

การกำจัดไอออนของโลหะหนักโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดลิกโนเซลลูโลส-พอร์มัลดีไฮด์
ที่ทำจากผักตบชวา

นายพีธี กระสินธุ์ศรี



ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-015-9

ลิขสิทธิ์บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**REMOVAL OF HEAVY METAL IONS BY LIGNOCELLULOSIC-
FORMALDEHYDE ION EXCHANGE RESIN PRODUCED FROM WATER
HYACINTH**



MR. PITEE KRASINSRI

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Inter-Department of Environmental Science

Graduate School

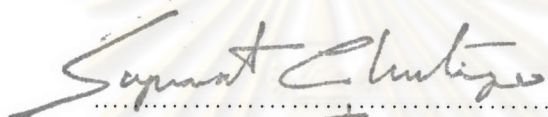
Chulalongkorn University

Academic Year 1996

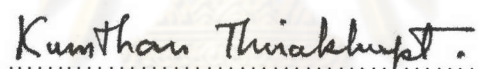
ISBN 974-636-015-9

Thesis Title Removal of Heavy Metal Ions by Lignocellulosic-formaldehyde
Ion Exchange Resin Produced from Water Hyacinth
By Mr. Pitee Krasinsri
Inter-Department Environmental Science
Thesis Advisor Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.
Thesis Co-Adivisor Assistant Professor Petchporn Chawakitchareon, Ph.D.


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

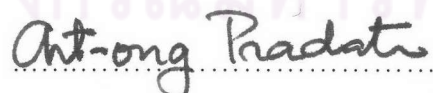

..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)


Thesis committee


..... Chairman
(Assistant Professor Kumthorn Thirakhuat, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)


..... Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Petchporn Chawakitchareon, Ph.D.)


..... Member
(Art-ong Pradatsundarasar, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Preecha Lertpratchya, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว



พิธี กระสินธุ์ศรี : การกำจัดไอออนของโลหะหนักโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดลิกโนเซลลูโลส-ฟอรัลดีไฮด์ที่ทำจากผักตบชวา (REMOVAL OF HEAVY METAL IONS BY LIGNOCELLULOSIC-FORMALDEHYDE ION EXCHANGE RESIN PRODUCED FROM WATER HYACINTH)

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สมใจ เพ็งปรีชา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. เพ็ชรพร เชาวกิจเจริญ ; 138 หน้า. ISBN 974-636-015-9.

เมื่อนำผักตบชวามาปรับสภาพด้วยสารละลายฟอรัลดีไฮด์ที่ความเข้มข้น 2, 5, 10, 20, 30 และ 37 % (v/v) พบว่า การปรับสภาพโครงสร้างผักตบชวากับฟอรัลดีไฮด์ 5 เปอร์เซ็นต์ ให้ประสิทธิภาพดีในการกำจัดไอออนของโลหะหนักโดยวิธีการทดลองแบบคอลัมน์ ผลการทดลองแบบคอลัมน์พบว่า ความสามารถทั้งหมดในการแลกเปลี่ยนไอออนของผักตบชวาที่ปรับสภาพด้วยฟอรัลดีไฮด์ 5 เปอร์เซ็นต์ เท่ากับ 1.0962, 0.6983 และ 1.0375 meq/g สำหรับไอออนของทองแดง นิกเกิล และสังกะสี ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนของทองแดงมีค่าสูงกว่าไอออนของนิกเกิลและสังกะสี หลังจากคอลัมน์หมดประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการใส่กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 นอร์มัล ประมาณ 1 bed volume หลังจากการล้างคอลัมน์ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน ก็สามารถนำคอลัมน์กลับมาใช้ได้ใหม่โดยไม่มีผลกระทบต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของ Pearson สำหรับไอออนของโลหะทองแดง นิกเกิล และสังกะสี คือ -0.85, -1.00 และ -0.78 ตามลำดับ จากค่าสัมประสิทธิ์ข้างต้นพบว่า เมื่อลดความเข้มข้นของสารละลายที่มีไอออนของโลหะหนักลง จะมีผลทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้น สำหรับการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานชุบสังกะสี พบว่าคอลัมน์ชนิดนี้สามารถกำจัดไอออนของโลหะได้เป็นที่น่าพอใจ

จากผลการวิจัยดังกล่าว สามารถนำผักตบชวาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยฟอรัลดีไฮด์ 5 เปอร์เซ็นต์ มาใช้แทนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนในการกำจัดไอออนของโลหะหนักจากน้ำเสียชุบโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหศาสตร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์สุขภาพ
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิติ พิธี กระสินธุ์ศรี
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สมใจ เพ็งปรีชา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม เพ็ชรพร เชาวกิจเจริญ

C726613 : MAJOR INTER-DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEY WORD: HEAVY METAL IONS REMOVAL / CELLULOSE ION EXCHANGE / WATER HYACINTH

PITEE KRASINSRI : REMOVAL OF HEAVY METAL IONS BY LIGNOCELLULOSIC-FORMALDEHYDE ION EXCHANGE RESIN PRODUCED FROM WATER HYACINTH.

THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SOMCHAI PENGPRECHA, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR : ASSIST. PETCHPORN CHAWAKITCHAREON, Ph.D. 138 pp. ISBN 974-636-015-9.

The water hyacinth was treated with acidic formaldehyde solution at concentration of 2, 5, 10, 20, 30 and 37 % (v/v), respectively. It was found that the 5 % formaldehyde treated water hyacinth (5 % FTWH) was the most effective one for removing heavy metal ions in batch experiments. In column experiments, total capacities of 5 % FTWH were found to be 1.0962, 0.6983 and 1.0375 meq/g for Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions, respectively. Furthermore, the values of copper ion exchange were always higher than those of nickel and zinc ions. After breakthrough curves, the heavy metal ions were completely eluted with 0.5 N HCl about 1 bed volume. After subsequent washing the packed column with deionized water for re-use, the acid regeneration had no apparent effect on their capacity for at least five times. The Pearson's correlation coefficient for Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} were -0.85, -1.00 and -0.78 respectively. This indicates that decreasing the metal ion concentrations of the solutions led to an increase in the dynamic capacities. For treatment of Zn-electroplating wastewater, a 5 % FTWH packed column could be used satisfactorily to remove the heavy metal ions.

According to the results, 5 % FTWH could be effectively used as an alternative to the non-biodegradable ion exchange resin for removing some heavy metal ions from electroplating wastewaters.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา INTER - DEPARTMENT

สาขาวิชา ENVIRONMENTAL SCIENCE

ปีการศึกษา 1996

ลายมือชื่อนิสิต พย น:สินธุ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา พล. 10

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม พย / พยชจ.เจ.น

Acknowledgement

I wish to express the deepest appreciation to my advisor, Assistant Professor Dr. Somchai Pengprecha, and my co-advisor, Assistant Dr. Professor Petchporn Chawakitchareon for their encouragement, advice, guidance and valuable suggestions.

The author would like to express his sincere thanks to Associate Dr. Professor Palarp Sinhaseni Tantiyasawasdikul for giving an opportunity and valuable suggestions.

Special thanks to committee, Assistant Professor Dr. Kumthorn Thirakhupt and Dr. Art-ong pradatsundarasar and Assistant Professor Dr. Preecha Lertpratchya for their suggestions and valuable advice.

My sincere thanks are due to some staff at Scientific and Technological Research Equipment Center for their helping.

I wish to thank the Graduate School, Chulalongkorn University, Environment Research Institute, Chulalongkorn University and Thai ASAHI chemicals company for financial support.

The author would like to express special thanks to Ms. Karen Brown at center for aquatic plant, University of florida for their providing and supporting informative data and strong encouragement.

Finally, I am deeply grateful to my parents and my family for their encouragement and giving the best opportunity to my life.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
THAI ABSTRACT.....	I
ENGLISH ABSTRACT.....	II
ACKNOWLEDGEMENT.....	III
CONTENTS.....	IV
LIST OF TABLES.....	V
LIST OF FIGURES.....	VII
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II LITERATURE REVIEW.....	5
CHAPTER III MATERIALS AND METHODS.....	29
CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION.....	35
CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	62
REFERENCES.....	67
BIBLIOGRAPHIES.....	72
APPENDIX A.....	74
APPENDIX B.....	78
APPENDIX C.....	82
APPENDIX D.....	120
APPENDIX E.....	128
APPENDIX F.....	133
APPENDIX G.....	135
BIOGRAPHY.....	138

LIST OF TABLES

	PAGE
Table 2.1	Serva-Cellulose ion exchangers (CE = cation exchanger, AE = anion exchanger).....9
Table 2.2	Proximate composition of water hyacinth tissues.....13
Table 2.3	Acceptable concentrations of toxicants for marine and estuarine waters.....16
Table 4.1	Concentration (mg/kg) of some heavy metal ions in original water hyacinth (<i>Eichhornia crassipes</i>).....36
Table 4.2	Main IR bands of various water hyacinth substrates.....42
Table 4.3	Total capacity of untreated W.H. and 5 % FTWH.....43
Table 4.4	Table 4.4 : Total capacities of various substrates.....44
Table 4.5	Ion exchange capacities of various substrates45
Table 5.1	Summary of costs between 5 % FTWH and synthetic resin.....64
Table 5.2	Comparison of advantages and disadvantages between 5 % FTWH and synthetic resin.....64
Table A-1	Dry moisture content (%) for various treatment of water hyacinth.....75
Table A-2	Degree of swelling for various treatment of water hyacinth (Solvent : H ₂ O).....76
Table A-3	Degree of swelling for various treatment of water hyacinth (Solvent : 10 % NaCl).....77
Table B-1	Effect of contact time on adsorption of heavy metal ions by 0.4 N. H ₂ SO ₄ treated water hyacinth.....79
Table B-2	Various CH ₂ O treated water hyacinth on synthetic solutions = 25 ppm.....80
Table B-3	Various CH ₂ O treated water hyacinth on synthetic solutions = 50 ppm.....80

LIST OF TABLES (CONT.)

		PAGE
Table B-4	Various CH ₂ O treated water hyacinth on synthetic solutions = 75 ppm.....	81
Table B-5	Various CH ₂ O treated water hyacinth on synthetic solutions = 100 ppm.....	81
Table C-1-12	Column experiments of synthetic solutions.....	81
Table C-13	Effect of acid treatment for 5 times regeneration.....	117
Table C-14	Column experiments of Zn-electroplating wastewater.....	118
Table D-1	Analysis of varian-one way classification for water hyacinth treatment with acidic formaldehyde solution.....	121
Table D-2a	Effect of synthetic concentrations and percent of formaldehyde used by 2-way ANOVA for Cu ²⁺ ions.....	122
Table D-2b	Effect of synthetic concentrations and percent of formaldehyde used by 2-way ANOVA for Ni ²⁺ ions.....	123
Table D-2c	Effect of synthetic concentrations and percent of formaldehyde used by 2-way ANOVA for Zn ²⁺ ions.....	124
Table D-3a	Correlation coefficient analysis by Pearson product-moment method for Cu ²⁺ removal.....	125
Table D-3b	Correlation coefficient analysis by Pearson product-moment method for Ni ²⁺ removal.....	126
Table D-3c	Correlation coefficient analysis by Pearson product-moment method for Zn ²⁺ removal.....	127

LIST OF FIGURES

		PAGE
Figure 2.1	Cell wall model showing the way in which lignin phenolics fill in the spaces between the cellulose microfibrils.....	6
Figure 2.2	Chemical structure of cellulose.....	7
Figure 2.3	Cellulose sheet trapping foreign molecules.....	7
Figure 2.4	Cross-link reaction between cellulose and formaldehyde.....	8
Figure 2.5	Chemical structure of lignin constituent.....	9
Figure 2.6	Water hyacinth (Eichhornia Crassipes).....	12
Figure 4.1	Effect of contact time for the sorption of various metal ions by pretreated water hyacinth at pH 5.....	37
Figure 4.2a-c	Sorption isotherm of copper, nickel and zinc ions on 5 % FTWH..	38
Figure 4.3a-c	Removal of Cu (II) ions, Ni(II) ions and Zn (II) ions by various treated formaldehyde.....	39
Figure 4.4a	SEM photograph of unmodified water hyacinth.....	41
Figure 4.4b	SEM photograph of 5 % FTWH.....	42
Figure 4.5a-1	Heavy metal ions removal for various synthetic solutions.....	47
Figure 4.6a-1	Regeneration for various synthetic solutions.....	53
Figure 4.7	Effect of acid treatment for 5 times regeneration.....	59
Figure 4.8a	Heavy metal removal of 48.88 ppm of Zn ²⁺ ions from electroplating wastewater.....	60
Figure 4.8b	Regeneration for 48.88 ppm of Zn ²⁺ ions from electroplating wastewater.....	61
Figure E-1	Infrared spectra of unmodified water hyacinth.....	129
Figure E-2	Infrared spectra of 0.2 N H ₂ SO ₄ treated water hyacinth sample..	129
Figure E-3	Infrared spectra of 2 % formaldehyde treated water hyacinth sample.....	130
Figure E-4	Infrared spectra of 5 % formaldehyde treated water hyacinth sample.....	130

LIST OF FIGURES (CONT.)

		PAGE
Figure E-5	Infrared spectra of 10 % formaldehyde treated water hyacinth sample.....	131
Figure E-6	Infrared spectra of 20 % formaldehyde treated water hyacinth sample.....	131
Figure E-7	Infrared spectra of 30 % formaldehyde treated water hyacinth sample.....	132
Figure E-8	Infrared spectra of 37 % formaldehyde treated water hyacinth sample.....	132



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย