SIMULTANEOUS REMOVAL OF HEAVY METAL AND ORGANIC CONTAMINANTS BY ADSORPTION USING SURFACTANT-MODIFIED ZEOLITE (SMZ)

Ms. Siriwan Sriwongjanya

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-41-3

I 21616139

Thesis Title:	Simultaneous Removal of Heavy Metal and Organic Contaminants by Adsorption Using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)
By:	Ms. Siriwan Sriwongjanya
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Prof. David A. Sabatini

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

K. Bunyakiat

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

(Prof. David A. Sabatini)

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

(Dr. Kitipat Seimanond)

ABSTRACT

4571023063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY
Siriwan Sriwongjanya: Simultaneous Removal of Heavy Metal and Organic Contaminants by Adsorption Using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul and Prof. David A. Sabatini, 53 pp. ISBN 974-9651-41-3

Keywords: Surfactant-modified zeolite/ Wastewater treatment / Separation process

In this study, several surfactant-modified zeolite (SMZ) adsorbents were prepared from a naturally occurring zeolite, clinoptilolite, using a surface modification technique by forming a bilayer of a cationic surfactant (CTAB) and metal ligand such as palmitic acid (PA) on the zeolite surfac e. These SMZ adsorbents were further evaluated for their adsorption characteristics for heavy metal and organic contaminants as a function of metal ligand to surfactant loading ratio. The results showed that the adsorption of cadmium by SMZ was strongly affected by PA/CTAB loading on the SMZ. The cadmium uptake increased with increasing PA/CTAB loading ratio in the range of 1:1 to 4:1. In contrast, the adsorption of toluene slightly decreased with increasing PA/CTAB loading on the SMZ. In the mixed-solute systems where cadmium and toluene were adsorbed simultaneously, higher adsorption was observed in the case of toluene but not in cadmium adsorption. The regeneration of the SMZ was also demonstrated and the regenerated SMZ was shown to be reusable for several adsorption cycles with an acceptable loss in the adsorption capacity.

บทคัดย่อ

ศิริวรรณ ศรีวงศ์จรรยา : การดูดซับสารปนเปื้อนประเภทโลหะหนักและสารอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว (เอสเอ็มซี) (Simultaneous Removal of Heavy Metal and Organic Contaminants by Adsorption Using Surfactant-Modified Zeolite (SMZ)) อ.ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยาและ ศ. ดร. เดวิด เอ สบาตินี 53 หน้า ISBN

งานวิจัยนี้ซีโอไลต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารลดแรงตึงผิว (Surfactant-Modified Zeolite) หรือเอสเอ็มซี (SMZ) หลายชนิดได้ถูกเตรียมขึ้นจากซีโอไลต์ธรรมชาติ (คลินอพทิโลไลต์) โดยใช้เทคนิคการปรับปรุงพื้นผิว เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวแบบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิว และสารยึดเกาะโลหะ เช่น กรดพาลมิติก บนพื้นผิวของซีโอไลต์ หลังจากนั้นเอสเอ็มซีที่ถูกเตรียมขึ้นนี้ได้ถูกนำมาศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักและสารอินทรีย์ตามอัตราส่วนเริ่มต้นของสารยึดเกาะโลหะต่อสารลดแรงตึงผิวในการเตรียมเอสเอ็มซีต่างๆ จากการศึกษาพบว่า ความสามารถในการดูดซับแคดเมียมของเอสเอ็มซีขึ้นอยู่กับปริมาณของสารยึดเกาะโลหะต่อสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวของเอสเอ็มซี โดยการดูดซับโลหะหนัก (แคดเมียม) เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของสารยึดเกาะโลหะต่อสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นในช่วง 1ต่อ1 ถึง 4ต่อ1 ในทางตรงกันข้าม การดูดซับสารอินทรีย์ (โทลูอีน) ลดลงเล็กน้อยเมื่ออัตราส่วนของสารยึดเกาะโลหะต่อสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น สำหรับระบบสารละลายผสมซึ่งมีทั้งแคดเมียมและโทลูอีนนั้น พบว่าปริมาณการดูดซับโทลูอีนเพิ่มขึ้นในขณะที่ปริมาณการดูดซับแคดเมียมเท่าเดิม เมื่อเปรียบเทียบกับระบบสารละลายชนิดเดียว นอกจากนี้ยังพบว่าเอสเอ็มซีสามารถรีเจนเนอร์เรท และนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้งโดยที่ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงเพียงเล็กน้อย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible, if the following people were not present.

First of all, I would like to give a special thank to Asst. Prof. Pomthong Malakul for his all-the-time best wishes and infinite supervisions. Moreover, I do appreciate his helpful comments, patient guidance and constant encouragement throughout this project. And I am grateful for the partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to thank Prof. David A. Sabatini for his useful suggestions and comments in this research work and being US advisor.

I would like to express my sincere appreciation to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Kitipat Seimanond for their valuable comments and suggestions and being my thesis committee.

I sincerely exhibit my appreciation to all my friends and all PPC's staffs for their friendly help, creative suggestion and encouragement.

Finally, I am deeply indebted to my family for their forever and unconditionally love, understanding, encouragement and support me all the time.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Mixed Wastes	3
	2.2 Adsorption of Contaminants by Natural Adsorbents	5
	2.3 Natural Zeolite	6
	2.4 Surfactant Adsorption onto Natural Adsorbents	9
	2.5 Use of Surfactant-Modified Zeolite to Adsorb Toxic Organics and Heavy Metals	12
	2.6 Regeneration of SMZ	14
III	**EXPERIMENTAL**	17
	3.1 Materials	17
	3.2 Experimental	17
	3.2.1 Adsorption Isotherm of Cetyltrimethylammonium (CTAB) on Clinoptilolite	17

CHAPTER **PAGE**

3.2.2 Preparation of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ) 18
3.2.3 SMZ Characterization 18
3.2.4 Batch Adsorption Experiments for Contaminants 19
3.2.5 Regeneration of SMZ 19

IV RESULTS AND DISCUSSION 21
4.1 CTAB Adsorption on Clinoptilolite 21
4.2 Characterization of Surfactant-Modified Zeolite (SMZ) 22
4.3 Contaminants Adsorption on SMZ in Single System 24
4.3.1 Cadmium Adsorption on SMZ 24
4.3.2 Toluene Adsorption on 26
4.4 Contaminants Adsorption on SMZ in Mixed System 27
4.5 Regeneration and Reuse of SMZ 29

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 32
5.1 Conclusions 32
5.2 Recommendations 33

REFERENCES 34

APPENDIX 37

CURRICULUM VITAE 54

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Some of mixed waste sources and characteristics of mixed wastes	3
2.2	Threshold Limiting Values (TLVs) and effects of poisoning of some metals and toxic organics	4
4.1	Some fundamental IR absorption frequencies of clinoptilolite and various SMZ with various PA:CTAB loading ratios	23
4.2	The organic carbon contents of SMZ with various PA:CTAB loading ratios	23
4.3	Langmuir parameters for the adsorption of cadmium on SMZ with various PA:CTAB loading ratios	26

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Primary building unit of SiO_4 and AlO_4 tetrahedral.	7
2.2	Clinoptilolite framework model view along cleavage plane of crystal plates.	7
2.3	Typical adsorption isotherm of surfactant on solid oxide surface.	9
2.4	Schematic diagram of sorption mechanisms for anions, cations, and nonpolar organics on SMZ.	12
4.1	Adsorption isotherm of CTAB on clinoptilolite at 25°C.	21
4.2	Zeta potential of clinoptilolite as a function of CTAB loading.	22
4.3	Adsorption isotherms of cadmium on SMZ with various PA:CTAB loading ratios at pH 7.	25
4.4	Adsorption isotherms of toluene on SMZ with various PA:CTAB loading ratios at pH 7.	27
4.5	Comparison of the amo unt of Cd^{2+} adsorbed on SMZ in single-solute and mixed-solute systems.	28
4.6	Comparison of the amo unt of toluene adsorbed on SMZ in single-solute and mixed-solute systems.	29
4.7	Adsorption and desorpti on of toluene by SMZ (4:1).	30
4.8	Adsorption and desorpti on of cadmium by SMZ (4:1).	31