ADSORPTIVE REMOVAL OF HEAVY METALS AND ORGANIC CONTAMINANT IN SINGLE- AND MULTI-COMPONENT SYSTEMS USING SURFACTANT-MODIFIED ZEOLITE (SMZ)

Tanaphon Sriplad

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2005

ISBN 974-9937-03-1

I22242715

Thesis Title:	Adsorptive Removal of Heavy Metals and Organic Contaminant in Single- and Multi-Component Systems using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)
By:	Tanaphon Sriplad
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Prof. David A. Sabatini

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

.....

(Prof. David A. Sabatini)

.....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4671018063: Petrochemical Technology Program
Tanaphon Sriplad: Adsorptive Removal of Heavy Metals and Organic Contaminant in Single- and Multi-Component Systems using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ).
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul and
Prof. David A. Sabatini, 52 pp. ISBN 974-9937-03-1
Keywords: Surfactant-modified zeolite/ Adsorption/ Mixed waste

There is increasing concern about mixed wastes which contain a mixture of heavy metals and toxic organic compounds. This type of waste is known to be difficult to treat by conventional techniques currently available. In this study, surfactant-modified zeolite (SMZ) was prepared from a natural zeolite, clinoptilolite, by forming a mixed bilayer of cationic and anionic surfactants (CTAB and DOWFAX 8390, respectively) on its surface. SMZ was then evaluated for its ability to adsorb divalent heavy metals such as cadmium (Cd^{2+}) and lead (Pb^{2+}) and an organic hydrocarbon solvent (toluene) in both single- and multi-component systems. The results showed that the adsorption of both heavy metals was well described by the Langmuir isotherm. In single-component system, the maximum adsorption capacity was found to be 0.28 mmol Pb^{2+}/g SMZ and 0.32 mmol Cd^{2+}/g SMZ. For the multi-component system (mixed Cd^{2+}/Pb^{2+}), although metal adsorption decreased, SMZ was shown to preferentially adsorb Cd^{2+} than Pb^{2+}. SMZ also effectively adsorbed organic contaminants such as toluene where the adsorption exhibited a linear-type isotherm. The experimental studies of the mixed-solute systems clearly demonstrated that both heavy metal and organic contaminants could be adsorbed simultaneously by SMZ.

บทคัดย่อ

ธนพล ศรีปลัด : การกำจัดสารปนเปื้อนประเภทโลหะหนักและสารอินทรีย์ในระบบสารชนิดเดียวและหลายชนิดโดยการดูดซับด้วยซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว (เอสเอ็มซี) (Adsorptive Removal of Heavy Metals and Organic Contaminant in Single- and Multi-Component Systems using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และ ศ. ดร. เดวิด เอ สบาตินี 52 หน้า ISBN 974-9937-03-1

ปัจจุบันของเสียผสมที่ประกอบด้วยสารปนเปื้อนประเภทโลหะหนักและสารอินทรีย์ได้รับความสนใจมากขึ้นเนื่องจากเป็นที่ทราบกันว่าของเสียประเภทนี้ยากที่จะถูกกำจัดด้วยเทคนิคที่มีใช้อยู่ทั่วไป ในงานวิจัยนี้ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิวหรือเอสเอ็มซี (SMZ) ได้ถูกเตรียมขึ้นจากซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ (คลินอพทิโลไลต์) โดยการสร้างชั้นผสมของสารลดแรงตึงผิวสองประเภทคือ สารลดแรงตึงผิวแบบประจุบวก (ซีเทป) และแบบประจุลบ (ดาวน์แฟกซ์) บนพื้นผิวของคลินอพทิโลไลต์ หลังจากนั้นได้นำเอสเอ็มซีที่เตรียมขึ้นมาประเมินความสามารถในการดูดซับโลหะหนักประเภทสองประจุ (ไดวาเลนท์) ได้แก่ แคดเมียม (Cd^{2+}) และตะกั่ว (Pb^{2+}) และสารละลายอินทรีย์ (โทลูอีน) ในระบบทั้งสารละลายชนิดเดียวและหลายชนิด จากผลการทดลองพบว่า การดูดซับโลหะหนักทั้งสองชนิดสามารถอธิบายได้ด้วยแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม (Langmuir isotherm) ในระบบโลหะหนักชนิดเดียว ค่าการดูดซับสูงสุดมีค่าเท่ากับ 0.28 มิลลิโมลของตะกั่วต่อกรัมของเอสเอ็มซี และ 0.32 มิลลิโมลของแคดเมียมต่อกรัมของเอสเอ็มซี ส่วนในระบบโลหะหนักหลายชนิด แม้ว่าการดูดซับโลหะหนักจะลดลง แต่เอสเอ็มซียังเลือกที่จะดูดซับแคดเมียมมากกว่าตะกั่ว นอกจากนี้ เอสเอ็มซียังสามารถดูดซับสารปนเปื้อนประเภทอินทรีย์ เช่นโทลูอีน ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยไอโซเทอร์มแบบเส้นตรง (linear-type isotherm) ผลการศึกษาในระบบสารละลายหลายชนิดนี้แสดงให้เห็นชัดเจนว่า สารปนเปื้อนประเภทโลหะหนักและสารอินทรีย์สามารถถูกดูดซับได้พร้อมกันด้วยเอสเอ็มซี

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express a special thank to Asst. Prof. Pomthong Malakul for his support, patience, kindness and infinite supervisions. And the thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and the Research Units of Applied Surfactants for Separation and Pollution Control Supported by Ratchadapisak Sompote Fund, Chulalongkorn University.

I would like to thank Prof. David A. Sabatini for his useful suggestions and comments in this research work and being US advisor.

I would like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for their valuable comments and suggestions and being my thesis committee.

I would like to extend special thanks to all my friends and all PPC's staffs for their friendly help, creative suggestion and encouragement.

Finally, I am deeply indebted to my family for their forever love, understanding, encouragement and support me all the time.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Treatment Techniques for Wastewaters	3
	2.2 Natural Zeolite	4
	2.3 Adsorption of Contaminants by Natural Zeolite	6
	2.4 Modification of Natural Clay and Zeolite using Surfactant	7
	2.5 Adsorption of Contaminants by Surfactant-Modified Zeolite	11
III	**EXPERIMENTAL**	15
	3.1 Materials	15
	3.2 Experimental	15
	3.2.1 Preparation of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)	15
	3.2.2 SMZ Characterization	17
	3.2.3 Adsorption Experiments for Heavy Metal and Organic Contaminants	17

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	20
	4.1 Adsorption of CTAB and DOWFAX 8390 on Clinoptilolite	20
	4.2 Characterization of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)	22
	4.3 Adsorption of Contaminants in Single-solute System	23
	4.3.1 Adsorption of Heavy Metal Ions in Single-Metal System	23
	4.3.2 Adsorption of Heavy Metal in Mixed-Metal Ions System	27
	4.3.3 Adsorption of Toluene on SMZ in Single-Solute System	30
	4.4 Adsorption of Heavy Metal and Organic Contaminants in Mixed-solute System	31
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	35
	REFERENCES	36
	APPENDIX	40
	CURRICULUM VITAE	53

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Some fundamental IR absorption frequencies of clinoptilolite and SMZ	23
4.2	Langmuir parameters for the adsorption of lead and cadmium on clinoptilolite in single-solute systems	26
4.3	Langmuir parameters for the adsorption of lead and cadmium on SMZ in single-solute systems	27
4.4	Langmuir parameters for the adsorption of lead and cadmium on SMZ in mixed metal	28
4.5	The partitioning coefficient of clinoptilolite and SMZ for toluene adsorption	31

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Primary building units of SiO_4 and AlO_4 tetrahedral	4
2.2	Crystal Structure for Clinoptilolite	5
2.3	Typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surface	7
2.4	Schematic diagrams of sorption mechanisms for anions, cations, and nonpolar organics on SMZ	11
2.5	Schematic diagrams of sorption mechanisms for cadmium and toluene on SMZ	14
4.1	Adsorption isotherm of CTAB on clinoptilolite at 30 ^{0}C	20
4.2	Zeta potential of clinoptilolite as a function of CTAB loading	21
4.3	Chemical equilibrium diagram for cadmium at various pH	24
4.4	Chemical equilibrium diagram for lead at various pH	24
4.5	Adsorption isotherms of lead and cadmium on clinoptilolite in single-metal system at 30°C and pH 5	25
4.6	Adsorption isotherms of lead and cadmium on SMZ in single-metal system at 30°C and pH 5	25
4.7	Adsorption isotherms of lead and cadmium on SMZ in mixed-metal system at 30°C and pH 5	28
4.8	Comparison of the amount of cadmium adsorbed on SMZ in single-metal and mixed-metal systems	29
4.9	Comparison of the amount of lead adsorbed on SMZ in single-metal and mixed-metal systems	29
4.10	Adsorption isotherm of toluene on SMZ and clinoptilolite in single-solute system	30
4.11	Adsorption isotherm of lead on SMZ in mixed-solute system at 30°C and pH 5	32
4.12	Adsorption isotherm of cadmium on SMZ in mixed-solute system at 30°C and pH 5	32

FIGURE **PAGE**

4.13 Comparison of the amount of toluene adsorbed on SMZ in single-solute and mixed-solute systems 34