

การเตรียม Modified Clay จากเกาะแกร์ดและเบนโทไนท์ด้วยวิธี Pillaring สำหรับการดูดซับ
เบนซีน โทลูอีน และไซลีน



นางสาวจิราวรรณ จำปานิล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF MODIFIED CLAY FROM KOH KRED AND BENTONITE BY
PILLARING FOR ADSORPTION OF BENZENE, TOLUENE AND XYLENE

Miss Jirawan Jampanil

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Environmental Science

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

510733

จิวารวรรณ จำปานิล : การเตรียม Modified Clay จากเกาะเกร็ดและเบนโทไนต์ด้วยวิธี Pillaring สำหรับการดูดซับเบนซีน โทลูอีน และไซลีน (PREPARATION OF MODIFIED CLAY FROM KOH KRED AND BENTONITE BY PILLARING FOR ADSORPTION OF BENZENE, TOLUENE, AND XYLENE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.ธเรศ ศรีสถิตย์, 122 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงคุณสมบัติของดินเหนียวจากเกาะเกร็ดและกลุ่มเบนโทไนต์เพื่อเป็นวัสดุดูดซับสารประกอบอินทรีย์ระเหย (VOCs) โดยเฉพาะเบนซีน โทลูอีน และไซลีน โดยใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออน (Cation Exchanging) โดยพิจารณาจากค่า CEC ซึ่งเป็นคุณสมบัติของดินเป็นสำคัญ ซึ่งในการทดลองนี้เลือกใช้ Tetraethylammonium chloride เป็นสาร pillaring agent เพื่อใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนตามสัดส่วน ตั้งแต่ 0.75-2.00 เท่าของค่า CEC จนทำให้ดินมีคุณสมบัติที่เป็น organophilic มากขึ้น จากการทดลองพบว่า ดินเหนียวจากเกาะเกร็ดนั้นไม่สามารถกระตุ้นให้มีค่าพื้นที่ผิวมากขึ้นได้โดยวิธีการ pillaring แต่ในขณะที่เบนโทไนต์สามารถพัฒนาได้และพบว่ามีค่า Langmuir surface area เพิ่มขึ้น 26.27% หรือ $145.12 \text{ m}^2/\text{g}$ ค่า Micropore area มีค่าเพิ่มขึ้น 70.17% หรือมีค่าเฉลี่ย $40.78 \text{ m}^2/\text{g}$

เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับสารเบนซีน โทลูอีน และไซลีน พบว่า PILB 32 มีความสามารถในการดูดซับได้น้อยกว่า activated carbon ประมาณ 7 เท่า แต่เมื่อพิจารณาถึงความคงสภาพพื้นที่ผิวและมวล หลังที่มีการทดสอบฟื้นฟูสภาพไปแล้วหลายครั้ง PILB 32 มีอัตราการสูญเสียที่น้อยกว่า แม้ว่าความสามารถในการดูดซับจะยังคงไม่ดีเทียบเท่ากับ activated carbon ก็ตาม

ดังนั้น ด้วยคุณสมบัติทางโครงสร้างของเบนโทไนต์ที่สามารถทนต่อสภาวะอุณหภูมิสูงถึง $800 \text{ }^\circ\text{C}$ จึงสามารถประยุกต์ใช้ในการดูดซับสารกลุ่มอื่นที่ต้องมีการทำลายในสภาวะอุณหภูมิสูง PILB 32 ยังคงสามารถนำมาใช้ได้อีกหลายครั้ง ซึ่งเป็นการช่วยลดทรัพยากรธรรมชาติ และช่วยลดพลังงานได้ทางอ้อมอีกด้วย

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

4889655720 : MAJOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEYWORDS : MODIFIED BENTONITE / PILLARING / ADSORPTION / KOH KRED

JIRAWAN JAMPANIL : PREPARATION OF MODIFIED CLAY FROM KOH KRED AND BENTONITE BY PILLARING FOR ADSORPTION OF BENZENE, TOLUENE AND XYLENE. ADVISOR : ASSOC. PROF. THARES SRISATIT, Ph.D., 122 pp.

The modification of Koh Kred's clay and bentonite to develop new adsorbent for volatile organic compounds removal particularly for benzene, toluene, and xylene by cation exchange properties of clay or bentonite was investigated. Both clays were pillared with tetraethyl ammonium chloride, TEA, equivalent to 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, and 2.00 times of clay CEC so that the pillared clay became more organophilic. The results showed that more surface area could not be enhanced for Koh Kred's clay by pillaring technique, whereas this could be possible for bentonite. After pillaring, bentonite's Langmuir surface and micropore areas increased 26.27% or 145.1181 m²/g and 70.17% or 40.7804 m²/g, respectively.

Considering adsorption capacity of benzene, toluene and xylene, PILB 32 was practically 1/7 times lower than activated carbon. But for surface area and yield reduction rate after regenerations, PILB 32 was found to be superior to activated carbon.

Accordingly, due to specific structural characteristics of high thermal resistance at 800 °C. PILB 32 can be applied for some toxic substances which need to be treated under high temperature. Surface area and yield retaining properties exhibited that PILB 32 can help preserve resources and also reduce energy consumption.

Field of Study : Environmental Science..... Student's Signature 

Academic Year : 2008..... Advisor's Signature 

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her gratitude and highly appreciate to her advisor, Associate Professor Dr. Thares Srisatit, for valuable guidance, encouraging suggestion, and providing supervision throughout the period of the research. Also, she wishes to sincerely thank to Assistant Professor Charnwit Kositanont as the chairman and course director who warmly contributes helpful recommendation along the period of study. The author is also grateful to Associate Professor Dr. Tharapong Vitidsant, Associate Professor Dr. Paritad Bhandhubanyong, and Associate Professor Dr. Jakkris Sivadechathep, as member of her thesis committee, respectively, whose comments are especially helpful.

The author would like to express her gratitude to Thai Parkerizing Co., Ltd. for supporting analysis instruments and technical supports and SCG-DOW Group for encouraging their employee education. Additionally, she is grateful to Interdisciplinary Program in Environmental Science, Department of Chemical Engineering, Department of Mine Engineering, Department of Geography, Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, and National Metal and Materials Technology Center.

She is also grateful to the Graduate School and Interdisciplinary Program in Environmental Science, Chulalongkorn University for financial support.

Special thanks to her parents and family and friends for their kind supports, and others who are not mentioned here for their encouragement over the period of research.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background.....	1
1.2 Objective.....	3
1.3 Scope of Study.....	3
1.4 Anticipated Benefits.....	4
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	5
2.1 Volatile Organic Carbons.....	5
2.1.1 Introduction to benzene, toluene and xylene.....	5
2.1.1.1 Uses.....	7
2.1.1.2 Toxicity.....	8
2.1.2 Methods of VOC control.....	9
2.1.3 Ventilation system.....	10
2.2 Adsorption.....	13
2.2.1 Adsorption process.....	13
2.2.2 Classification of pore sizes.....	15
2.2.3 Classification of adsorption isotherms.....	16
2.2.4 Gas-phase adsorption and air pollution control.....	16
2.2.5 Fixed-bed adsorbers.....	18
2.3 Adsorbents.....	19

	Page
2.3.1 Activated carbon.....	19
2.3.1.1 Activated carbon characteristics.....	19
2.3.1.2 Formation and manufacturing of activated carbon.....	22
2.3.2 Other adsorbents.....	23
2.3.2.1 Zeolites.....	25
2.3.2.2 Silica gel.....	25
2.3.2.3 Activated alumina.....	26
2.4 Clay.....	26
2.4.1 Clay properties.....	28
2.4.1.1 CEC.....	28
2.4.2 Organo clay.....	29
2.4.3 Pillared clay.....	33
2.4.3.1 Synthesis of PILCs.....	33
2.4.3.2 CEC of PILCs.....	34
2.5 Related Papers.....	34
CHAPTER III METHODOLOGY.....	38
3.1 Procedure.....	38
3.2 Equipments and Chemicals.....	38
3.2.1 Equipments for raw materials preparation.....	38
3.2.2 Equipments in laboratory testing.....	39
3.2.3 Equipments for clay and activated carbon analysis.....	39
3.2.4 Equipments for adsorption testing.....	39
3.2.5 Reagents.....	39
3.3 Variables.....	40
3.3.1 Fixed variables.....	40
3.3.2 Independent variables.....	41
3.3.3 Dependent variables.....	41
3.4 Methodology.....	42

	Page
3.4.1 Koh Kred's clay and raw bentonite characteristics.....	42
3.4.2 Pillaring clay.....	42
3.4.3 Develop more porosity.....	46
3.4.4 Benzene, toluene and xylene adsorption experiments.....	47
3.4.5 Test the strength of adsorbent 3 times and test BET.....	50
3.4.6 Test properties after regenerations.....	50
3.4.7 Estimate cost of modified Koh Kred's clay and modified bentonite manufacturing.....	50
 CHAPTER IV ANALYSIS OF RESULTS.....	 51
4.1 Characteristics of Koh Kred's Clay and Bentonite.....	51
4.1.1 Size distribution.....	51
4.1.2 Cation Exchange Capacity.....	52
4.1.3 Component and mineralization.....	53
4.2 Characteristics of Pillared Clay and Bentonite.....	54
4.2.1 Surface area analysis of Koh Kred's clay and raw bentonite	54
4.2.2 Surface area analysis of pillared clay and bentonite without thermal dehydration.....	55
4.2.3 Surface area analysis of pillared bentonite with thermal dehydration.....	58
4.3 Characteristics of Modified Bentonite Combined with Activated Charcoal.....	61
4.4 Benzene, Toluene and Xylene Adsorption on Modified bentonite.....	62
4.5 Physical Characteristics of Modified Bentonite after Thermal Testing.....	63
4.6 Regeneration Testing of Modified Bentonite.....	64
4.7 Cost Estimation.....	66
 CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	 68
5.1 Conclusions.....	68
5.2 Suggestions.....	69
5.3 Suggestions for Next Research.....	69

	Page
REFERENCES.....	70
APPENDICES.....	74
APPENDIX A.....	75
APPENDIX B.....	82
APPENDIX C.....	94
APPENDIX D.....	102
APPENDIX E.....	104
BIOGRAPHY.....	122

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Classes of volatile organic compounds.....	5
2.2	Properties of benzene, toluene, and xylene.....	6
2.3	Comparison of solvent concentrations in indoor air with workplace exposure standards.....	9
2.4	Method of VOC abatement.....	10
2.5	Types of air contaminants.....	12
2.6	Face velocity guideline for enclosures	13
2.7	Summary of types of adsorption.....	14
2.8	Classification of pores according to their width.....	15
2.9	Surface areas of typically available activated carbons.....	19
2.10	Properties of several commercially available granulated carbon.....	21
2.11	Source materials that have been studied for the production of activated carbon.....	23
2.12	Examples of commercial adsorption processes and sorbents used....	24
2.13	Classification of the clay minerals.....	27
2.14	Cation exchange capacity of clay minerals, in milliequivalents per 100 g.....	28
3.1	Fixed variables and parameters.....	40
3.2	Independent variables and parameters.....	41
3.3	Composite ratio between pillared clay and activated carbon Filtrisorb-300.....	46
3.4	Data control for adsorption experiment.....	47
4.1	Cation exchange capacity of raw clay and bentonite.....	53
4.2	Cation exchange capacity of bentonite.....	57
4.3	VOC adsorption capacity of activated carbon and PILB 32.....	63
4.4	Adsorption capacity and surface area retention of PILB 32.....	64
4.5	Adsorption capacity and surface area retention of activated carbon...	65

Table		Page
4.6	Cost estimation.....	67
D.1	Calculation sheet for pillaring.....	101

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Molecular structures of benzene and toluene.....	6
2.2	Xylene molecular structures.....	7
2.3	Local exhaust system.....	11
2.4	Pore structure.....	15
2.5	Type of physisorption isotherms.....	16
2.6	Typical process flow diagram of an adsorption system.....	18
2.7	Conception of molecular discrimination effects of carbon.....	20
2.8	Basic structure of a natural clay mineral.....	28
2.9	Schematic representation of the adsorption of benzene over organoclay.....	32
2.10	General scheme for synthetic pillared clays.....	34
3.1	Flow diagram of pillaring clay.....	44
3.2	Pillared Koh Kred's clay pellet.....	45
3.3	Pillared bentonite pellet.....	45
3.4	Flow diagram of pore development.....	46
3.5	Composite materials between pillared bentonite with powder activated carbon a)4:1 ratio b) 3:2 ratio	47
3.6	Model of adsorption determination.....	48
4.1	Particle size distribution of natural clay from Kohkred source and raw bentonite.....	52
4.2	XRD analysis result of Koh Kred's clay.....	53
4.3	XRD analysis result of raw bentonite.....	54
4.4	Surface areas of Koh Kred's clay and raw bentonite.....	54
4.5	Comparison of nitrogen isotherms at 77 K for un-pillared Koh Kred's clay and bentonite.....	55
4.6	Surface areas of both pillared clay and bentonite with air-dried dehydration.....	56

Figure		Page
4.7	Average pore sizes of Koh Kred's clay and raw bentonite	57
4.8	BET surface area of pillared bentonite at various dehydration temperatures.....	58
4.9	Langmuir surface area of pillared bentonite at various dehydration temperatures.....	59
4.10	Micropore area of pillared bentonite at various dehydration temperatures.....	59
4.11	Surface areas of pillared bentonite with various aging times.....	60
4.12	Average pore size of pillared bentonite with various aging times.....	60
4.13	Scanning Electron Microscope of a) pillared bentonite, b) activated carbon c,d) combined materials between pillared bentonite.....	61
4.14	Surface area of modified bentonite after mixing with activated charcoal by 4:1 and 3:2 ratios.....	62
4.15	Surface areas of combined PILB 32 and activated carbon with 3:2 ratios after thermal testing.....	63
4.16	Surface areas of activated carbon after thermal testing.....	64
4.17	Effect of thermal testing at 800 °C for 30 minutes on % yield reduction.....	65
4.18	Effect of thermal testing at 800 °C for 30 minutes on Langmuir surface area	66
B.1	Glassware set for CEC analysis by ammonium acetate method.....	85
B.2	Liquid Nitrogen Dipstick.....	92
B.3	Attachment of Sample Tube.....	92
C.1	Natural clay from Koh Kred Traditional Village.....	95
C.2	Raw bentonite.....	95
C.3	Activated carbon Filtrasorb-300.....	95
C.4	Ball mill used for clay grinding.....	96
C.5	Sieving machine.....	96
C.6	Oven for preparation of the testing materials.....	97

Figure		Page
C.7	Iodine adsorption testing.....	98
C.8	Preparation of natural clay and raw bentonite by washing with deionized water to remove some contaminants.....	98
C.9	Pillaring benotnite and natural clay by tetraethylammonium chloride....	99
C.10	Dehydration of pillared bentonite.....	99
C.11	X-ray fluorescence spectrometer (XRF).....	100
C.12	X-ray diffractometer (XRD).....	100
C.13	PID/VOC gas detector.....	101
C.14	Low flow gas pump and accessories for detecting organic vapors.....	101
C.15	BET/ASAP 2000 fro surface area analysis.....	101