantana Intim, and all staffs at the NEC-EHWM program for the knowledge and laboratory facilities technique that I have learnt from them as well as their help to facilitate all my work. Moreover, a great thankfulness is forward to Mr. Seelawut Dumrongsiri, Ph.D. student, for his efforts to provide the valuable information throughout the advice and help support.

Lastly, I would like to express my deep appreciation and gratitude to my family and all my friends for their love, caring and supporting me as my inspiration and my encouragement during the entire work.

CONTENTS

	page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
List of Abbreviations.....	xiii

CHAPTER

I	INTRODUCTION.....	1
	1.1 Objectives of the study.....	3
	1.2 Hypotheses.....	4
	1.3 Scope of the study.....	4
	1.3.1 TEL surrogate investigation.....	4
	1.3.2 Phase behavior study.....	4
	1.3.3 Solubilization study.....	5
	1.3.4 Column study.....	5
II	THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
	REVIEWS.....	6
	2.1 Organometallic compounds.....	6
	2.1.1 Tetraethyl lead.....	6
	2.1.2 Dibutyltin dichloride.....	9
	2.2 Innovative surfactant based remediation technologies.....	9
	2.2.1 Surfactant.....	10
	2.2.2 Microemulsion.....	12
	2.3 Surfactants selection.....	14
	2.3.1 The HLB method.....	14

CHAPTER	page
2.3.2 The maximum solubilization method.....	16
2.4 EACN determination of TEL.....	17
2.4.1 Empirical relationship for formulating Microemulsions.....	17
2.5 Literature reviews.....	18
III METHODOLOGY.....	20
3.1 Materials.....	20
3.1.1 Organometallic contaminants and organic oils.....	20
3.1.2 Surfactants.....	20
3.1.3 Electrolyte.....	22
3.1.4 Synthetic soil.....	22
3.2 Experimental procedures.....	22
3.2.1 EACN determination of TEL.....	22
3.2.2 DBTDC preparation as TEL surrogate.....	23
3.2.3 Phase behavior study.....	23
3.2.4 Solubilization study.....	23
3.2.5 Column study.....	24
3.2.5.1 Soil column preparation.....	24
3.2.5.2 Surrogate oil saturation.....	25
3.2.5.3 Surrogate oil removal from soil column.....	25
3.3 Analysis for oil surrogate concentration.....	25
3.3.1 Determination of total tin concentration.....	25
3.3.2 Determination of decane concentration.....	26
IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	27
4.1 EACN determination of TEL.....	27
4.2 DBTDC preparation as TEL surrogate.....	31

	page
CHAPTER	
4.3 Phase behavior study.....	35
4.4 Solubilization study.....	36
4.5 Column study.....	38
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	44
5.1 Conclusions.....	44
5.2 Recommendations.....	45
REFERENCES.....	46
APPENDICES.....	51
APPENDIX A.....	52
APPENDIX B.....	56
APPENDIX C.....	58
APPENDIX D.....	61
APPENDIX E.....	66
BIOGRAPHY.....	73

LIST OF TABLES

Table		page
2.1	Organometallic compound properties.....	8
2.2	HLB group numbers.....	15
3.1	Surfactants properties used in this study.....	21
4.1	Observation of n-alkanes mixed with DBTDC in AOT/AMA surfactant system.....	33
4.2	Observation on phase behavior of various surfactant systems investigated in this study.....	36
4.3	Solubilization capacity for TEL surrogate of each surfactant(s) System.....	37
4.4	Column flushing test results using various surfactant microemulsion formulations at supersolubilization condition.....	39

LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Schematic of oil solubilized in anionic surfactant micelle.....	11
2.2	Winsor phase diagram.....	13
4.1	The optimum salinity of hexane in AOT/Tween80 surfactant system.....	27
4.2	The optimum salinity of octane in AOT/Tween80 surfactant system.....	28
4.3	The optimum salinity of decane in AOT/Tween80 surfactant system.....	28
4.4	The optimum salinity of pentane in AOT/AMA surfactant system.....	29
4.5	The optimum salinity of hexane in AOT/AMA surfactant system.....	29
4.6	The optimum salinity of octane in AOT/AMA surfactant system.....	29
4.7	Relationship between $\ln S^*$ and oils' EACN of two surfactant systems.....	31
4.8	The optimum salinity of TEL in hexane at molar ratio of 0.2 : 0.8 in AOT/Tween80 surfactant system.....	31
4.9	The optimum salinity of TEL in hexane at molar ratio of 0.2 : 0.8 in AOT/AMA surfactant system.....	30
4.10	The optimum salinity of DBTDC in octane at molar ratio of 0.011 : 0.989 in AOT/AMA surfactant system.....	34
4.11	The optimum salinity of DBTDC in decane at molar ratio of 0.038 : 0.962 in AOT/AMA surfactant system	34
4.12	Plots between mass of solubilized tin normalized by initial mass of tin presented in the column (M/Mo) at 40 pore volumes using three surfactant systems at their supersolubilization condition.....	41

Figure		page
4.13	Plots between logarithms of accumulation mass of solubilized tin normalized by initial mass of tin presented in the column (M/M_0) at 40 pore volumes using three surfactant systems at their supersolubilization condition.....	42
4.14	Removal efficiency of tin classified as solubilization, mobilization and total removal using three surfactant systems at their supersolubilization condition.....	42

LIST OF ABBREVIATIONS

ACN	Alkane carbon number
Alfoterra 167-7PO	C16 and C17 branched alcohol propoxylate sulfate with 7 propoxy groups (surfactant trade name)
AMA	Sodium dihexyl sulfosuccinate or trade name of Aerosal MA
AOT	Sodium dioctyl sulfosuccinate or trade name of Aerosal OT
CMC	Critical micelle concentration
cP	Centi-poise
DBTDC	Dibutyltin dichloride
DCE	1,2-Dichlorobenzene
DEL	Diethyl lead
DNAPLs	Dense nonaqueous phase liquids
Dowfax8390	Monoalkyl diphenyloxide disulfonates
EACN	Equivalent alkane carbon number
GC-FID	Gas chromatography with flame ionization detector
HLB	Hydrophile-lipophile balance
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
IFT	Interfacial tension
IPA	Isopropyl alcohol
LD ₅₀	Lethal Doss, LD ₅₀ is the amount of a material which causes the death of 50% of a group of test animals.
LNAPLs	Light nonaqueous phase liquids
mM	Milli-molar
mN/m	Milli-newton per meter
MW	Molecular weight
NaCl	Sodium chloride
NAPLs	Nonaqueous phase liquids
O/W _m	Oil in water microemulsion
PCE	Tetrachloroethylene
PVC	Polyvinyl chloride

S^*	Optimum salinity
SEAR	Surfactant enhanced aquifer remediation
SLS	Sodium lauryl sulfate
SP_o	Solubilization parameter for oil
SP_w	Solubilization parameter for water
TCE	Trichloroethylene
TEL	Tetraethyl lead
TREL	Triethyl lead
Tween80	Sorbitan monooleate (surfactant trade name)
W/O_m	Water in oil microemulsion