

การย่อขยายโดยคลอโรเจนิกส์ในน้ำเสียด้วยวิธีเปอร์ซัลเฟตออกไซเดชัน
แบบเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน และแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์



นางสาวศรีราษฎร์ ประภัสสรพงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547
ISBN 974-53-1144-8
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**DEGRADATION OF TRICHLOROETHYLENE IN WASTEWATER
BY HEAT AND UV ACTIVATED PERSULFATE OXIDATION**

Miss Trakarn Prapaspongsa

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Environmental Management (Inter-Department)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2004
ISBN 974-53-1144-8
Copyright of Chulalongkorn University**

Thesis Title Degradation of trichloroethylene in wastewater by heat and UV activated persulfate oxidation

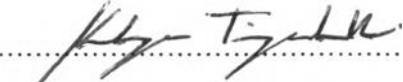
By Miss Trakarn Prapaspongsa

Field of study Environmental Management

Thesis Advisor Pichaya Rachdawong, Ph.D.

Thesis Co-advisor Khemarath Osathaphan, 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 Tingsabdh, Ph.D.)

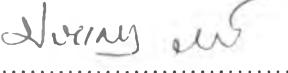
THESIS COMMITTEE

 Chairman
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Pichaya Rachdawong, Ph.D.)

 Thesis Co-advisor
(Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

 Member
(Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)

 Member
(Associate Professor Prasert Pavasant , Ph.D.)

ตระการ ประภัสพงษา : การย่อยสลายไตรคลอโรเอทิลีนในน้ำเสียด้วยวิธีเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน และแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์วี. (DEGRADATION OF TRICHLOROETHYLENE IN WASTEWATER BY HEAT AND UV ACTIVATED PERSULFATE OXIDATION) อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร. พิชญุ รัชฎาวงศ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร. เบนรัฐ โอดสถาพันนท์ 74 หน้า. ISBN 974-53-1144-8.

สารไตรคลอโรเอทิลีน (ทีซีอี) เป็นสารมลพิษที่ก่ออันตรายต่อสุขภาพ และเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ ซึ่งได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางเพื่อเป็นสารละลายสำหรับทำความสะอาดในอุตสาหกรรมและเป็นสารชะล้างไขมันที่ใช้กันในระดับสากล สำหรับการย่อยสลายทางเคมีของทีซีอี มีรายงานว่าเกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยสารเคมีที่ย่อยสลายทีซีอี จะใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, เฟนตันเรอเจนท์, โพแทสเซียม เปอร์เมงกานेट หรือ โอโซน แต่เนื่องจากกระบวนการเหล่านี้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้ในพื้นที่ปืนปืนนาฬาข่ายอย่างเช่น ความไม่เสียหายของสารเคมี และ สภาพที่จำเพาะในการทำปฏิกิริยาของสารเคมี จุดมุ่งหมายหลักของการศึกษานี้คือการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพโดยใช้สารเปอร์ซัลเฟตแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน และแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์วี นาอยสลายทีซีอีในน้ำที่ปืนปืน โดยการทดลองนี้พยาบานที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของห้องส่องระบบ โดยได้ทำการทดลองเพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟตที่เหมาะสม เพื่อกำจัดทีซีอีที่ความเข้มข้นตั้งต้น 10 ส่วนในล้านส่วน, 50 ส่วนในล้านส่วน และ 100 ส่วนในล้านส่วน สำหรับอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนนำมาจากการศึกษาของ Liang et al. (2003) ได้แก่ 40 องศาเซลเซียส และความเข้มแสงของระบบเปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์วีซึ่งทำการวัดโดยไฟฟอริออกชาเลดแอคทีโนเมเตอร์ คือ 10.96 ไมโครไอโอน์สไตน์ต่อวินาที จากการทดลองพบว่า ขนาดการย่อยสลายทีซีอีได้ดีที่สุดในการศึกษาครั้งนี้คือ การใช้เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน โดยใช้ความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตในอัตราส่วนโมลาร์ของเปอร์ซัลเฟตต่อทีซีอีเท่ากับ 15 ต่อ 1 สามารถย่อยสลายทีซีอีความเข้มข้น 10 ส่วนในล้านส่วน ได้ 99.9% ด้วยค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยา 1.40 ชั่วโมง⁻¹ ภายในเวลา 5 ชั่วโมง และภาวะที่เหมาะสมสำหรับการใช้เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์วีในการศึกษาครั้งนี้นั้นจะใช้ความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตในอัตราส่วนโมลาร์ของเปอร์ซัลเฟตและทีซีอี 10 ต่อ 1 ซึ่งสามารถย่อยสลายทีซีอีความเข้มข้น 10 ส่วนในล้านส่วน ได้ 99.8% ด้วยค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยา 1.35 ชั่วโมง⁻¹ ภายในเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งการย่อยสลายของทีซีอีโดยการใช้เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อน ยังสามารถย่อยสลายทีซีอีที่ความเข้มข้น 50 ส่วนในล้านส่วน และ 100 ส่วนในล้านส่วน ได้ดีโดยจะมีข้อจำกัดจากปริมาณความเข้มข้นของสารเปอร์ซัลเฟต แต่การย่อยสลายจะมีประสิทธิภาพต่ำลงสำหรับแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์วีโดยจะมีข้อจำกัดจากปริมาณความเข้มแสงหรือกำลังไฟของหลอดบูร์วี สำหรับด้านการใช้พลังงานการใช้เปอร์ซัลเฟตออกซิเดชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยรังสีบูร์วีจะประหยัดพลังงานกว่าแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยความร้อนมาก

4689428420: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: TRICHLOROETHYLENE / PERSULFATE / OXIDATION /
PHOTOOXIDATION / ADVANCED OXIDATION PROCESS

TRAKARN PRAPASONGSA: DEGRADATION OF
TRICHLOROETHYLENE IN WASTEWATER BY HEAT AND UV
ACTIVATED PERSULFATE OXIDATION. THESIS ADVISOR:
PICHAYA RACHDAWONG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR:
KHEMARATH OSATHAPHAN, Ph.D., 74 pp. ISBN 974-53-1144-8

Trichloroethylene (TCE) has been used as a component of industrial cleaning solution and as a universal degreasing agent. TCE is of concern due to its widespread use and highly adverse effects, especially a potential human carcinogen. TCE degradation by chemical oxidation processes can be by hydrogen peroxide, Fenton's reagent, potassium permanganate, or ozone. However, these processes have some limitations when applied to contaminated sites such as instability and requirement for specific conditions. The main objective of this study was to compare the performance of heat and UV activated persulfate oxidations. This research tried to enhance the efficiency of the heat and UV activated persulfate oxidation methods by determining the optimal oxidant/TCE molar ratio to degrade the contaminant in different ranges of TCE concentration. The optimum temperature of heat persulfate oxidation obtained from Liang et al. (2003)'s study was 40°C. In UV persulfate oxidation system, average UV intensity was 10.96 μ Einstein/s as was measured by ferrioxalate actinometer. The TCE degradation by heat and UV activated persulfate oxidations was found to follow a pseudo-first-order reaction. The most effective condition in this study was heat activated persulfate oxidation at 40°C using persulfate/TCE molar ratio of 15:1 with 99.9 % of TCE removal and 1.40 hr^{-1} of rate constant within 5 hrs (initial TCE concentration of 10 ppm). For the UV activated persulfate oxidation, the optimal condition was persulfate/TCE molar ratio of 10:1 at UV intensity of 10.96 μ Einstein/s with 99.8 % of TCE removal and 1.35 hr^{-1} of rate constant within 5 hrs (initial TCE concentration of 10 ppm). In the degradation of 50 ppm and 100 ppm TCE, heat persulfate oxidation was able to degrade TCE effectively. For UV persulfate oxidation, the efficiency was obviously decreased when increasing TCE concentration. The factors that limited the performance of heat and UV activated persulfate oxidation might be persulfate concentration, and UV intensity or lamp power, respectively. For energy consumption aspect, the UV persulfate oxidation system was more effective because it required much less energy (180 kJ for 20 W system and 9,000 kJ for 1 kW system) comparing with the heat activated persulfate oxidation system (62,760 kJ) for 1 m^3 of wastewater.

Field of study Environmental Management
Academic year 2004

Student's signature.....
Trakarn P.
Advisor's signature.....
Pichaya R.
Co-advisor's signature.....
Khemarath Osathaphan

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep gratitude to my thesis advisor and co-advisor, Dr. Pichaya Rachdawong and Dr. Khemarath Osathaphan, who always provide me the valuable guidance, suggestion, enthusiastic support and encouragement throughout the course of this research.

I appreciate many valuable suggestions and assistance from Asst. Prof. Eakalak Khan and Asst. Prof. Sutha Khaodhia.

I would like to acknowledge the laboratory staffs and officers of National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM), especially Miss Ramnaree Netvichien and Miss Chantana Imtim for their friendship and assistance in providing research instrument and knowledge during the course of study.

Special and heartiest thanks to my class mate my friends, especially, Miss Darin Ruangrote, Miss Paritta Rotwiroom, Miss Oramas Suttinun, Mr. Kitipan Kitbamroong and Mr. Pongsabutr Auychaiwat for their friendship, encouragement and kind help.

Finally, I wish to express sincere gratitude to the members of my family for their unconditional love, valuable advices, encouragement and hearty understanding throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Research background and motivation.....	1
1.2 Objectives	3
CHAPTER II LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Trichloroethylene.....	4
2.1.1 Usage.....	4
2.1.2 Physical and chemical Properties.....	5
2.1.3 TCE in aquatic environment.....	5
2.1.4 Health Effects.....	6
2.1.5 Regulations.....	6
2.2 Persulfate chemistry.....	7
2.3 Application of persulfate chemistry.....	9
2.3.1 Heat activated persulfate oxidation method.....	10
2.3.2 UV activated persulfate oxidation.....	11
CHAPTER III MATERIALS & METHODS.....	13
3.1 Materials.....	13
3.1.1 Synthetic samples.....	13

	Page
3.1.2 Chemicals and reagents.....	13
3.2 Experimental set-up.....	14
3.2.1 Heat activated persulfate oxidation method.....	14
3.2.2 UV activated persulfate oxidation method.....	15
3.2.3 Persulfate oxidation method without heat and UV activated condition.....	17
3.3 Experimental procedure.....	17
3.3.1 Heat activated persulfate oxidation method.....	17
3.3.2 UV activated persulfate oxidation method.....	18
3.3.3 Persulfate oxidation method without heat and UV activated condition.....	18
3.4 Analytical Methods.....	19
3.4.1 Analysis of TCE.....	19
3.4.2 Measurement of UV intensities	19
3.4.3 CO ₂ analysis.....	20
3.4.4 Other by-products analysis.....	21
3.4.5 pH measurement.....	21
 CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	22
4.1 Degradation of TCE.....	22
4.1.1 Heat activated persulfate oxidation method.....	22
4.1.1.1 Effects of concentration of persulfate on heat persulfate oxidation.....	22
4.1.1.2 Effects of concentration of TCE on heat persulfate oxidation.....	24
4.1.2 UV activated persulfate oxidation method.....	26
4.1.2.1 Effects of concentration of persulfate on UV persulfate oxidation.....	26

	Page
4.1.2.2 Effects of concentration of TCE on UV persulfate oxidation.....	29
4.1.3 Comparison of the performance of heat and UV activated persulfate oxidation.....	31
4.1.4 Persulfate oxidation method without heat and UV activated condition.....	33
4.2 Residual formation.....	34
4.2.1 By-products measurement.....	34
4.2.2 pH change.....	35
4.3 Volatilization.....	36
 CHAPTER 5 CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS FOR FUTURE WORK.....	 38
5.1 Conclusions.....	38
5.2 Recommendations for future work.....	40
 REFERENCES.....	 41
 APPENDICES.....	 45
APPENDIX A	46
APPENDIX B.....	56
APPENDIX C.....	59
APPENDIX D.....	65
 BIOGRAPHY.....	 74

LIST OF FIGURES

Figure	Page
3.1 Heat activated persulfate oxidation system	14
3.2 Diagram of UV activated persulfate oxidation system (front view).....	15
3.3 Diagram of UV activated persulfate oxidation system (top view).....	16
3.4 UV activated persulfate oxidation system	16
3.5 UV activated persulfate oxidation system (covered system).....	17
4.1 TCE removal percentage using heat activated persulfate oxidation at various persulfate/TCE molar ratios (oxidant doses).....	23
4.2 Pseudo-first-order plot of TCE degradation using heat activated persulfate oxidation at various persulfate/TCE molar ratios (oxidant doses).....	24
4.3 TCE removal percentage using heat activated persulfate oxidation at different TCE concentration.....	25
4.4 Pseudo-first-order plot of TCE degradation using heat activated persulfate oxidation at different TCE concentration.....	26
4.5 TCE removal percentage using UV activated persulfate oxidation at various persulfate/TCE molar ratios (oxidant doses).....	28
4.6 Pseudo-first-order plot of TCE degradation using UV activated persulfate oxidation at various persulfate/TCE molar ratios (oxidant doses).....	28
4.7 TCE removal percentage using heat activated persulfate oxidation at different TCE concentration.....	30
4.8 Pseudo-first-order plot of TCE degradation using heat activated persulfate oxidation at different TCE concentration.....	30

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Physical and chemical properties of TCE.....	5
2.2 Standard redox potentials of various oxidants.....	8
4.1 Comparison of TCE removal percentage at final reaction time and specific reaction rate of all experiments.....	31
4.2 Final pH of all experiments (Initial pH of 6.36).....	35
4.3 Concentration of TCE in water phase and gas phase at 25°C (temperature of UV persulfate oxidation method) 40°C (temperature of heat persulfate oxidation method).....	37

LIST OF ABBREVIATIONS

ATSDR	=	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
ERTC	=	Environmental Research and Training Center
MCL	=	maximum contaminant level
MTBE	=	methyl <i>tert</i> -butyl ether
PCBs	=	polychlorinated biphenyls
PCE	=	tetrachloroethylene
ppb	=	part per billion
ppm	=	part per million
TOC	=	total organic carbon
TCA	=	1,1,1-trichloroethane
TCE	=	trichloroethylene