

พฤติกรรมการย่อยสลายเชิงแข่งขันระหว่างอินลินและไนโตรเบนซินในกระบวนการเฟ้นต้น

นายนรา โตเข้ม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547
ISBN 974-53-1118-9
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COMPETITIVE DEGRADATION BEHAVIOR BETWEEN ANILINE AND
NITROBENZENE IN FENTON PROCESS



Mr. Nara Toyam

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

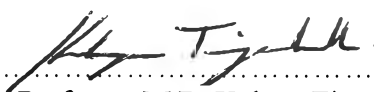
Academic Year 2004

ISBN 974-53-1118-9


Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title COMPETITIVE DEGRADATION BEHAVIOR BETWEEN ANILINE
AND NITROBENZENE IN FENTON PROCESS
By Mr. Nara Toyam
Field of Study Environmental Management
Thesis Advisor Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Ming-Chun Lu, Ph.D.

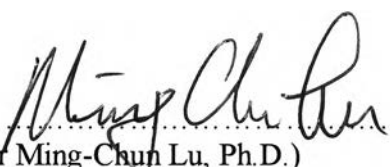
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Master's Degree

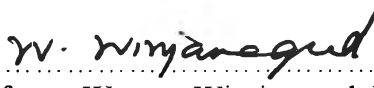

..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Manaskorn Kachakornkij, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Professor Ming-Chun Lu, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Jarurat Voranisarakul)

นรา โตเข้ม : พฤติกรรมการย่อยสลายเชิงแข่งขันระหว่างอนิลินและไนโตรเบนซินในกระบวนการเฟนตัน. (COMPETITIVE DEGRADATION BEHAVIOR BETWEEN ANILINE AND NITROBENZENE IN FENTON PROCESS)

อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิษยานุกูล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : PROF. MING-CHUN LU, Ph. D. 76 หน้า. ISBN 974-53-1118-9.

งานวิจัยนี้เน้นถึงการศึกษาพฤติกรรมการย่อยสลายเชิงแข่งขันของสารสองชนิดที่ปนมาในน้ำเสีย โดยสารเคมีที่ศึกษานี้ได้แก่ อนิลิน และไนโตรเบนซิน จากการที่สารทั้งสองชนิดมีหมู่ฟังก์ชันนอลของวงแหวนเบนซินที่ต่างกัน โดยอนิลินมีหมู่ฟังก์ชันนอลในรูป NH_2 และไนโตรเบนซินมีหมู่ฟังก์ชันนอลในรูป NO_2 ทำให้เกิดความแตกต่างในการย่อยสลายในปฏิกิริยาเฟนตัน จากงานวิจัยนี้พบว่า การย่อยสลายสารทั้งสองชนิดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัส โดยค่าพีเอชเริ่มต้นที่อยู่ในช่วงของค่าความเป็นกรดส่งผลน้อยมาก เมื่อพิจารณาในสภาวะที่ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสเกินพอ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารทั้งสองชนิดเป็นแบบอันดับที่ 1 โดยในทุกกรณีไนโตรเบนซินให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) สูงกว่าค่าคงที่ของอนิลิน และยังมีค่าอัตราการย่อยสลายเริ่มต้นสูงกว่า อนิลินอีกด้วย โดยในสภาวะที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายของ 1 มิลลิโมลาร์ ของอนิลินและไนโตรเบนซิน ที่ 20 มิลลิโมลาร์ ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ 0.5 มิลลิโมลาร์ ของเฟอร์รัส ค่า k ของอนิลินและไนโตรเบนซินเท่ากับ 0.3621 and 0.4805 นาที่^{-1} ตามลำดับ สำหรับค่า r ของ อนิลินและไนโตรเบนซินเท่ากับ 0.362 และ 0.481 มิลลิโมลาร์ \cdot นาที่ $^{-1}$ การย่อยสลายที่แตกต่างนี้มาจากหมู่ฟังก์ชันนอลที่แตกต่างกัน โดยปฏิกิริยา อิเล็กโตรฟิลิกแอดดิชัน (electrophilic addition) ที่เกิดขึ้นกับพันธะคู่ของไนโตรเบนซินนั้นเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยา ไฮโดรเจนแอบสเตรกชัน (hydrogen abstraction) ที่เกิดกับพันธะเดี่ยวของ อนิลิน การย่อยสลายของอนิลินจะมีประสิทธิภาพดีขึ้นเมื่อมีการเติมไนโตรเบนซินลงในสารละลายด้วยแม้ว่าจะเติมเพียงเล็กน้อยก็ตาม นอกจากนี้ยังพบว่าการย่อยสลายของไนโตรเบนซินจะมีประสิทธิภาพต่ำมากในสภาวะที่มีอนิลินผสมอยู่มากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม
ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิสิต.....Nara.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....K. Prangrat.....
* ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....Ming-Chun Lu.....

4689449620 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: FENTON / ANILINE / NITROBENZENE / AOPs / ADVANCED OXIDATION PROCESS

NARA TOYAM: COMPETITIVE DEGRADATION BEHAVIOR BETWEEN ANILINE AND NITROBENZENE IN FENTON PROCESS. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. PUANGRAT KAJITVICHYANUKUL, Ph.D., THESIS COADVISOR: PROF. MING-CHUN LU, Ph.D., 76 pp. ISBN 974-53-1118-9.

This research was focused on investigation of competitive degradation of aniline and nitrobenzene which have been frequently found as the mixture solution of industrial wastewater. Due to the difference of functional groups in benzene ring of both substances, aniline has the function group as NH_2 while nitrobenzene has the functional group as NO_2 , the behavior of Fenton reaction would be accordingly different. It was revealed that degradation reactions of nitrobenzene and aniline were influenced by initial concentrations of hydrogen peroxide and ferrous ion. Initial pH exerted small effect on oxidation of both substances. With the excess of hydrogen peroxide or ferrous ion, the oxidation reactions were found to follow the pseudo-first order reaction rate, which in all cases nitrobenzene provided higher value of apparent rate constant, k , than that of aniline. In addition, nitrobenzene was also degraded with the initial rate, r , faster than aniline. At the optimum condition for 1 mM of aniline and nitrobenzene degradation at 20 mM of hydrogen peroxide and 0.5 mM of ferrous ion, the k values of aniline and nitrobenzene were 0.3621 and 0.4805 min^{-1} respectively, r values for aniline and nitrobenzene were 0.362 and 0.481 $\text{mM}\cdot\text{min}^{-1}$ respectively. The explanation of this behavior might come from the fact that the electrophilic addition of hydroxyl radical with the double bond in nitrobenzene is more preferable than the hydrogen abstraction of the single bond of aniline. The aniline degradation was improved in the presence of nitrobenzene even at small amount. High amounts of aniline (more than 50% of nitrobenzene in the mixture) inhibited the degradation of nitrobenzene.

Field of study Environmental Management

Academic year 2004

Student's signature *Nara*

Advisor's signature..... *Puangrat*

Co-advisor's signature..... *Ming-Chun Lu*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation to my thesis advisor, Asst. Prof. Dr. Puangrat Kajitvichyanukul and Prof. Dr. Ming-Chun Lu, co-adviser for an encouragement, invaluable support, including their guidance and the opportunity to pursue throughout my research freely. Her and his comments and suggestions not merely provide valuable knowledge but broaden perspective in practical applications as well. Special gratitude goes to the chairman of the committee, Dr. Manaskorn Rachakornkij for providing invaluable advice and examining my final work. I would also like to thank other committee member, Chairman of the committee, Assoc. Prof. Dr. Wanpen Wirojanagud and Asst. Prof. Jarurat Voranisarakul members of thesis committee for many valuable comments and their insightful suggestions. I share the pride and joy of completing this dissertation with them.

I am grateful to all staffs and students at the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) Program. Special thanks should go to Chia Nan University of Pharmacy and Science (TAIWAN) and Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, for lab instrument supporting.

Finally, I feel proud to dedicate this thesis with due respect to my beloved parents and brother for their wholehearted understanding, encouragement, and patient support throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURES.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Research rationale.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Hypotheses.....	3
1.4 Scopes of work.....	3
1.5 Advantages of this work.....	4
CHAPTER II BACKGROUNDS AND LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Aniline.....	5
2.1.1 Physical and chemical properties.....	5
2.1.2 Toxicology of aniline.....	5
2.2 Nitrobenzene.....	7
2.2.1 Physical and chemical properties.....	7
2.2.2 Toxicology of nitrobenzene.....	8
2.3 Advanced oxidation processes.....	8
2.4 Hydroxyl radical.....	9
2.5 Conventional Fenton process.....	10
2.6 Factors affecting Fenton efficiency.....	11
2.6.1 Effect of pH.....	12
2.6.2 Effect of hydrogen peroxide and ferrous ion.....	12
2.7 Application of Fenton process.....	13

	Page
2.8 Degradation of aniline by AOPs.....	15
2.9 Degradation of nitrobenzene by AOPs.....	16
CHAPTER III METHODOLOGY.....	18
3.1 Chemicals	18
3.2 Reactor.....	18
3.3 Experimental procedure.....	19
3.4 Analytical methods.....	22
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	23
4.1 Effect of hydrogen peroxide dosage on low concentrations of aniline and nitrobenzene.....	23
4.2 Effect of ferrous ion dosage on low concentrations of aniline and nitrobenzene	27
4.3 Effect of pH on the degradations of aniline and nitrobenzene	30
4.4 Effect of high concentrations of aniline and nitrobenzene on Fenton reaction.....	32
4.5 Effect of ferrous ion dosage on high concentrations of aniline and nitrobenzene.....	34
4.6 Effect of hydrogen peroxide dosage on high concentrations of aniline and nitrobenzene.....	36
4.7 Comparison between optimum conditions for treating low concentrations and high concentrations of aniline and nitrobenzene...	38
4.8 Competitive degradation behavior between aniline and nitrobenzene.	38
4.9 Mineralization of aniline and nitrobenzene.....	43

	Page
CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS FOR FUTURE WORKS	46
5.1 Conclusions.....	46
5.2 Suggestion for future works.....	47
REFERENCES.....	48
APPENDICES.....	53
APPENDIX A.....	54
APPENDIX B.....	74
BIOGRAPHY.....	76

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Physical and chemical properties of aniline	6
2.2 First aid measures of aniline	6
2.3 Some physical and chemical properties of nitrobenzene	7
2.4 Standard reduction potentials of some oxidants.....	9

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Chemical structures of nitrobenzene and aniline	1
3.1 Fenton reactor used in all experiments.....	18
3.2 Effect of initial condition studied procedures.....	20
3.3 Competitive behavior study procedures.....	21
3.4 Mineralization study procedures.....	22
4.1 Effect of hydrogen peroxide dosage on low concentrations of aniline and nitrobenzene ([aniline and nitrobenzene] = 1 mM, Fe ²⁺ = 0.5 mM, pH = 3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	26
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	26
(c) pH versus time.....	26
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	26
(e) Initial rates of aniline and nitrobenzene.....	26
(f) Rate constants of aniline and nitrobenzene.....	26
4.2 Effect of ferrous ion dosage on low concentrations of aniline and nitrobenzene ([aniline and nitrobenzene] = 1 mM, H ₂ O ₂ = 20 mM, pH = 3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	29
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	29
(c) pH versus time.....	29
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	29
(e) Initial rates of aniline and nitrobenzene.....	29
(f) Rate constants of aniline and nitrobenzene.....	29
4.3 Effect of pH on the degradations of aniline and nitrobenzene ([aniline and nitrobenzene] = 1 mM, H ₂ O ₂ = 20 mM, Fe ²⁺ = 0.5 mM)	
(a) Residual fraction of aniline.....	31
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	31

Figure	Page
(c) pI versus time.....	32
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	32
(e) Initial rates of aniline and nitrobenzene.....	32
(f) Rate constants of aniline and nitrobenzene.....	32
4.4 Effect of high concentrations of aniline and nitrobenzene on Fenton reaction ($H_2O_2 = 20$ mM, $Fe^{2+} = 0.5$ mM, pH = 3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	33
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	33
(c) pH versus time.....	33
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	33
4.5 Effect of ferrous ion dosage on high concentrations of aniline and nitrobenzene ([aniline and nitrobenzene] = 10 mM, $H_2O_2 = 75$ mM, pH=3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	35
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	35
(c) pH versus time.....	35
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	35
(e) Initial rates of aniline and nitrobenzene.....	35
(f) Rate constants of aniline and nitrobenzene.....	35
4.6 Effect of H_2O_2 dosage on high concentration of aniline and nitrobenzene ([aniline and nitrobenzene] = 10 mM, $Fe^{2+} = 1.875$ mM, pH=3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	37
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	37
(c) pH versus time.....	37
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	37
(e) Initial rates of aniline and nitrobenzene.....	37
(f) Rate constants of aniline and nitrobenzene.....	37
4.7 Competitive behavior degradation between aniline and nitrobenzene ($H_2O_2 = 67.5$ mM, $Fe^{2+} = 1.25$ mM, pH = 3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	40

Figure	Page
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	40
(c) pH versus time.....	40
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	40
(e) Initial rates of aniline and nitrobenzene.....	40
(f) Rate constants of aniline and nitrobenzene.....	40
4.8 Residual fraction of aniline at 20 minutes.....	41
4.9 Residual fraction of nitrobenzene at 20 minutes.....	42
4.10 Mineralization of aniline and nitrobenzene ($\text{Fe}^{2+} = 0.5 \text{ mM}$ [aniline and nitrobenzene] = 1 mM, $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mM}$, pH=3)	
(a) Residual fraction of aniline.....	44
(b) Residual fraction of nitrobenzene.....	44
(c) pH versus time.....	44
(d) Residual fraction of hydrogen peroxide.....	44
(e) Residual fraction of TOC.....	45
(f) Residual fraction of TOC with different molar ratio of aniline and nitrobenzene.....	45

NOMENCLATURES

OSHA	=	Occupational Safety and Health Administration
AOPs	=	advanced oxidation processes
UV	=	ultraviolet
TOC	=	total organic carbon
$C_6H_5NH_2$	=	aniline
$C_6H_5NO_2$	=	nitrobenzene
H_2O_2	=	hydrogen peroxide
Fe^{2+}	=	ferrous ion
Fe^{3+}	=	ferric ion
$\cdot OH$	=	hydroxyl radical
OH^-	=	hydroxide ion
min	=	minute
M	=	molar
k	=	rate constant
r	=	initial rate