การประยุกต์การเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวเพื่อกำจัดน้ำมันปนเปื้อนในดิน

นางสาว นิภาพร เถกิงวัฒน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-1986-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

481971

# APPLICATION OF THE SURFACTANT GRADIENT APPROACH FOR REMOVAL OF CONTAMINATED OILS FROM SUBSURFACE

Miss Nipaporn Thakerngwat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Inter-Department)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2005

ISBN 974-14-1986-4

Copyright of Chulalongkorn University

I22826369

| | |
|---|---|
| Thesis Title | Application of the surfactant gradient approach for removal of contaminated oils from subsurface. |
| By | Miss Nipaporn Thakerngwat |
| 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

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

..... Thesis Advisor
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Professor David A. Sabatini, Ph.D.)

..... Member
(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Sumaeth Chavadej, Ph.D.)

นิภาพร เถกิงวัฒน: การประยุกต์การเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวเพื่อกำจัดน้ำมันปนเปื้อนในดิน (APPLICATION OF THE SURFACTANT GRADIENT APPROCH FOR REMOVAL OF CONTAMINATED OILS FROM SUBSURFACE) อ. ที่ปรึกษา: ดร. จันทรา ทองคำเภา, อ. ที่ปรึกษาร่วม: Prof. Dr. David A. Sabatini 112 หน้า ISBN 974-14-1986-4

แนวความคิดของการเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวใช้พื้นฐานของการไหลของสารลดแรงตึงผิวผสมที่มีความเข้มข้นของเกลือที่แตกต่างกัน ซึ่งจะให้ค่าแรงตึงผิวระหว่างชั้นน้ำมันและชั้นสารลดแรงตึงผิวที่แตกต่างกัน จากการเปลี่ยนแปลงค่าแรงตึงผิว น้ำมันจะหลุดออกจากชั้นดินแล้วจะถูกยึดติดในไมเซล (micelle) ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวถูกคาดหวังว่าจะมีศักยภาพในการกำจัดน้ำมันเบาต่างชนิดกัน งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อประยุกต์ระบบการเปลี่ยนแปลงสารลดแรงตึงผิวเพื่อกำจัดน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่อง ทั้งนี้การศึกษาครั้งนี้แบ่งเป็นสองขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกจะเป็นการศึกษาเพื่อหาระบบสารลดแรงตึงผิวร่วมที่สามารถเกิดไมโครอีมัลชั่นกับน้ำมันทั้งสองชนิดที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ และในขั้นตอนที่สอง เป็นการนำระบบจากขั้นตอนที่หนึ่งกับการเพิ่มความเข้มข้นของเกลือซึ่งให้ค่าแรงตึงผิวที่เหมาะสมและศึกษาแบบต่อเนื่องในคอลัมน์ ทั้งนี้จากการศึกษาพบว่าการปรับเปลี่ยนเกลือโดยใช้สารลดแรงตึงผิวผสมระหว่าง 0.2% อัลโฟเทอร่า 145-4 พีโอ (Alfoterra 145-4PO) และ 0.5% เอโอที (AOT) สามารถเกิดระบบไมโครอีมัลชั่นของวินเซอร์แบบที่ III กับน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องโดยใช้ความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์เป็น 1% และ 5% ตามลำดับ เมื่อศึกษาต่อในการศึกษาแบบต่อเนื่อง พบว่าการประยุกต์การเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวโดยการปรับเปลี่ยนเกลือสามารถกำจัดน้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่อง และน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องได้ 91.04%, 89.77%, และ 89.95% ตามลำดับ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดน้ำมันมากกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นของเกลือที่เหมาะสมของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่อง นอกจากนี้แล้วยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวสามารถเพิ่มการละลายของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องในไมเซลได้ โดยปราศจากการเคลื่อนที่ของน้ำมันทั้งสองชนิด สรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงระบบสารลดแรงตึงผิวสามารถกำจัดทั้งน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องได้ในเวลาเดียวกันอย่างมีประสิทธิภาพ

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....นิภาพร เถกิงวัฒน.....

ปีการศึกษา 2548 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## 4789476620: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: SURFACTANT GRADIENT APPROACH/ MICROEMULSIONS/ DIESEL/ MOTOR OIL
NIPAPORN THAKERNGWAT: APPLICATION OF THE SURFACTANT GRADIENT APPROACH FOR REMOVAL OF CONTAMINATED OILS FROM SUBSURFACE. THESIS ADVISOR: CHANTRA TONGCUMPOU, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: PROF. DAVID A. SABATINI, Ph.D. 112 PP.
ISBN 974-14-1986-4

The concept of the gradient approach is based on flushing different surfactant mixtures at different salinities which provides different interfacial tensions between oil and the surfactant solution. From the change of the IFT, oil will detach from the subsurface and subsequently, will be trapped in micelles. As a consequence, the gradient approach is expected to have potential for removal of different types of LNAPLs which have different IFT with a surfactant solution. Therefore, the objective of this study was to apply the gradient approach for diesel and motor oil removal in a column with a selected surfactant system by an increasing electrolyte gradient. The study divided into 2 phases, the first phase aimed to investigate a surfactant system that able to form microemulsion with diesel and motor oil and the second phase was to apply gradient approach by using the system obtained from the first phase in column experiment. For this study, the resulted showed that the surfactant mixture of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO and 0.5 wt% AOT was able to form Winsor type III microemulsion with diesel and motor oil at the salinity concentrations were 1 wt% and 5 wt% NaCl, respectively. For further study, diesel, motor oil, and mixed diesel and motor oil can be removed for 91.04%, 89.77%, and 89.95% with the surfactant gradient system using an electrolyte gradient which had more effective than the surfactant system at optimum salinity of diesel and motor oil. Moreover, using surfactant gradient system can enhance diesel and motor oil solubilization while prevent diesel and motor oil mobilization. In conclusion, the application of surfactant gradient approach has efficiently to remove diesel and motor oil as well as solubilization enhancement of these two oils at the same time.

Field of study: Environmental management Student's signature. Nipaporn Thakerngwat
Academic year 2005 Advisor's signature... Chantra Tongcumpou
Co-Advisor's signature...

# ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very memorable and valuable experience as well as a lot of knowledge 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 for making this work a success.

First of all, I would like to express my grateful appreciation to Dr. Chantra Tongcumpou, my advisor, and Professor Dr. David A. Sabatini, my co-advisor for the helpful in providing useful information, suggestion and a great encouragement throughout this research work.

I gratefully acknowledge Dr. Manaskorn Rachakornkij, Chairman of the committee, and Dr. Punjaporn Weschayanwiwat and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, who are committees for their encouragements and constructive suggestion throughout this research work.

I would like to specially thank the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHMW) Program for the full scholarship and partially funding and all useful supporting facilities for the thesis work.

I would like to express my sincere gratitude to Miss Ramnaree Netvichian, Miss Chantana Intim, and staffs at the NRC-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, I would like to take this opportunity to thank all my friends for their friendly help and suggestions.

A great thankfulness is forward to Miss Akiko Uyeda for her efforts to develop my technical writing style and Miss Salitta Pabute, M.Sc. student for her valuable suggestions and discussions.

The extended surfactant (C14-C15 branched alcohol propoxylate sulfate (4 propoxy groups)) used in this research work was supported by Sasol Company (formerly Condea Vista Company), Rosebank, South Africa.

Lastly, I would like to offer sincere gratitude to my family for their love, caring, and supporting me as my inspiration, and my encouragement during entire study.

# TABLE OF CONTENTS


**Page**

Abstract (in Thai).....iv

Abstract (in English).....v

Acknowledgements.....vi

Table of Contents.....vii

List of Tables.....x

List of Figures.....xi

Nomenclatures.....xiii

**CHAPTER**

**I INTRODUCTION**.....1

1.1 Introduction.....1

1.2 Objectives.....3

1.3 Hypotheses.....3

1.4 Scopes of the Study.....3

**II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS**.....4

2.1 Nonaqueous Phase Liquids (NAPLs).....4

2.1.1 Light Nonaqueous Phase Liquids (LNAPLs).....4

2.1.2 Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs).....5

2.2 Diesel.....7

2.3 Motor oil.....7

2.4 Surfactants.....7

2.5 Solubilization.....10

2.6 Microemulsions.....10

2.7 Application of Surfactant for Oil Removal.....12

2.8 Application of Surfactant Gradient System.....13

| CHAPTER | | Page |
|---|---|---|
| III | **METHODOLOGY** | 16 |
| | 3.1 Materials | 16 |
| | 3.1.1 Surfactants | 16 |
| | 3.1.2 Oils | 16 |
| | 3.1.3 Electrolytes | 17 |
| | 3.1.4 Substrate | 18 |
| | 3.1.5 Water | 18 |
| | 3.2 Methodology | 18 |
| | 3.2.1 Phase behavior study | 19 |
| | 3.2.2 Column study | 21 |
| | 3.2.2.1 Column Preparation | 21 |
| | 3.2.2.2 Mixed Diesel and Motor Oil Saturation | 22 |
| | 3.2.2.3 Mixed Diesel and Motor Oil Removal from Soil Column | 23 |
| | 3.2.2.4 Analysis of diesel and motor oil | 24 |
| IV | **RESULTS AND DISCUSSION** | 26 |
| | 4.1 Phase behavior with salinity scan | 26 |
| | 4.2 Surfactant Gradient Approach in Column study | 31 |
| | 4.2.1 Column Preparation | 31 |
| | 4.2.2 Mixed Diesel and Motor Oil Saturation | 31 |
| | 4.2.3 Mixed Diesel and Motor Oil Removal from Soil Column | 32 |
| V | **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** | 46 |
| | 5.1 Conclusions | 46 |
| | 5.2 Recommendations | 46 |
| **REFERENCES** | | 48 |

**Page**

**APPENDICES**.....51

Appendix A Experimental Data of Phase Behavior Study.....52

Appendix B Experimental Data of Column Study.....65

**BIOGRAPHY**.....112

# LIST OF TABLES


| Table | | Page |
|---|---|---|
| 3.1 | Properties and selected characterization of surfactants | 17 |
| 3.2 | Physical and chemical properties of diesel and motor oil | 18 |
| 4.1 | Interfacial tension between diesel and the surfactant solution system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO and 0.5 wt% AOT at different NaCl concentrations | 27 |
| 4.2 | Interfacial tension between motor oil and the surfactant solution system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO and 0.5 wt% AOT at different NaCl concentrations | 28 |
| 4.3 | Volume and mass of entrapped mixed diesel and motor oil, diesel, and motor oil in the packed column with initial flushing of 60 ml for all of three columns | 32 |
| 4.4 | Conditions of surfactant flushing with and without surfactant gradient system | 43 |

# LIST OF FIGURES


**Figure** **Page**

2.1 Subsurface contamination by Light Nonaqueous Phase Liquids..... 5

2.2 Subsurface contamination by Dense Nonaqueous Phase Liquids.....6

2.3 Structure of a surfactant molecule.....8

2.4 Formation of a micelle.....9

2.5 Normal micelles and inverse micelles.....9

2.6 Winsor phase diagram.....12

3.1 Experimental procedure diagram.....19

3.2 Schematic experiment of the phase study.....20

3.3 Schematic diagram of soil column experiment.....22

4.1 Plot between interfacial tension values and NaCl concentrations in the system of 0.2 wt% Alfoterra and 0.5 wt% AOT with diesel.....29

4.2 Plot between interfacial tension values and NaCl concentrations in the system of 0.2 wt% Alfoterra and 0.5 wt% AOT with motor oil .....30

4.3 Column experiment results for diesel and motor oil with the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO, 0.5 wt% AOT and 1 wt% NaCl flushing.....33

4.4 Column experiment results for diesel and motor oil with the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO, 0.5 wt% AOT and 5 wt% NaCl flushing.....34

4.5 Column experiment results for diesel and motor oil with the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO and 0.5 wt% AOT at different NaCl concentration: I-without NaCl, 2 PV; II-with 1% NaCl, 8 PV; III-with 3% NaCl, 2PV; IV-with 5% NaCl, 8 PV.....35

4.6 Comparison between diesel accumulative removal, motor oil accumulative removal, and total of diesel and motor oil accumulative removals for the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO, 0.5 wt% AOT and 1 wt% NaCl flushing.....37

**Figure** **Page**

4.7 Comparison between diesel accumulative removal, motor oil accumulative removal, and total of diesel and motor oil accumulative removal for the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO, 0.5 wt% AOT and 5 wt% NaCl flushing.....38

4.8 Comparison between diesel accumulative removal, motor oil accumulative removal, and total of diesel and motor oil accumulative removal for the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO and 0.5 wt% AOT at different NaCl concentration: I- I-without NaCl, 2 PV; II-with 1% NaCl, 8 PV; III-with 3% NaCl, 2PV; IV-with 5% NaCl, 8 PV.....38

4.9 Comparison between diesel and motor oil accumulative mobilization and diesel and motor oil accumulative solubilization for the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO, 0.5 wt% AOT and 1 wt% NaCl flushing.....39

4.10 Comparison between diesel and motor oil accumulative mobilization and diesel and motor oil accumulative solubilization for the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO, 0.5 wt% AOT and 5 wt% NaCl flushing.....40

4.11 Comparison between diesel and motor oil accumulative mobilization and diesel and motor oil accumulative solubilization for the system of 0.2 wt% Alfoterra 145-4PO and 0.5 wt% AOT at different NaCl concentration: I- I-without NaCl, 2 PV; II-with 1% NaCl, 8 PV; III-with 3% NaCl, 2PV; IV-with 5% NaCl, 8 PV .....40

4.12 Efficiency of oil removal by mixed surfactant system with optimum salinity of diesel (1% NaCl), optimum salinity of motor oil (5% NaCl), and surfactant gradient system (0%, 1%, 3%, and 5% NaCl).....44

4.13 Efficiency of oil removal in case of solubilization, mobilization, and total of solubilization and mobilization by mixed surfactant system with optimum salinity of diesel (1% NaCl), optimum salinity of motor oil (5% NaCl), and surfactant gradient system (0%, 1%, 3%, and 5% NaCl).....45

# NOMENCLATURES

| | | |
|---|---|---|
| Alfoterra 145-4PO | = | C14-C15 branched alcohol propoxylate sulfate (4 propoxy groups) |
| AOT | = | Sodium dioctyl sulfosuccinate (Aerosol-OT) |
| CMC | = | Critical micelle concentration |
| EACN | = | Equivalent alkane carbon number |
| HLB | = | Hydrophile-lipophile balance |
| IFT | = | Interfacial tension (mN/m) |
| NaCl | = | Sodium chloride |
| NAPLs | = | Nonaqueous phase liquids |
| DNAPLs | = | Dense nonaqueous phase liquids |
| LNAPLs | = | Light nonaqueous phase liquids |
| N/A | = | indicates value cannot measured |
| O/W | = | Oil in water microemulsion |
| W/O | = | Water in oil microemulsion |
| PIT | = | Phase inversion temperature |
| SEAR | = | Surfactant enhance aquifer remediation |
| $\gamma_{o/m}$ | = | Interfacial tension between the middle phase and excess oil |
| $\gamma_{w/m}$ | = | Interfacial tension between the middle phase and excess water |