

การออกซิเดชันสาร 2,6-ไดเมทธิอะนีน โดยกระบวนการฟลูอิดไดซ์เบดเฟนตัน



นางสาวสุทธิณี นาควิทยา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2551  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATION OF 2,6-DIMETHYLANILINE  
BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS

Miss Sutthinee Narkwittaya

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering

Department of Environmental Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic year 2008

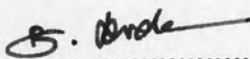
Copyright of Chulalongkorn University

510660

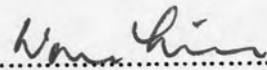
Thesis Title                                   OXIDATION OF 2,6-DIMETHYLANILINE BY FLUIDIZED-BED FENTON  
PROCESS  
By   Miss Sutthinee Narkwittaya  
Field of Study                                Environmental Engineering  
Thesis Principal Advisor                 Associate Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.  
Thesis Co-advisor                         Professor Ming-Chun Lu, Ph.D.

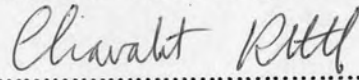
---

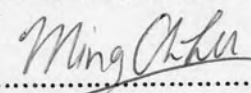
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the  
Requirements for the Master's Degree

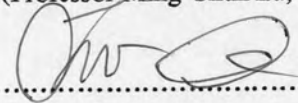
..... Dean of the Faculty of Engineering  
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

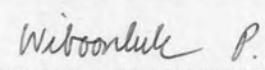
THESIS COMMITTEE

..... Chairman  
(Associate Professor Wongpun Limpaseni)

..... Thesis Principal Advisor  
(Associate Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.)

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

..... External Member  
(Associate Professor Jin Anotai, Ph.D.)

..... Member  
(Assistant Professor Wiboonluk Pungrasmi, Ph.D.)

สุทธิณี นาควิทยา : การออกซิเดชันสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีน โดยกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตัน. (OXIDATION OF 2,6-DIMETHYLANILINE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร. ชวลิต รัตนธรรมสกุล, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : Prof. Ming-Chun Lu, Ph.D. 116 หน้า.

กระบวนการเฟนตันคือกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงโดยใช้สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออนผลิตได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\cdot\text{OH}$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์สารอินทรีย์ ในการทดลองนี้เลือกใช้สาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีนซึ่งมีโครงสร้างแบบวงเบนซีนต่อกับเอมีนและเมทิล 2 ตัว เป็นสารที่มีความเป็นพิษและกำจัดยาก การย่อยสลายสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีนนี้ทดสอบในกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตันซึ่งมีความสามารถในการลดตะกอนที่เกิดจากกระบวนการเฟนตัน โดยตะกอนเหล่านี้จะเคลือบอยู่บนผิวตัวกลางและสามารถสลายตัวกลับมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้อีกครั้ง ดังนั้นตัวกลางที่ใช้ในกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตันจึงทำการทดสอบในงานทดลองนี้ โดยเปรียบเทียบตัวกลาง 6 ชนิดคือ อะลูมินาไดออกไซด์, ซิลิกาไดออกไซด์, กรวดสีดำ, กรวดสีขาว, กรวดสีน้ำตาล และกรวดหลากสี พบว่ากรวดที่ใช้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีนได้ประมาณ 95.90-100% และความสามารถในการเคลือบบนผิวตัวกลางของเหล็กโดยวัดจากปริมาณการลดลงของเหล็กทั้งหมด พบว่าเหล็กสามารถเคลือบบนผิวตัวกลางกรวดสีดำและกรวดสีขาวได้ประมาณ 21.70% และ 24.54% แต่กรวดที่ใช้ในการทดลองนี้มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชเนื่องจากพบส่วนประกอบของแคลเซียม, คาร์บอน และออกซิเจนจากการตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD ซึ่งทำให้กระบวนการนี้เกิดความเป็นด่างและความกระด้างจากคาร์บอเนตและแคลเซียม พีเอชจึงเปลี่ยนแปลงจากประมาณ 2 ถึงพีเอชประมาณ 5 ซึ่งไม่เหมาะสมต่อกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตันเนื่องจากมีตะกอนที่เกิดจากการสลายตัวของกรวดเพิ่มขึ้นจำนวนมาก และคาร์บอเนตที่เกิดจากการสลายตัวของกรวดในกรดเป็นตัวกำจัดไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เป็นตัวออกซิไดส์สารอินทรีย์ และพีเอชมากกว่า 5 มีผลต่อการละลายและตกตะกอนของเหล็กเฟอร์รัสซึ่งสามารถละลายได้ที่พีเอชต่ำกว่า 3.5 ส่วนอะลูมินาไดออกไซด์และซิลิกาไดออกไซด์มีผลต่อค่าพีเอชไม่มากนัก โดยเพิ่มจากพีเอชประมาณ 2 ถึงพีเอชประมาณ 3.5 และอะลูมินาไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการกำจัดสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีน 99.13% ซึ่งสูงกว่าซิลิกาไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพ 84.68% ในการทดลองนี้จึงเลือกใช้อะลูมินาไดออกไซด์เป็นตัวกลาง จากนั้นทำการแปรผันค่าพีเอชที่เหมาะสม โดยพบว่าพีเอช 3 มีความเหมาะสมเนื่องจากเหล็กสามารถเคลือบบนผิวตัวกลางได้ประมาณ 28.40% และสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีนลดลงถึง 100% ต่อมาทำการแปรผันค่าความเข้มข้นของเฟอร์รัสไอออน, ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นอัตราส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อเฟอร์รัสไอออน และสุดท้ายแปรผันค่าความเข้มข้นของสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีน เมื่อได้กราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัดสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีน ( $C/C_0$ ) ต่อเวลา (Time) จากแต่ละส่วนแล้วจึงนำมาคำนวณหาสมการจลนพลศาสตร์ในเวลา 5 นาทีแรก ได้ตั้งสมการนี้  $-\frac{d[2,6-DMA]}{dt} = 4.10 \times 10^{-2} [\text{Fe}^{2+}]^{2.55} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.95} [2,6-DMA]^{0.28}$  และเลือกค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมจากแต่ละส่วนนำมาทดลองเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตันและเฟนตัน ดังสภาวะนี้ สาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีน 1 มิลลิโมลาร์, เฟอร์รัสไอออน 2.5 มิลลิโมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10 มิลลิโมลาร์ ที่พีเอช 3 เป็นเวลา 150 นาทีซึ่งพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสาร 2,6-ไดเมทิลอะนิลีนของกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตันคือ 100% ซึ่งสูงกว่ากระบวนการเฟนตันที่มีประสิทธิภาพ 88.54%

ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนิสิต สุทธิณี นาควิทยา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก Ming-Chun Lu

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม Ming-Chun Lu



## 4970641721 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEY WORD: 2,6-DIMETHYLANILINE / 2,6-XYLIDINE / FENTON PROCESS / FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS

SUTTHINEE NARKWITTAYA : OXIDATION OF 2,6-DIMETHYLANILINE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS. THESIS PRINCIPAL ADVISOR : ASSOC. PROF. CHAVALIT RATANATAMSKUL, Ph.D.; THESIS CO-ADVISOR : PROF. MING-CHUN LU, Ph.D., 116 pp.

Fenton reaction is a process among advanced oxidation processes (AOPs) by using hydrogen peroxide and ferrous ion as Fenton's reagent to generate hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) which is more effective to oxidize organics. The disadvantage of Fenton process is that it produces large amount of sludge. Fluidized-bed Fenton process is an alternative process to decrease iron sludge by using carriers to let iron crystallized on the surface of carrier. In this study, target compound is 2,6-dimethylaniline which is carcinogen and difficult to be degraded because of aromatic benzene with amine and 2 methyl groups. First, comparable carriers were investigated by degradation of 2,6-dimethylaniline, total iron, and ferrous ion. Efficiency of 2,6-dimethylaniline removal by using alumina dioxide was 99.13% and pH value change from 2 to 3.5 that it was different from gravel carriers. The Ca element in gravel carriers had affected pH value to change from pH 2 to 5 because carbonate in gravels dissolved in acid solution to carbon dioxide that tended to make up the alkalinity in the system. With examining the effect of pH, it was found that pH 3 was the optimum value to remove not only 2,6-dimethylaniline to 96.04% within first 5 minutes and 100% in 150 minutes, but also total iron and ferrous ion concentration. Moreover, the kinetic study was investigated by varying ferrous ion, hydrogen peroxide and 2,6-dimethylaniline concentrations. The calculation was examined from pseudo-second order in 5 minutes and the kinetics equation is proposed as followings:

$$-\frac{d[2,6\text{-DMA}]}{dt} = 4.10 \times 10^{-2} [\text{Fe}^{2+}]^{2.55} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.95} [2,6\text{-DMA}]^{0.28}$$

The optimum concentration of ferrous ion and hydrogen peroxide concentrations to degrade 1 mM of 2,6-dimethylaniline at pH 3 were 2.5 mM and 10 mM, respectively. When using this condition to compare between fluidized-bed Fenton and Fenton processes in 150 minutes, the efficiency of 2,6-dimethylaniline removal were 100% and 88.54%, respectively. Therefore, fluidized-bed Fenton process is superior to Fenton process.

Department Environmental Engineering  
Field of study Environmental Engineering  
Academic year 2008

Student's signature *Sutthinee Narkwittaya*  
Principal Advisor's signature *Chavalit Rattal*  
Co-advisor's signature *Ming-Chun Lu*

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to extend my gratitude to the wonderful people whose support and encouragement have contributed to the successful completion of this thesis.

First, my gratitude to Associate Professor Dr. Chavalit Ratanatamskul, my thesis advisor, whose guidance and suggestion of countless helping all along the completion of the work.

I am also very grateful to Professor Dr. Ming-Chun Lu, my thesis co-advisor, whose knowledge; expertise and advice were extremely helpful in conducting the thesis, analyzing the experiment results and checking the thesis results. And fulfill the work in Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan, with his permission to me to operate my research and support everything.

My grateful thanks to Associate Professor Wongpun Limpaseni and Assistant Professor Dr. Wiboonluk Pungrasmi from Chulalongkorn University and Associate Professor Dr. Jin Anotai. from King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand, whose precious time devoted working as thesis examination committees.

To every friend of mine in the Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University and Chia Nan University of Pharmacy and Science, thank you for your kindness, your friendliness, your patience, and many hours all of you have spent working and sharing with me. I will be grateful for everything you have done. And to my beloved family, I am appreciated all of your valuable morale that cheerful me to accomplish my goal. I am proud to dedicate this thesis with due respect to my beloved.

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1. Rational.....	1
1.2. Objectives.....	2
1.3. Scope of the research.....	2
CHAPTER II THEORIES AND LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1. Properties of 2,6-Dimethylaniline.....	3
2.1.1. General Information.....	3
2.1.2. Physical and Chemical Properties.....	4
2.1.3. Toxicology Information.....	4
2.1.3.1. Acute Toxicity.....	4
2.1.3.2. Chronic Toxicity.....	5
2.2. Fenton Processes.....	6
2.2.1. Hydrogen Peroxide.....	8
2.2.1.1. General Information.....	8
2.2.1.2. Physical and Chemical Properties.....	8
2.2.1.3. Toxicology Information.....	9

	Page
2.2.2. Fenton Reaction .....	9
2.2.3. Fluidized-bed Fenton Process .....	12
2.2.3.1. Reaction in fluidized-bed Fenton process .....	12
2.2.3.2. Carriers used by fluidized-bed Fenton process .....	14
2.2.4. Effect of system composition and process conditions.....	15
2.2.4.1. Effect of pH .....	15
2.2.4.2. Fe : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ratio .....	16
2.2.4.3. Oxygen .....	16
2.2.4.4. Inorganic anion concentration.....	17
2.2.4.5. Nature of the ligand.....	17
2.2.4.6. Effect of Temperature .....	18
2.2.4.7. Effect of Reaction Time .....	18
2.2.4.8. Effect of Post Treatment .....	19
2.2.4.9. Effect of Iron Concentration .....	19
2.3. Literature Reviews.....	20
2.3.1. The Toxicology of 2,6-dimethylaniline.....	20
2.3.2. The removal oxidation of organic compound in heterogeneous catalysis in fluidized-bed Fenton reactor (FBR) .....	21
2.3.3. The removal oxidation of organic compound by other Fenton processes .....	24
 CHAPTER III METHODOLOGY .....	 27
3.1. Experimental Instruments and Chemicals.....	27
3.1.1. Experimental Instruments and Equipments .....	27
3.1.2. Chemicals .....	27
3.1.3. Fluidized-bed Reactor .....	28
3.1.4. Preparation of synthesis 2,6-dimethylaniline wastewater .....	28
3.2. Scope of overall experiment.....	29



	Page
3.3. Experimental Procedures.....	30
3.3.1. Fluidized-bed Fenton Experiment .....	30
3.4. Experimental Scenarios .....	31
3.5. Analytical Methods.....	37
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS .....	39
4.1. Carriers.....	39
4.1.1. Composition of carriers.....	39
4.1.2. Carriers comparison .....	40
4.2. Control experiments of 2,6-dimethylaniline degradation in fluidized-bed reactor .....	45
4.3. Oxidation of 2,6-dimethylaniline in fluidized-bed Fenton process.....	46
4.3.1. Effect of initial pH .....	46
4.3.2. Kinetics determination .....	50
4.3.2.1. Effects of initial ferrous ion concentration .....	50
4.3.2.2. Effects of hydrogen peroxide concentration.....	55
4.3.2.3. Effects of 2,6-dimethylaniline concentration .....	59
4.3.2.4. Overall kinetic rate.....	62
4.3.3. Comparison between fluidized-bed Fenton and conventional Fenton in the optimum condition.....	62
CHAPTER V CONCLUSION .....	64
5.1. Conclusion .....	64
5.2. Suggestion for further studies .....	65
REFERENCES .....	66
APPENDICES .....	77
APPENDIX A .....	78

	Page
APPENDIX B.....	80
APPENDIX C.....	82
APPENDIX D .....	85
APPENDIX E.....	112
BIOGRAPHY .....	116

## LIST OF TABLES

	Page
Table 2-1 Chemical and Physical Properties of 2,6-dimethylaniline .....	4
Table 2-2 Oxidation-Reduction Potentials of Chemical Reagents for Water and Wastewater Treatment .....	7
Table 3-1 Comparison of different carriers.....	31
Table 3-2 Control experiments.....	33
Table 3-3 The variable values of initial pH on 2,6-dimethylaniline oxidation in FB-Fenton .....	34
Table 3-4 The variable values of initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration on 2,6-dimethylaniline oxidation in FB-Fenton .....	34
Table 3-5 The variable values of initial Fe <sup>2+</sup> concentration on 2,6-dimethylaniline oxidation in FB-Fenton .....	35
Table 3-6 The variable values of initial 2,6-dimethylaniline concentration on 2,6-dimethylaniline oxidation in FB-Fenton .....	36
Table 3-7 Comparison 2,6-dimethylaniline removal between FB-Fenton and Fenton processes.....	36
Table 4-1 Compositions of fresh carriers investigated from X-ray diffraction (XRD) .....	40
Table 4-2 pH change of 2,6-dimethylaniline degradation in fluidized-bed reactor measured by pH <sub>initial</sub> and pH <sub>final</sub> .....	44
Table 4-3 Initial rate in 5 minutes of 2,6-dimethylaniline removal and percentage of 2,6-dimethylaniline removal in 150 minutes under different ferrous ion concentration .....	54
Table 4-4 Initial rate in 5 minutes of 2,6-dimethylaniline removal and percentage of 2,6-dimethylaniline removal in 150 minutes under different hydrogen peroxide concentration.....	59
Table 4-5 Initial rate in 5 minutes of 2,6-dimethylaniline removal and percentage of 2,6-dimethylaniline removal in 150 minutes under different 2,6-dimethylaniline concentration .....	61

## LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 Structural formula of 2,6-Dimethylaniline.....	3
Figure 2.2 Fluidized-bed Reactor.....	13
Figure 2.3 Fluidized-bed Fenton reactions.....	14
Figure 3.1 Fluidized-bed reactor (FBR) compartments.....	28
Figure 3.2 Scope of overall experiment.....	29
Figure 3.3 Experimental procedure charts for Fenton and Fluidized-bed Fenton Processes.....	32
Figure 4.1 2,6-dimethylaniline removal in the comparison of different carriers.....	41
Figure 4.2 Total iron removal and ferrous ion removal in the comparison of different carriers.....	42
Figure 4.3 The control experiment in fluidized-bed reactor.....	45
Figure 4.4 2,6-Dimethylaniline removal in the effect of initial pH on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton process.....	47
Figure 4.5 Total iron removal and ferrous ion removal in the effect of initial pH on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton process.....	49
Figure 4.6 2,6-Dimethylaniline removal in the effect of initial ferrous ion concentration on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton process.....	51
Figure 4.7 Hydrogen peroxide depletion in the effect of initial ferrous ion concentration on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton process.....	51
Figure 4.8 Total iron removal and ferrous ion removal in the effect of initial ferrous ion concentration on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton process.....	52
Figure 4.9 Effects of initial ferrous ion concentration on 2,6-dimethylaniline removal with FB-Fenton process as initial rate constant.....	54
Figure 4.10 2,6-Dimethylaniline removal in the effect of hydrogen peroxide concentration on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton method.....	55



	Page
Figure 4.11 Total iron removal and ferrous ion removal in the effect of hydrogen peroxide concentration on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton method.....	57
Figure 4.12 Effects of hydrogen peroxide concentration on 2,6-dimethylaniline removal with FB-Fenton process as initial rate constant .....	58
Figure 4.13 2,6-Dimethylaniline removal in the effect of 2,6-dimethylaniline on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline with FB-Fenton method.....	60
Figure 4.14 Effects of initial 2,6-dimethylaniline concentration on 2,6-dimethylaniline removal with FB-Fenton process as initial rate constant .....	61
Figure 4.15 Comparison between FB-Fenton and Fenton on the removal efficiency of 2,6-dimethylaniline.....	63