การฟื้นฟูสภาพถ่านกัมมันต์ซึ่งดูดซับสารไนโตรฟีนอลโดยใช้เฟนตันรีเอเจนท์

นายเฉลิมชัย เรืองชัยนิคม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม สหสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2157-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REGENERATION OF 4-NITROPHENOL-ADSORBED ACTIVATED CARBON BY FENTON'S REAGENT

Mr. Chalermchai Ruangchainikom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Environmental Management

Inter-Departmental Program in Environmental Management

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-2157-9

Thesis Title	REGENERATION OF 4-NITROPHENOL-ADSORBED ACTIVATED CARBON BY FENTON'S REAGENT
By	Mr. Chalermchai Ruangchainikom
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Assistant Professor Chalermraj Wantawin, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Chih - Hsiang Liao, Ph.D.

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

.....Dean of Graduate School

(Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Chalermraj Wantawin, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Professor Chih - Hsiang Liao, Ph.D.)

.....Member

(Puangrat Kajitvichyanukul , Ph.D.)

.....Member

(Manasakorn Rachakornkij, Ph.D.)

เฉลิมชัย เรืองชัยนิคม : การฟื้นฟูสภาพถ่านกัมมันต์ซึ่งดูดซับสารไนโตรฟีนอลโดยใช้เฟนตันรีเอเจนท์ (REGENERATION OF 4-NITROPHENOL- ADSORBED ACTIVATED CARBON BY FENTON'S REAGENT) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. เฉลิมราช วันทวิน,อ.ที่ปรึกษาร่วม : Prof. Dr. Chih - Hsiang Liao, 75 หน้า ISBN 974-17-2157-9

ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการบำบัดน้ำเสียที่ประกอบด้วยสารพิษมาเป็นเวลายาวนาน ซึ่งเมื่อถ่านกัมมันต์หมดประสิทธิภาพในการดูดซับอาจมีการนำไปทิ้งโดยที่ไม่มีการนำกลับไปใช้ใหม่หรืออาจจะนำถ่านกัมมันต์ออกไปทำกระบวนการนำมาใช้ใหม่ยกตัวอย่างเช่น โดยใช้ความร้อน ซึ่งในการทดลองนี้อาจจะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งซึ่งในการทดลองนี้อาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่งซึ่งเป็นกระบวนการนำถ่านกลับมาใช้ใหม่โดยใช้เฟนตันรีเอเจนท์ (Fe^{2+} และ H_2O_2) ซึ่งสามารถทำในระบบบำบัดน้ำเสียได้ทันที จุดประสงค์ของการศึกษาประกอบด้วย 2 วัตถุประสงค์ ได้แก่ ศึกษากระบวนการดูดซับ (Adsorption) สารไนโตรฟีนอลโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ทำมาจากวัสดุสามชนิด คือ ถ่านบิทูมินัส, กะลาจากมะพร้าวและจากปาล์ม ซึ่งคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ทั้งสามชนิดนั้นใกล้เคียงกัน (970 มก./ก. Iodine number) และมีขนาดเท่ากัน (8-16 mesh size) นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาอัตราการคายสารออกจากถ่านกัมมันต์ (Desorption) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง พีเอช และ อุณหภูมิ และจุดประสงค์อีกประการหนึ่งคือ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเฟนตันรีเอเจนท์ในสัดส่วนที่เหมาะสมที่ใช้ในกระบวนการนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่โดยถ่านกัมมันต์จะดูดซับสารไนโตรฟีนอลไว้ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ทำมาจากถ่านหินบิทูมินัสมีประสิทธิภาพสูงสุดจากการพิจารณาไอโซเทอมของฟรุนดริช ($X/M = KC_e^{1/n}$) ที่สมดุลความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ประสิทธิภาพการดูดซับสารไนโตรฟีนอลเท่ากับ 90.25 มิลลิกรัมต่อถ่านกัมมันต์ 1 กรัม และค่าคงที่ k และ1/n เท่ากับ 45.70 และ 0.42 และผลของการศึกษาอัตราการคายสารจากถ่านกัมมันต์ทั้งสามชนิดแสดงให้เห็นว่าถ่านบิทูมินัสนั้นมีอัตราการคายสารออกจากถ่านกัมมันต์สูงสุดเช่นเดียวกัน และปัจจัยที่สำคัญของการคายสารจากถ่านกัมมันต์ ก็คือ พีเอช และอุณหภูมิ เพราะการเพิ่มพีเอชและอุณหภูมินั้นจะทำให้อัตราการการคายสารจากถ่านกัมมันต์เพิ่มมากขึ้น และผลการศึกษาจากการนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่โดยใช้เฟนตันรีเอเจนท์แสดงให้เห็นว่าปริมาณการลดลงของสารไนโตรฟีนอล ในถ่านกัมมันต์ที่ 120 นาทีภายใต้การเปลี่ยนแปลงพีเอชเริ่มต้นในแต่ละการทดลองที่ 3 , 5 และ 7 ได้เท่ากับ 38% , 44% และ 57% ตามลำดับ ดังนั้นจากผลการทดลองสามารถบอกได้ว่าเมื่อปฏิกิริยาเฟนตันกับสารที่อยู่ภายใต้การดูดซับของถ่านกัมมันต์มีการเริ่มต้นพีเอชที่สูงขึ้นจะทำให้การลดลงของสารในถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อมีการใส่ปริมาณไฮโดรเจนเปอรอกไซด์ที่ปริมาณมาก เชื่อกันว่ากระบวนการเฟนตัน-ไลท์ (Fe^{3+} และ H_2O_2) จะเปลี่ยนเหล็กให้กลับไปอยู่ในรูป Fe^{2+} และกลับไปใช้ในกระบวนการเฟนตันต่อไป และจากการทดลองเห็นได้ว่าปริมาณไฮโดรเจนเปอรอกไซด์นั้นถูกใช้ในปฏิกิริยาเกือบหมดในเวลาเท่ากับ 10 นาที มากกว่านั้นพีเอชที่เริ่มต้นเท่ากับ 7 นั้นจะลดลงมาที่ 2-3 เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที และเมื่อนำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการเฟนตันรีเอเจนท์มาทำการดูดซับสารไนโตรฟีนอลอีกครั้ง ได้ประสิทธิภาพการดูดซับสารไนโตรฟีนอลเท่ากับ 57.50 มิลลิกรัมต่อถ่านกัมมันต์ 1 กรัม โดยพิจารณาไอโซเทอมของฟรุนดริชที่สมดุลความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าคงที่ k และ1/n เท่ากับ 28.32 และ 0.44 ดังนั้นประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านที่ผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่โดยใช้วิธีเฟนตันมีการลดลงเท่ากับ 36% เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

ภาควิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต. Chalermchai Ruangchainikom

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2545 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4489407020: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: REGENERATION/ 4-NITROPHENOL/ ACTIVATED CARBON/ FENTON'S REAGENT

CHALERMCHAI RUANGCHAINIKOM: REGENERATION OF 4-NITROPHENOL-ADSORBED ACTIVATED CARBON BY FENTON'S REAGENT. THESIS ADVISOR: ASSIST PROF. CHALERMRAJ WANTAWIN, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: PROF. CHIH-HSIANG LIAO, Ph.D 75 PP. ISBN 974-17-2157-9

Activated carbon has been widely used to eliminate organic hazardous contaminants from wastewater by adsorption. The used activated carbon might be disposed without further regeneration or ex situ regenerated by thermal desorption for further reuse purpose. This study presents another alternative for in situ regenerating activated carbon by using Fenton's reagent (Fe^{2+} and H_2O_2). Two major objectives of this study were investigated. The first one was to study the adsorption and desorption of 4-nitrophenol by GAC with different source material such as bituminous coal, palm shell, and coconut shell. Their particle size and properties were quite similar to one another (8-16 mesh size and 970 mg/g iodine number). The second was to study the efficiency of regenerating 4-NP-adsorbed GAC by Fenton's reagent with the optimal ratio of 4-NP: H_2O_2: Fe^{2+} under various initial pH conditions. The results showed that the adsorption of 4-NP by the three different types of GAC in aqueous solution was best described by the Freundlich isotherm equation ($X/M = KC_e^{1/n}$). Bituminous coal had the highest adsorption capacity of 90.25 mg/g at 5 mg/l equilibrium concentration, and the constants of K and 1/n derived from Freundlich isotherm equation were 45.70 and 0.42, respectively. The desorption rate of bituminous coal was also the best, and the desorption rate increased with increasing high pH and temperature. In addition, the percentages of 4-NP removed from GAC were 36%, 44%, and 57% at time of 120 min under the initial pH conditions of 3, 5, 7, respectively. Such a result implies that the higher the initial pH of Fenton's reagent, the higher the regenerated capacity of 4-NP-contaminated GAC. Since the H_2O_2 was applied at a relatively high dosage, Fenton-like reaction pathway (Fe^{3+} and H_2O_2) is believed to carry on the formation of Fe^{2+} for further Fenton's oxidation of 4-NP. This was evidenced by a nearly complete consumption of H_2O_2 within the initial reaction period of 10 min. Another interesting finding was that the pH dropped down to around 2-3 even at a neutral pH of 7 after the first 10 min reaction. Furthermore, the results showed that the adsorption capacity of the Fenton-regenerated GAC was 57.8 mg/g and the Freundlich isotherm constants of K and 1/n were 28.32 and 0.44, respectively. Comparing to the adsorption capacity of fresh GAC, which is 90.3 mg/g, the adsorption capacity of Bituminous-based GAC after Fenton's regeneration was reduced by 36 %.

Department: Environmental Management Student's signature Chalermchai Ruangchainikom
Field of study: Environmental Management Advisor's signature
Academic year 2002 Co-Advisor's signature

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisor, Asst. Prof. Chalermraj Wantawin for her encouragement, invaluable support, and kindness guidance throughout my work. Her comments and suggestions not merely provide valuable knowledge but broaden perspective in practical applications as well. I am grateful to Prof. Chih-Hsiang Liao, my co-advisor, Assist. Prof. Sutha Khaodhiar, Chairman of the committee, Dr. Manasakorn Rachakornkij and, Dr. Puangrat Kajitvichyanukul members of thesis committee for many valuable comments.

I am grateful to the Environmental Research Institute, Chulalongkorn University (ERIC), all staff and students in the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHMW) Program. Special thanks to Laboratories, Department of Environmental Engineering King Mongkut's University of Technology Thonburi, for laboratory instrument supporting. Moreover, I would like to express gratitude to Carbokarn Co. LTD., especially Mr. Thananchai Karnchanabatr who gives many helpful suggestions in activated carbon.

Finally I feel proud to dedicate this thesis with due respect to my beloved parents and brothers for their wholehearted understanding, encouragement, and patient support throughout my entire study.

CONTENTS

Pages

ABSTRACT IN THAI..... iv

ABSTRACT IN ENGLISH..... v

ACKNOWLEDGMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF FIGURES..... x

LIST OF TABLES..... xi

NOMENCLATURES..... xii

CHAPTER 1 INTRODUCTION..... 1

1.1 Motivations 1

1.2 Objectives..... 2

1.3 Hypotheses..... 3

1.4 Scopes of the Study..... 3

1.5 Advantage of work..... 3

CHAPTER 2 BACKGROUNDS AND LITERATURE REVIEW..... 4

2.1 Properties of 4-Nitrophenol..... 4

2.2 Characterization of Activated Carbon..... 6

2.3 Properties of Granular Activated Carbon..... 7

2.4 Adsorption..... 10

2.5 The adsorption isotherm..... 11

2.6 Regeneration of Activated Carbon..... 14

2.7 Fenton's reagent..... 17

CHAPTER 3 METHODOLOGY..... 22

3.1 Materials 22

3.1.1 Adsorbent..... 22

CONTENTS (Cont.)

Pages

3.1.2 Chemicals..... 22

3.2 Experimental 23

3.2.1 Adsorption and desorption of 4-nitrophenol by GAC.... 23

3.2.1.1 Adsorption Isotherm..... 23

3.2.1.1.1 Adsorption Kinetics..... 23

3.2.1.1.2 Equilibrium Isotherm..... 23

3.2.1.2 Desorption test..... 24

3.2.2 Regeneration of spent GAC by Fenton's reaction..... 24

3.2.2.1 Optimal ratio for Fenton's reaction in 4-NP adsorbed GAC..... 24

3.2.2.2 Fention's reaction in 4-NP solution 25

3.2.2.3 The role of Fenton's reaction to GAC..... 26

3.2.3 Reuse of GAC after regeneration..... 26

3.2.3.1 Adsorption Isotherm..... 27

3.3 Experimental Chart..... 28

CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSIONS..... 29

4.1 Adsorption and desorption of 4-nitrophenol by GAC 29

4.1.1 Adsorption Isotherm..... 29

4.1.2 Desorption..... 33

4.2 The application of Fenton's reagent to oxidize 4-NP adsorbed GAC 34

4.3 Regeneration of GAC by Fenton's reagent at pH 7..... 39

4.4 Reuse of activated carbon after regeneration..... 42

4.5 The role of Fenton's reaction to GAC..... 43

CHAPTER 5 CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS FOR FUTURE WORK 45

5.1 Adsorption and desorption of 4-nitrophenol by GAC..... 45

5.2 Regeneration of GAC by Fenton's reagent..... 45

CONTENTS (Cont.)

Pages

5.3 Reuse of activated carbon after regeneration 45

5.4 Suggestions for future work..... 46

REFERENCES..... 47

APPENDIX A..... 53

APPENDIX B..... 72

BIOGRAPHY..... 75

LIST OF FIGURES

Pages

2.1 The structure of 4-nitrophenol..... 4

4.1 Equilibrium time profiles for the adsorption of 4-nitrophenol by bituminous coal, palm shell and coconut shell at room temperature 30

4.2 Adsorption isotherm of 4-nitrophenol on 3 types of GAC..... 32

4.3 Desorption of 4-nitrophenol from 3 types of GAC at 45 °C and pH 7..... 33

4.4 Desorption of 4-nitrophenol from bituminous coal at pH 3, 5, 7 and 30 °C 34

4.5 Desorption of 4-nitrophenol from bituminous coal at pH 3, 5, 7 and 45 °C 34

4.6 The Fenton's oxidation of 4-NP adsorbed GAC with various molar ratio of 4-NP:H_2O_2:Fe^{2+} from 1:20:0.5 to 1:20:2 at initial pH 3..... 35

4.7 The Fenton's oxidation of 4-NP in solution with molar ratio of 4-NP:H_2O_2:Fe^{2+} molar ratio of 1:20:0.5 at varying initial pH 3, 5 and 7... 36

4.8 The Fenton's oxidation of 4-NP adsorbed GAC by under reaction condition 4-NP:H_2O_2:Fe^{2+} molar ratio of 1:20:0.5 at varying initial pH 3, 5 and 7..... 37

4.9 The Fenton's oxidation of 4-NP adsorbed GAC with varying molar ratio of 4-NP:H_2O_2:Fe^{2+} from 1:20:0.1 to 1:20:0.5 at initial pH 7..... 39

4.10 The Fenton's oxidation of 4-NP in solution by varying molar ratio of 4-NP:H_2O_2:Fe^{2+} from 1:5:0.5 to 1:20:0.5 at initial pH 7..... 40

4.11 The Fenton's oxidation of 4-NP adsorbed GAC by varying molar ratio of 4-NP:H_2O_2:Fe^{2+} from 1:5:0.5 to 1:20:0.5 at initial pH 7..... 41

4.12 The regeneration of 4-NP in GAC in 3 batches at molar ratio of 1:5:0.5 42

4.13 Adsorption isotherms of 4-nitrophenol on regenerated GAC..... 43

4.14 XRF Spectrum of GAC from bituminous coal..... 44

LIST OF TABLES

Pages

2.1 LC50 (median lethal concentration) and IC50 values (median inhibitory concentration) for 4-NP..... 5

2.2 Rate constants for the steps 1, 2, 4, 5, 6, 7, 11 and 12..... 19

3.1 Characteristics of Activated carbons..... 22

4.1 Adsorption model parameters for 4-nitrophenol on bituminous coal, palm shell and coconut shell..... 31

4.2 Adsorption model parameters for 4-nitrophenol on regenerated GAC..... 42

4.3 The reduction of 4-NP in GAC and 4-NP in regenerated GAC by H_2O_2 at pH 7..... 44

NOMENCLATURES

a	=	the maximum number of moles adsorbed per mass adsorbent when the surface sites are saturated with adsorbate (mg/g)
b	=	Langmuir parameter
ASTM	=	American Society for Testing and Materials
C_e	=	concentration of solute remaining in solution after adsorption is complete (at equilibrium) (mg/l)
Fe^{2+}	=	Ferrous ion
Fe^{3+}	=	Ferric ion
GAC	=	Granular Activated Carbon
Hr	=	Hour
H_2O_2	=	Hydrogen peroxide
IC_{50}	=	Median inhibitory concentration
K	=	Freundlich model parameter
LC_{50}	=	Median lethal concentration
n	=	Freundlich model parameter
4-NP	=	4-Nitrophenol
M	=	Mass of adsorbent (g)
$OH^{\bullet}$	=	Hydroxyl radical
PAC	=	Powdered Activated Carbon
TOC	=	Total Organic Carbon (mg/l)
X	=	Amount of solute adsorbed (mg)
X/M	=	Concentration in the adsorbed phase (mg/g)