การดูดซับสารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนจากน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ออร์กาโนเคลย์

นางสาว สุรัชนา ช้างชายวงค์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY ORGANOCLAYS

Miss Suratchana Changchaivong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Environmental Science

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

491437

Thesis Title	ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY ORGANOCLAYS
By	Miss Suratchana Changchaivong
Field of study	Environmental Science
Thesis Advisor	Associate Professor Sutha Khaodhiar, 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

..... Chairman

(Assistant Professor Charnwit Kositanont, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Member

(Pisut Painmanokul, Ph.D.)

สุรัชนา ช้างชายวงค์: การดูดซับสารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนจากน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ออร์กาโนเคลย์ (ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY ORGANOCLAYS) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุธา ขาวเธียร, 91 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของปริมาณสารอินทรีย์ประจุบวกต่อลักษณะโครงสร้างและความสามารถในการดูดซับสารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) ของออร์กาโนเคลย์ สารอินทรีย์ประจุบวกและ PAHs ที่ใช้ในการศึกษานี้คือ โดเดซิลไพริดิเนียมคลอไรด์ (dodecylpyridinium chloride; DPC) แนฟทาลีนและฟีแนนทรีน ตามลำดับ ในการทดสอบการดูดซับสาร PAHs ใช้ออร์กาโนเคลย์ 8 ชนิดที่เตรียมได้จากการแลกเปลี่ยนสารอนินทรีย์ประจุบวกซึ่งอยู่บนพื้นผิวของดินเหนียวด้วย DPC โดยใช้ปริมาณ DPC ตั้งแต่ 0.25 ถึง 2.00 เท่าของค่า CEC จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของออร์กา-โนเคลย์ด้วยเครื่อง Accelerated surface area and porosimetry system เครื่องฉายรังสีเอ็กซ์แบบส่องกราด และเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การศึกษาการดูดซับ DPC ด้วยดินเหนียวและการดูดซับสาร PAHs จากน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ออร์กาโนเคลย์ใช้การทดลองแบบกะ ผลการศึกษาพบว่าดินเหนียวสามารถดูดซับ DPC ได้มากกว่าค่า CEC ลักษณะโครงสร้างของออร์กาโนเคลย์ ได้แก่ พื้นที่ผิว ระยะห่างระหว่างชั้นผลึก และลักษณะเฉพาะทางโครงสร้าง และความสามารถในการดูดซับสาร PAHs ของออร์กาโนเคลย์ขึ้นกับปริมาณ DPC ที่ใช้ โดยความสามารถในการดูดซับสาร PAHs ของออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ DPC เพิ่มขึ้นจาก 0.25 ถึง 1.25 เท่าของค่า CEC แต่เมื่อปริมาณ DPC เพิ่มขึ้นจาก 1.25 ถึง 2.00 เท่าของค่า CEC พบว่าความสามารถในการดูดซับสาร PAHs โดยใช้ออร์กาโนเคลย์ไม่แตกต่างกัน ไอโซเทอร์มการดูดซับสาร PAHs ด้วยออร์กาโน-เคลย์เป็นแบบเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าการดูดซับสาร PAHs ด้วยออร์กาโนเคลย์เกิดจากกลไกการแยกส่วน ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของแนฟทาลีนและฟีแนนทรีนมีค่าตั้งแต่ 0.151 ถึง 1.675 L/g และ 0.426 ถึง 36.184 L/g ตามลำดับ

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา) ลายมือชื่อนิสิต สุรัชนา ช้างชายวงค์

ปีการศึกษา 2549 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

4789100620: MAJOR OF ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEY WORD: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS/ ORGANOCLAYS/ ADSORPTION

SURATCHANA CHANGCHAIVONG: ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY ORGANOCLAYS. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUTHA KHAODHIAR, Ph.D., 91 pp.

The effect of the amount of organic cation on the characteristics and PAHs sorption of organoclays were investigated. Dodecylpyridinium chloride (DPC), naphthalene, and phenanthrene were selected to represent organic cation and PAHs, respectively. Eight organoclays were synthesized by exchanging the inorganic cations on the clay surfaces with DPC at loading level of 0.25-2.00 times the cation exchanged capacity (CEC). Organoclays were characterized by Accelerated surface area and porosimetry system, X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption of DPC onto clay and the sorption of PAHs from aqueous solution by organoclays were studied by batch experiment. The results showed that DPC could be adsorbed onto clay in excess of the CEC of clay. The characteristics (e. g., the BET surface area, the interlayer spacing, and structural features) of organoclays and sorption capacities of PAHs onto organoclays depended on the amount of DPC applied. The sorption isotherms of PAHs onto organoclays were linear, indicated that partition was the main mechanism of PAHs sorption by organoclays. The sorption capacities of PAHs increased with the amount of DPC increased from 0.25 to 1.25 times the CEC. When the amount of DPC increased from 1.25 to 2.00 times the CEC, the sorption capacities were not different. The distribution coefficient (K_d) of naphthalene ranged from 0.151 to 1.675 L/g and phenanthrene from 0.426 to 36.184 L/g.

Field of study Environmental Science..... Student's signature S. Changchaivong

Academic year 2006..... Advisor's signature S Q

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her profound gratitude, greatest appreciation to her advisor, Associate Professor Dr. Sutha Khaodhiar for providing valuable advice, encouraging guidance, comment and supervision throughout the course of this research. The author wishes to express the greatest gratitude to Associate Professor Dr. Amorn Petsom for valuable guidance, comments and helpfulness during this research and the preparation of the manuscript. In addition, the author is also grateful to Assistant Professor Dr. Charnwit Kositanont and Dr. Pisut Painmanokul for serving as chairman and member of her thesis committee, respectively, and for their valuable suggestions and comments.

The author would like to express special thank to Thai Nippon Chemical Industrial Co. Ltd. for clay sample in this research. Appreciation is also extended to Interdisciplinary Program in Environmental Science, Department of Environmental Engineering, National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management, and Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University for provision of experimental facilities and instruments.

This research was financially supported by thesis grant from the Graduate School of Chulalongkorn University.

Further acknowledgement is extended to her good friends whose names are not mentioned here for their help and encouragement during her graduate study. Finally, the author wishes to excess sincere gratitude to her parents and her sister for their love and continued support at all times.

CONTENTS

Pages

ABSTRACT (IN THAI).....iv

ABSTRACT (IN ENGLISH).....v

ACKNOWLEDGMENTS.....vi

CONTENTS.....vii

LIST OF TABLES.....x

LIST OF FIGURES.....xi

CHAPTER I INTRODUCTION.....1

1.1 Background.....1

1.2 Objective.....2

1.3 Study Scopes.....3

1.4 Anticipated Benefits.....3

CHAPTER II LITURATURE REVIEWS.....4

2.1 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).....4

2.1.1 Physical and chemical properties.....6

2.1.2 Source and distribution of PAHs in surface water.....7

2.1.3 Removal of PAHs from contaminated water.....10

2.2 Clay Minerals.....12

2.2.1 Layer structure of clay minerals.....12

2.2.2 Smectites.....13

2.2.3 Cation exchange capacity (CEC).....14

2.3 Organoclays.....15

2.3.1 Sorption of organic compounds from aqueous solution by organoclays.....17

2.3.2 Study of naphthalene and other organic compounds sorption by organoclays.....22

Pages

CHAPTER III METHODOLOGY.....24

3.1 Experimental Approach.....24

3.2 Materials and Chemicals.....24

3.3 Instruments.....26

3.4 Experimental Procedure.....26

3.4.1 Adsorption of DPC onto clay.....26

3.4.2 Preparation of organoclays.....27

3.4.3 Characteristics of clay and organoclays.....27

3.4.4 Preparation of synthetic wastewater.....28

3.4.5 Sorption of PAHs onto clay and organoclays.....28

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSTION.....30

4.1 Adsorption of DPC onto Clay.....31

4.2 Characteristics of Clay and Organoclays.....33

4.2.1 BET surface area.....33

4.2.2 Interlayer spacing.....35

4.2.3 FTIR spectra.....37

4.2.4 Effect of the amount of organic cations on the characteristics of organoclays.....40

4.3 Sorption of PAHs onto Clay and Organoclays.....41

4.3.1 Sorption of naphthalene onto clay and organoclays.....41

4.3.2 Sorption of phenanthrene onto clay and organoclays.....45

4.3.3 Sorption mechanism for PAHs by organoclays.....48

4.3.4 Effect of the amount of organic cations on PAHs sorption by organoclays.....49

Pages

CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....50

5.1 Conclusions 50

5.2 Suggestions.....51

REFERENCES.....52

APPENDICES.....61

APPENDIX A.....62

APPENDIX B.....83

APPENDIX C.....86

BIOGRAPHY.....91

LIST OF TABLES

Pages

Table 2.1 Physical and chemical properties of PAHs.....6

Table 2.2 PAHs content of different motor oils.....8

Table 3.1 Chemical composition (in wt.%) of clay.....25

Table 3.2 Physical and chemical properties of naphthalene and phenanthrene.....25

Table 3.3 Percentages of CHN elements of clay and 1.25CEC.....28

Table 4.1 Removal efficiency (%) of organoclays for naphthalene.....44

Table 4.2 Removal efficiency (%) of organoclays for phenanthrene.....47

Table A1 Experimental data of DPC adsorption onto clay.....63

Table A2 Experimental data of naphthalene sorption onto clay.....65

Table A3 Experimental data of naphthalene sorption onto 0.25CEC.....66

Table A4 Experimental data of naphthalene sorption onto 0.50CEC.....67

Table A5 Experimental data of naphthalene sorption onto 0.75CEC.....68

Table A6 Experimental data of naphthalene sorption onto 1.00CEC.....69

Table A7 Experimental data of naphthalene sorption onto 1.25CEC.....70

Table A8 Experimental data of naphthalene sorption onto 1.50CEC.....71

Table A9 Experimental data of naphthalene sorption onto 1.75CEC.....72

Table A10 Experimental data of naphthalene sorption onto 2.00CEC.....73

Table A11 Experimental data of phenanthrene sorption onto clay.....74

Table A12 Experimental data of phenanthrene sorption onto 0.25CEC.....75

Table A13 Experimental data of phenanthrene sorption onto 0.50CEC.....76

Table A14 Experimental data of phenanthrene sorption onto 0.75CEC.....77

Table A15 Experimental data of phenanthrene sorption onto 1.00CEC.....78

Table A16 Experimental data of phenanthrene sorption onto 1.25CEC.....79

Table A17 Experimental data of phenanthrene sorption onto 1.50CEC.....80

Table A18 Experimental data of phenanthrene sorption onto 1.75CEC.....81

Table A19 Experimental data of phenanthrene sorption onto 2.00CEC.....82

Table B1 Isotherm parameters for the sorption of naphthalene onto clay and organoclays.....84

Table B2 Isotherm parameters for the sorption of phenanthrene onto clay and organoclays.....85

LIST OF FIGURES

Pages

Figure 2.1 Molecular structures of 16 PAHs as priority pollutants.....5

Figure 2.2 Basic molecular and structural components of silicate clays.....13

Figure 2.3 Crystal units (layers) of smectites.....14

Figure 4.1 Adsorption isotherm of DPC onto clay.....31

Figure 4.2 BET surface area of clay and organoclays.....33

Figure 4.3 XRD patterns of clay and organoclays.....35

Figure 4.4 Interlayer spacing of clay and organoclays.....36

Figure 4.5 FTIR spectra of clay and organoclay (1.25CEC).....37

Figure 4.6 FTIR spectra between 1800 and 1200 cm^{-1} of organoclays and DPC.....39

Figure 4.7 Sorption isotherms of naphthalene onto clay and organoclays.....41

Figure 4.8 Relationship between sorbent and the distribution coefficient (K_d) of naphthalene.....43

Figure 4.9 Sorption isotherms of phenanthrene onto clay and organoclays.....45

Figure 4.10 Relationship between sorbent and the distribution coefficient (K_d) of phenanthrene.....46