

REMOVAL OF *O*-TOLUIDINE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS



Mr. Pumis Thuptimdang

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management  
(Interdisciplinary Program)  
Graduate School  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2008  
Copyright of Chulalongkorn University

การกำจัดโอ-โทลูอิดีนโดยกระบวนการฟลูอิดไคซ์เบดเฟนตัน

นายภูมิศร์ ทับทิมแดง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

510709



ภูมิทร์ ทับทิมแดง : การกำจัดโอ-โทลูอิดีนโดยกระบวนการฟลูอิดิซ์เบดเฟนตัน. (REMOVAL OF O-TOLUIDINE BY FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. จินต์ อโณทัย, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : อาจารย์ ดร. มิ่ง-ชุน ลู, 65 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการกำจัดโอ-โทลูอิดีนโดยกระบวนการฟลูอิดิซ์เบดเฟนตันโดยใช้แบบจำลองแพททอเรียลสองระดับและแบบจำลองบ็อกซ์-เบนเค้นในการหาตัวแปรหลักและสภาวะที่เหมาะสม ผลการทดลองชี้ว่าอนุมูลเพอร์ร็อกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีผลกระทบทางบวกต่อการกำจัดโอ-โทลูอิดีน ในขณะที่ปริมาณตัวกลางไม่ใช่ปัจจัยหลัก ผลการประเมินจากแบบจำลองพบว่าพีเอช อนุมูลเพอร์ร็อกไซด์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมที่ก่อให้เกิดการกำจัดสูงสุดของโอ-โทลูอิดีน (ร้อยละ 90.2 จากการประเมิน) และซีไอดี (ร้อยละ 41.4 จากการประเมิน) คือ 3, 1 มิลลิโมลาร์ และ 17 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโอ-โทลูอิดีนเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะอยู่ภายใต้อิทธิพลของปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ร็อกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในขณะที่ขั้นตอนที่สองจะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ร็อกไซด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ภายใต้สภาวะที่ความเข้มข้นเพอร์ร็อกไซด์, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ โอ-โทลูอิดีนเท่ากับ 0.1 ถึง 2, 1 ถึง 34 และ 1 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ และมีปริมาณซิลิกาไดออกไซด์ 100 กรัมที่พีเอช 3 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงที่สองสามารถอธิบายได้ด้วยสมการคือ

$$d[\text{o-toluidine}]/dt = -2.14 \times 10^5 [\text{Fe}^{2+}]^{1.77} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.79} [\text{OT}]$$

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนิสิต.....ภูมิทร์ ทับทิมแดง

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 5087534620 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT  
 KEYWORDS : *O*-TOLUIDINE / ADVANCED OXIDATION PROCESSES /  
 FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS

PUMIS THUPTIMDANG : REMOVAL OF *O*-TOLUIDINE BY  
 FLUIDIZED-BED FENTON PROCESS. ADVISOR : ASSOC. PROF. JIN  
 ANOTAI, Ph.D., CO-ADVISOR : PROF. MING-CHUN LU, Ph.D, 65 pp.

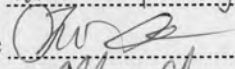
This research investigated the removal of *o*-toluidine by the fluidized-bed Fenton process using the two-level-factorial and Box-Behnken designs to find the key factors and optimum conditions. Results indicate that  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  had positive effects on *o*-toluidine degradation whereas the amount of carriers was not the key factor. The optimal pH, initial  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations for the maximum *o*-toluidine removal (90.2% from prediction) and COD removal (41.4% from prediction) were 3, 1 mM and 17 mM, respectively. In addition, The oxidation of *o*-toluidine was found to be a two-stage reaction. The first stage was under the influence of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  reaction whereas the second stage was controlled by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  reaction. Within the studied ranges of 0.1 to 2 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , 1 to 34 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 mM *o*-toluidine, 100 g  $\text{SiO}_2$  and pH 3, the rate law for the second stage reaction can be expressed by the following reaction:

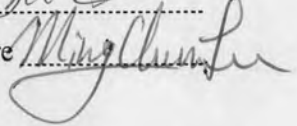
$$d[\text{o-toluidine}]/dt = -2.14 \times 10^5 [\text{Fe}^{2+}]^{1.77} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.79} [\text{OT}]$$

Field of Study : Environmental Management

Academic Year : 2008

Student's Signature Pumis Thuptimdang

Advisor's Signature 

Co-Advisor's Signature 

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation to my thesis advisor and co-advisor, Associate Professor Dr. Jin Anotai and Professor Dr. Ming-Chun Lu for encouragements, invaluable advice, opportunity and guidance. Their comments and suggestions not only provide valuable knowledge but also broaden perspective in practical applications as well. I also would like to thank the committee members, Assistant Professor Dr. Manaskorn Rachakornkij, Assistant Professor Dr. Khemarath Osathaphan and Associate Professor Dr. Duangrat Inthorn, for their valuable advice and commentary and their insightful suggestions, which significantly enhanced the quality of this work. Special thanks go to the Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan, the National Science Council of Taiwan, and the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management for providing the financial supports throughout my research in Thailand and Taiwan. I am also very appreciated all staffs and friends at the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management Program and Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi as well as those at Chia Nan University of Pharmacy and Science. Lastly, I would like to thank my beloved family for their support with great patience and love throughout my life.



# CONTENTS

	page
ABSTRACT IN ENGLISH.....	iv
ABSTRACT IN THAI.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Rational.....	1
1.2 Objectives.....	1
1.3 Hypothesis.....	1
1.4 Scope of the research.....	2
1.5 Expected Results.....	2
CHAPTER II THEORIES AND LITERATURE REVIEWS.....	3
2.1 <i>O</i> -toluidine.....	3
2.1.1 General Information.....	3
2.1.2 Physical and Chemical Properties.....	3
2.1.3 Toxicology.....	4
2.1.4 Exposure.....	5
2.2 Advanced Oxidation Process.....	5
2.3 Chemistry of Fenton's Reagents.....	6
2.3.1 Hydrogen Peroxide.....	7
2.3.2 Hydroxyl Radical.....	7
2.3.3 Fenton reaction.....	9
2.4 Fluidized-bed Fenton.....	10
2.5 Silica Dioxide.....	12
2.6 Statistical Experimental Design Methodology.....	12
2.7 Literature Reviews.....	14
2.7.1 Oxidative Degradation of Organic Compound in Heterogeneous Catalysis by Means of Hydrogen Peroxide...	14
2.7.2 Application of Fluidized-bed Fenton Process.....	14
2.7.3 Optimization of Process by Statistical Experiment Design...	15
CHAPTER III METHODOLOGY.....	16
3.1 Materials and Chemicals.....	16
3.1.1 Chemicals.....	16

	page
3.1.2 Fluidized-bed Reactor.....	16
3.2 Experimental Procedures.....	17
3.2.1 Fluidized-bed Fenton Experiment.....	17
3.2.2 Design of Experiments.....	17
3.3 Experimental Scenarios.....	19
3.3.1 Control Experiments.....	19
3.3.2 Screening Tests.....	19
3.3.3 Optimization Experiments.....	19
3.3.4 Kinetic Study.....	21
3.4 Analytical Methods.....	22
3.4.1 Measurement of <i>o</i> -toluidine.....	22
3.4.2 Measurement of ferrous.....	22
3.4.3 Measurement of hydrogen peroxide.....	22
3.4.4 Measurement of total iron.....	22
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	23
4.1 Control Experiments.....	23
4.2 Screening Tests by Two-level Factorial Design.....	24
4.3 Optimization by the Box-Behnken Design.....	27
.....	
4.4 Kinetic Study.....	34
4.4.1 Two Stages Reaction.....	34
4.4.2 Effect of <i>O</i> -toluidine Concentration on <i>O</i> -toluidine Oxidation.....	34
4.4.3 Effect of Fe <sup>2+</sup> on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	35
4.4.4 Effect of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	38
4.4.5 Determination of Bi-factor Rate Constant.....	40
CHAPTER V CONCLUSIONS.....	41
5.1 Conclusions.....	41
5.2 Suggestion for Further Studies.....	41
REFERENCES.....	42
APPENDICES.....	47
APPENDIX A.....	48
APPENDIX B.....	49
APPENDIX C.....	63
APPENDIX D.....	64
BIOGRAPHY.....	65



## LIST OF TABLES

Table		page
2.1	Physical and chemical properties of <i>o</i> -toluidine.....	4
2.2	List of typical AOPs systems.....	5
2.3	Oxidation potential of common oxidant species.....	8
2.4	Physical and chemical properties of SiO <sub>2</sub> .....	12
3.1	Effect of individual component.....	19
3.2	Variable levels for two-level factorial design.....	19
3.3	Design matrix for the two-level factorial design of fluidized-bed Fenton process.....	20
3.4	Variables levels for Box-Behnken design.....	20
3.5	Design matrix for the Box-Behnken design of fluidized-bed Fenton process.....	20
3.6	Effect of <i>o</i> -toluidine concentration on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	21
3.7	Effect of Fe <sup>2+</sup> on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	21
3.8	Effect of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	21
4.1	Results of the experiments from two-level factorial design.....	24
4.2	ANOVA test for the response function of <i>o</i> -toluidine removal in two-level factorial design.....	25
4.3	Results of the experiments from Box-Behnken design.....	28
4.4	Predicted <i>o</i> -toluidine, COD, and total iron removals by Fluidized-bed Fenton process at the optimum conditions for 1 mM of <i>o</i> -toluidine and 100 g of carriers.....	30
4.5	ANOVA test for response function of <i>o</i> -toluidine removal in Box-Behnken design.....	31
4.6	<i>O</i> -toluidine oxidation rates and rate constants at different initial concentration.....	35
4.7	<i>O</i> -toluidine oxidation rates and rate constants at different initial Fe <sup>2+</sup> concentration.....	37
4.8	<i>O</i> -toluidine oxidation rates and rate constants at different initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration.....	38

## LIST OF FIGURES

Figure		page
2.1	Structure of <i>o</i> -toluidine.....	3
2.2	Fluidized-bed Fenton reactions.....	11
2.3	A cube for Box-Behnken design with three factors.....	13
3.1	The fluidized-bed reactor.....	16
3.2	Experimental scheme for fluidized-bed Fenton process.....	18
4.1	Control experiments for fluidized-bed reactor.....	23
4.2	Half-normal % probability versus average effect.....	25
4.3	The average effects of significant factors on <i>o</i> -toluidine removal...	26
4.4	The average effects of insignificant factors on <i>o</i> -toluidine removal.	27
4.5	Effect of pH on <i>o</i> -toluidine removal.....	28
4.6	Response surface plots of the effects on <i>o</i> -toluidine removal efficiency.....	29
4.7	Normal plot of residuals.....	32
4.8	Actual versus predicted value of <i>o</i> -toluidine removal.....	32
4.9	Results from the optimum condition.....	33
4.10	Effect of <i>o</i> -toluidine concentration on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	35
4.11	Effect of Fe <sup>2+</sup> concentration on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	36
4.12	Relationship between pseudo-first-order rate constant and initial Fe <sup>2+</sup> concentration.....	37
4.13	Effect of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration on <i>o</i> -toluidine oxidation.....	38
4.14	Relationship between pseudo-first-order rate constant and initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration.....	39
4.15	Relationship between observed and calculated pseudo-first-order rate constant of <i>o</i> -toluidine.....	40

## LIST OF ABBREVIATIONS

°C	=	Celsius degree
AOPs	=	Advanced oxidation processes
UV	=	ultraviolet
DI	=	De-ionized
OT	=	<i>O</i> -toluidine
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	=	Hydrogen peroxide
Fe <sup>2+</sup>	=	Ferrous ion
Fe <sup>3+</sup>	=	Ferric ion
·OH	=	Hydroxyl radical
mol	=	mole
M	=	Molar
mM	=	Millimolar
MΩ/cm	=	Milliohm per centimeter
min	=	Minute
s	=	Second
g	=	Gram
L	=	Liter
mL	=	Milliliter
μL	=	Microliter
k	=	Rate constant