การเพิ่มการละลายบนพื้นผิวตัวกลางคูดซับซิลิกาในคอลัมน์ โดยใช้สารลดแรงตึงผิวผสมประจุบวกและประจุลบ

นางสาว สิตา กระจ่างพันธุ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 ISBN 974-53-1807-8 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ENHANCED ADSOLUBILIZATION IN SILICA-PACKED COLUMN BY MIXTURE OF CATIONIC AND ANIONIC SURFACTANTS



Miss Sita Krajangpan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Environmental Management (Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1807-8

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title Enhanced Adsolubilization in Silica-Packed Column by Mixture of Cationic and Anionic Surfactants Miss Sita Krajangpan By Field of Study **Environmental Management** Thesis Advisor Chantra Tongcumpou, Ph.D. Thesis Co-advisor David A. Sabatini, 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 (Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

Chil T. Thesis Advisor

Member

(Assistant Professor Alissara Reungsang, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

(Professor David A. Sabatini, Ph.D.)

(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.)

สิตา กระจ่างพันธุ์: การเพิ่มการละลายบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับซิลิกาในคอลัมน์ โดยใช้ สารลดแรงตึงผิวผสมประจุบวกและประจุลบ (ENHANCED ADSOLUBILIZATION IN SILICA-PACKED COLUMN BY MIXTURE OF CATIONIC AND ANIONIC SURFACTANTS) อ. ที่ปรึกษา: คร.จันทรา ทองคำเภา อ.ที่ปรึกษาร่วม: ศาสตราจารย์ คร. เควิค เอ สะบาตินี 78 หน้า ISBN 974-53-1807-8

การคูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวของแข็งเป็นงานวิจัยที่ได้รับความสนใจ เนื่องจาก หากมีการออกแบบการใช้งานของสารลดแรงตึงผิวบนตัวกลางไม่ถูกวิธีจะทำให้การใช้งานของสารลด แรงตึงผิวมีประสิทธิภาพลคลง เป็นผลให้มีการใช้ปริมาณของสารลคแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น และจะส่งผลให้ ค่าใช้จ่ายของระบบบำบัดนั้นเพิ่มขึ้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะหาแนวทางเพิ่มการละลายของ สารอินทรีย์โดยใช้สารลดแรงตึงผิวผสมประจุลบผละประจุบวกบนคอลัมน์ซิลิกา โดยการศึกษาใน ครั้งนี้จะเปรียบเทียบการคุคซับของสารลดแรงตึงผิวของระบบสารลดแรงตึงผิวผสมระหว่างสารลด แรงตึงผิวประจุลบ โซเคียมโคเคกซิลซัลเฟต (เอสคีเอส) และประจุบวก เพนตะเมตทิลโอลิล อัลคิล!, 3- โพรเพน ใดแอมโมเนียม ใดคลอไรด์ (พีเอดีดี) ที่สัดส่วน 1:3 และระบบของสารลดแรงตึงผิวเดี่ยว บนตัวกลางซิลิกา นอกจากนี้ ศึกษาการละลายและการเคลื่อนย้ายของสารอินทรีย์ชนิคมีขั้ว (สไตรีน) และไม่มีขั้ว (เอทิลไซโคลเฮกเซน) ในสารลคแรงตึงผิวที่ถูกคูคซับอยู่บนตัวกลาง เปรียบเทียบกับการ ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบประจุบวกชนิดเดียว ผลการศึกษาพบว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดผสมจะช่วยทำ ให้เกิดการคดซับมากกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวประจุบวกชนิดเดียว ค่าการคูดซับของทั้งสองระบบ เท่ากับ 0.49 มิลลิโมล/กรัม หรือ 2.08 โมเลกุล/ตารางนาโนมิเตอร์ และ 0.23 มิลลิโมล/กรัม หรือ 0.98 โมเลกุล/ตารางนาโนมิเตอร์ ตามลำดับ ความสามารถในการละลายของสารอินทรีย์ชนิดมีขั้วและไม่มี ขั้วเพิ่มขึ้นในสารลดแรงตึงผิวชนิดผสม สำหรับสารอินทรีย์ชนิดมีขั้ว ความสามารถในการละลายและ อัตราการเคลื่อนย้ายในสารลคแรงตึงผิวผสม มีค่าเท่ากับ 0.89 โมเลกุล/ตารางนาโนมิเตอร์ และ 12.8 ตามลำคับ ความสามารถในการละลายและอัตราการเคลื่อนย้ายของสารอินทรีย์ชนิคไม่มีขั้ว ในสารลด แรงตึงผิวผสม มีค่าเท่ากับ 1.08 โมเลกล/ตารางนาโนมิเตอร์ และ 60.95 ตามลำคับ นอกจากนี้ ผลการ ทคลองแสคงให้เห็นว่า การละลายของสารอินทรีย์ชนิคไม่มีขั้วในสารลคแรงตึงผิวที่ถูกคูดซับอยู่บน ตัวกลางมีค่ามากกว่าสารอินทรีย์ชนิคมีขั้ว

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ปีการศึกษา 2547 ## 4689498320: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: ADSORPTION/ ADSOLUBILIZATION/ MIXED ANIONIC AND

CATIONIC SURFACTANTS/ SILICA/ ADSORPTION

SITA KRAJANGPAN: ENHANCED ADSOLUBILIZATION IN SILICA-

PACKED COLUMN BY MIXTURE OF CATIONIC AND ANIONIC

SURFACTANTS. THESIS ADVISOR: CHANTRA TONGCUMPOU, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR: PROF. DAVID A. SABATINI, Ph.D. 78 pp.

ISBN 974-53-1807-8

Recently, surfactant-based processes have been widely studied for using in the area of environmental remediation. Surfactant adsorption onto solid surface is one of the interests. When undesirable, surfactant adsorption can render a design ineffective and significantly increase dosage requirements and thus adversely affect the economics of the system. The purpose of this research was to enhance the adsolubilization capacity of organic solutes in the mixed adsorbed surfactant aggregates onto silica packed column. The system of mixed anionic and cationic surfactants at 1:3 molar ratio of the conventional anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), and the twin-head cationic surfactant, Pentamethyloleyl alkyl-1, 3propane diammonium dichloride (PADD) and the system of single surfactant, PADD were selected for comparison study in this work. The adsorption of the surfactants onto silica from these two sytems as well as their adsolubilization were determined in order to investigate the transports of organic solutes including polar compound (styrene) and non-polar compound (ethylcyclohexane). The synergism of the mixed surfactants system could be obviously observed. The adsorption was found at 0.49 mmole/g or 2.08 molecules/nm² and 0.23 mmole/g or 0.98 molecules/nm², for the mixed and single surfactant systems, respectively. The adsolubilization capacity and retardation factor of both styrene and ethylcyclohexane increased in the mixed surfactants system. For styrene, the adsolubilization capacity and retardation factor in mixed surfactants system were 0.89 molecules/nm² and 12.8, respectively. The adsolubilization capacity and retardation factor of ethylcyclohexane in mixed surfactants system were 1.08 molecules/nm² and 60.95, correspondingly. Moreover, these results showed the adsolubilization of ethylcyclohexane in surfactant admicelles was greater than styrene.

Field of study: Environmental management Student's signature. Sita. Kisyanapan...

Academic year 2004 Advisor's signature...

Co-Advisor's signature.

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I do wish to express my grateful appreciation and gratitude to Prof. David A. Sabatini, my US. Advisor, who was the most helpful in providing useful information, all valuable laboratory facilities, research techniques, and a grate encouragement throughout this research during the 10 months period of research work at the University of Oklahoma, Norman, USA. I gratefully thanked Dr. Edgar J. Acosta, Aranya Fuangswasdi for their time, suggestions and valuable comments for this study.

I would like to express my appreciation and sincere gratitude to Dr. Chantra Tongcumpou, my Thai advisor, and Dr. Manaskorn Rachakornkij, Chairman of the committee, and all committees for their encouragements and constructive suggestion throughout this research work. Furthermore, I would like to thank all advisors, staff and my friends at NRC-EHWM, Bangkok, Thailand and Norman, Oklahoma, USA.

Moreover, I would like to specially thank the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) for partially funding and all useful supporting facilities.

Finally, I would like to acknowledge my family as my inspiration, and my encouragement during entire study.

TABLE OF CONTENTS

		Page
Abstract (in T	`hai)	iv
Abstract (in E	English)	v
Acknowledge	ements	vi
Table of Cont	tents	vii
List of Tables	S	x
List of Figure	·s	xi
Nomenclature	es	xiv
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	
	1.1 Introduction	1
	1.2 Objectives	2
	1.3 Hypotheses	3
	1.4 Scope of study	3
II	BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	
	2.1 Background	5
	2.2 Mixed anionic and cationic surfactants	7
	2.3 Adsorption of surfactant on metal oxide	9
	2.4 Mixed anionic and cationic surfactants adsorption	13
	2.4.1 The effect to micelle formation of	
	surfactant mixtures	14

		Page
	2.5 Adsolubilization	15
	2.6 Column Study	19
Ш	METHODOLOGY	
	3.1 Materials	21
	3.1.1 Mixed anionic and cationic surfactants	21
	3.1.2 Organic Solutes	22
	3.1.3 Adsorbent	23
	3.1.4 Chemicals.	23
	3.2 Experimental Procedure	23
	3.2.1 Column Preparation	24
	3.2.2 Transport of Organic Solutes	25
	3.2.3 Adsorption Study	25
	3.2.4 Adsolubilization Study	26
	3.3 Analytical Methods	27
IV	RESULTS AND DISCUSSIONS	
	4.1 Transport of organic solutes	28
	4.2 Adsorption Study	30
	4.1.1 Adsorption of single PADD onto silica	30
	4.1.2 Adsorption of Mixed SDS/PADD onto silica	30
	4.3 Adsolubilization Study	33

		Page
	4.3.1 Styrene Adsolubilization	33
	4.3.2 Ethylcyclohexane Adsolubilization	37
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	
	5.1 Conclusions	43
	5.2 Recommendations	45
REFERENCES.		47
APPENDIC	CES	53
Appe	endix A	54
Appe	endix B	55
Appe	endix C	57
BIOGRAPI	HY	78

LIST OF TABLES

		Page
3.1	Structures and properties of the surfactants used in this study	22
3.2	Properties of organic solutes	22
5.1	Adsorption of surfactant, Adsolubilization of organic solutes, and	
	retardation factor obtained in this study	43

LIST OF FIGURES

	ı	Page
2.1	Example of surfactant micellization.	6
2.2	Precipitation of anionic and cationic surfactants	8
2.3	Schematic presentation of typical surfactant adsorption	
	isotherm	11
2.4	Phenomena of solubilization and adsolubilization	16
2.5	The bilayer structure of surfactant admicelles at the solid-liquid	
	Interface	16
3.1	Schematic of this experiment	24
4.1	Transports of organic solutes into silica-packed column at	
	electrolyte concentration of 0.01 M NaCl, temperature 25°C	29
4.2	The single PADD 20 mM adsorbed onto silica surface at	
	electrolyte concentration of 0.01 M NaCl and temperature of 25 °C	32
4.3	The mixed (1:3) SDS/PADD 4 mM adsorbed onto silica surface at	
	electrolyte concentration of 0.01 M NaCl and temperature 25 $^{\rm o}C\dots$	32
4.4	Comparison of single PADD 20 mM with the mixed (1:3)	
	SDS/PADD 4 mM adsorbed onto silica surface at electrolyte	
	concentration of 0.01 M NaCl and temperature 25 °C	33
4.5	Adsolubilization of styrene into PADD admicelle at electrolyte	
	concentration 0.01 M NaCl and room temperature 25 °C	35
4.6	Adsolubilization of styrene into PADD admicelle and styrene	
	without any surfactant admicelle formation at electrolyte	
	concentration 0.01 M NaCl and room temperature 25 °C	35

		Page
4.7	Adsolubilization of styrene into mixed SDS/PADD (1:3)	
	admicelle at electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room	
	temperature 25 °C	36
4.8	Adsolubilization of styrene by mixed SDS/PADD (1:3) admicelle	
	and styrene without any surfactant admicelle formation at electroly	te
	concentration 0.01 M NaCl and room temperature 25 °C	36
4.9	Adsolubilization of styrene into PADD admicelle and adsolubilizat	ion
	of styrene SDS/PADD (1:3) admicelle formation at electrolyte	
	concentration 0.01 M NaCl and room temperature 25 °C	37
4.10	Adsolubilization of ethylcyclohexane by PADD admicelle at	
	electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room temperature	
	25 °C	39
4.11	Adsolubilization of ethylcyclohexane by PADD admicelle and	
	ethylcyclohexane without any surfactant admicelle formation at	
	electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room temperature	
	25 °C	39
4.12	Adsolubilization of ethylcyclohexane by mixed SDS/PADD (1:3)	
	admicelle at electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room	
	temperature 25 °C	. 39
4.13	Adsolubilization of ethylcyclohexane by mixed SDS/PADD (1:3)	
	admicelle and ethylcyclohexane without any surfactant admicelle	
	formation at electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room	
	temperature 25 °C	40

		Page
4.14	Adsolubilization of ethylcyclohexane by PADD admicelle and	
	adsolubilization of ethylcyclohexane by SDS/PADD (1:3) admicelle	
	formation at electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room	
	temperature 25 °C	40
4.15	Adsolubilization of styrene and ethylcyclohexane by PADD	
	admicelle at electrolyte concentration 0.01 M NaCl and room	
	temperature 25 °C	42
4.16	Adsolubilization of styrene and ethylcyclohexane by SDS/PADD	
	(1:3) admicelle at electrolyte concentration 0.01 M NaCl and	
	room temperature 25 °C	42

NOMENCALTURE

C = solute concentration (mole/L)

 C_0 = solute concentration at initial (mole/L)

 $C_{1,a}$ = surfactant concentration at equilibrium (mole/L)

 $C_{i,b}$ = surfactant concentration at initial (mole/L)

CMC = critical micelle concentration

 D_x = hydrodynamic dispersion coefficient (L^2/T)

 K_d = partition coefficient (L^3/M)

LNAPL = light non-aqueous phase liquid

 η = porosity (L^3/L^3)

PADD = pentamethyloleyl alkyl-1, 3-propane diammonium dichloride

 ρ_b = bulk density of solid phase (M/L^3)

q = mass of chemical adsorbed (mole/g)

 r_f , R = retardation factor (dimensionless)

SDS = sodium dodecyl sulfate

SSA = specific surface area of the adsorbent (m^2/g)

 Γ_1 = adsorption of surfactant i (mole/g)

V = volume of Chemical injected (L)

 v_x = pore water (seepage) velocity (L/T)

 V_{pw} = volume of pore water (L)

Wg = weight of solid surface (g)