การขจัดอาร์เซไนต์ อาร์เซเนต และไดเมทิลอาร์เซนิกแอซิดในน้ำเสียด้วยกากตะกอนจากการผลิตน้ำประปา

นางสาวไพรัตน์ ศรีชัยนาท

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5372522823

REMOVAL OF ARSENITE, ARSENATE AND DIMETHYLARSENIC ACID FROM WASTEWATER BY SLUDGE FROM TAP WATER PRODUCTION

Miss Pairat Srechainate

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	REMOVAL OF ARSENITE, ARSENATE AND DIMETHYLARSENIC ACID FROM WASTEWATER BY SLUDGE FROM TAP WATER PRODUCTION
By	Miss Pairat Srechainate
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.

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

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.)

.....Examiner
(Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.)

.....Examiner
(Nipaka Sukpirom, Ph.D.)

.....External Examiner
(Assistant Professor Anawat Pinisakul, Ph.D.)

ไพรัตน์ ศรีชัยนาท : การขจัดอาร์เซไนต์ อาร์เซเนต และไดเมทิลอาร์เซนิกแอซิดในน้ำเสียด้วยกากตะกอนจากการผลิตน้ำประปา. (REMOVAL OF ARSENITE, ARSENATE AND DIMETHYLARSENIC ACID FROM WASTEWATER BY SLUDGE FROM TAP WATER PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม, 72 หน้า.

กากตะกอนจากการประปานครหลวง (บางเขน, ประเทศไทย) ถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับทางเลือกราคาประหยัดสำหรับการกำจัดอาร์เซไนต์ As(III), อาร์เซเนต As(V) และไดเมทิลอาร์เซนิกแอซิด (DMA) ในน้ำปนเปื้อนอาร์เซนิก ใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (XRF) และอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมาออฟติคัลสเปกโทรเมตรี (ICP-OES) ในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในกากตะกอน ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES บ่งชี้ว่ากากตะกอนนั้นมีปริมาณอะลูมิเนียมและเหล็กสูงมากที่ 113.8 และ 43.7 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ และผลของเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแสดงโครงสร้างสารประกอบของอะลูมิเนียมและเหล็กในกากตะกอนน่าจะเป็นโครงสร้างอสัณฐาน และค่าพีเอชของสารละลายที่ทำให้ผลรวมของประจุบนผิวของกากตะกอนมีค่าเป็นศูนย์ (pHpzc) คือค่าพีเอชที่ 6.7 จากการศึกษาการดูดซับในระบบแบชท์ พบว่าค่าพีเอชที่เหมาะสมในการดูดซับ As(III), As(V) และ DMA คือ 2 และระยะเวลาของการดูดซับที่เข้าสู่สมดุลคือ 12 ชั่วโมง สำหรับการศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ พบว่าพฤติกรรมการดูดซับ As(III), As(V) และ DMA เป็นไปตามความสัมพันธ์แบบการดูดซับแบบอันดับสองเทียม ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับด้วย พบว่าการดูดซับ As(V) เป็นไปตามความสัมพันธ์ของแบบจำลองของแลงเมียร์ ขณะที่การดูดซับ As(III) และ DMA เป็นไปตามความสัมพันธ์แบบจำลองของแลงเมียร์และฟรุนดิช โดยความจุในการดูดซับสูงสุดที่คำนวณได้จากการทดลองของ As(III), As(V) และ DMA เท่ากับ 8.76, 1.89 and 1.78 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ จากนั้นศึกษาผลของตัวรบกวนฟอสเฟตและซัลเฟต พบว่าฟอสเฟตส่งผลรบกวนต่อการดูดซับอาร์เซนิก แต่ซัลเฟตไม่ส่งผลรบกวน เมื่อศึกษาการดูดซับอาร์เซนิกในระบบคอลัมน์ แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของการดูดซับ As(III) และ DMA ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารละลาย ขณะที่ประสิทธิภาพของการดูดซับ As(V) ไม่เปลี่ยนแปลงที่อัตราการไหลของสารละลายระหว่าง 0.5 ถึง 4.0 มิลลิลิตรต่อนาที นอกจากนี้นำกากตะกอนมาใช้ในการกำจัดอาร์เซนิกทั้งหมดในน้ำตัวอย่างจริงที่มีความเข้มข้นของอาร์เซนิกประมาณ 74 ถึง 77 มิลลิกรัมต่อกรัม และใช้กำจัด As(V) ในน้ำตัวอย่างที่มาจากสระน้ำจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มีการเติมอาร์เซนิก ผลการทดลองทั้งหมดแสดงให้เห็นว่ากากตะกอนจากการประปานครหลวงบางเขนมีประสิทธิภาพที่ดีในการใช้เป็นตัวดูดซับ As(V) ในน้ำ

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต ไพรัตน์ ศรีชัยนาท

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2556

5372522823 : MAJOR CHEMISTRY
KEYWORDS: ARSENIC / ADSORPTION / WATER TREATMENT SLUDGE

PAIRAT SRECHAINATE: REMOVAL OF ARSENITE, ARSENATE AND DIMETHYLARSENIC ACID FROM WASTEWATER BY SLUDGE FROM TAP WATER PRODUCTION. ADVISOR: ASST. PROF. APICHAT IMYIM, Ph.D., 72 pp.

Sludge of tap water production from the Metropolitan Waterworks Authority (Bangkhen, Thailand) was utilized as alternative low-cost adsorbent for the removal of arsenite (As(III)), arsenate (As(V)) and dimethylarsenic acid (DMA) from contaminated water. The elemental analysis of the sludge was done using X-ray fluorescence (XRF) technique and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The result of ICP-OES indicated that the sludge have high contents of aluminium and iron at 113.8 and 43.7 mg/g, respectively. The XRD result illustrated that the structure of aluminium and iron compounds in the sludge might be amorphous, while the pH of point zero charge of the sludge was 6.7. In the batch study, the optimal pH of As(III), As(V) and DMA solution was 2 and the equilibrium contact time was 12 hours. For the kinetics study, the adsorption behaviours of As(III), As(V) and DMA showed a good compliance with the pseudo-second order kinetics model. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were also studied, it was found that the adsorption of As(V) fitted to the Langmuir isotherm, while those of As(III) and DMA preferably obeyed both isotherms. The maximum adsorption amounts calculated from experiments of As(V), As(III) and DMA in the batch system were 8.76, 1.89 and 1.78 mg/g, respectively. After that, the effects of phosphate and sulphate anions were evaluated. It was found that phosphate significantly affected the adsorptive ability for arsenic, but sulphate did not interfere in adsorption. In case of the column study, the percent removal of As(III) and DMA decreased with increasing the flow rate of solution, whereas the flow rates of 0.5-4.0 mL/min did not affect the adsorption efficiency of As(V). Furthermore, the sludge was applied to remove total arsenic in contaminated water containing arsenic of around 74-77 mg/L and used for the removal of arsenic from a surface water sample collected from the Chulalongkorn University pond and spiked with As(V). All results showed that the sludge has a good potential to be used as adsorbent for removal As(V) from water.

Department: Chemistry Student's Signature ไพรัชถ์ ศรีชัยนาค

Field of Study: Chemistry Advisor's Signature

Academic Year: 2013

ACKNOWLEDGEMENTS

For the success of this thesis, I wish to express the highest appreciation and paramount thanks to my advisor, Assistant Professor Dr. Apichat Imyim for his extreme kindness, valuable guidance, understanding and forgiveness for my mistake. In addition, I am also grateful to Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk, Assistant Professor Dr. Narong Praphairaksit, Dr. Nipaka Sukpirom and Assistant Professor Dr. Anawat Pinisakul, for their valuable suggestions and comments as committee members and thesis examiners.

This thesis cannot be completed without kindness and help from many people. Firstly, I would like to thank Assistant Professor Dr. Fuanfa Unob for her suggestion and helps. Next, I would like to thank all people in the Environmental Analysis Research Unit for the friendship and good supports. Furthermore, I would like to thank Miss Warangkana kaodee, Miss Pimpimon anekthirakun and Miss Amornrat saithongdee for their support.

Finally, I am grateful to my family for the education, understanding, love, care, support, and especially for the encouragement they provide me throughout my study.

CONTENTS

Page

THAI ABSTRACT iv

ENGLISH ABSTRACT v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES xi

LIST OF FIGURES xii

CHAPTER I INTRODUCTION 4

1.1 Statement of problem 4

1.2 Objective and scope of the research 5

1.3 Benefits of this research 5

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW 6

2.1 Arsenic 6

2.1.1 Arsenic element 6

2.1.2 Arsenic compounds 6

2.2 Method of removal of arsenic from wastewater 9

2.2.1 Oxidation 9

2.2.2 Coagulation, precipitation and filtration 10

2.2.3 Ion-exchange 10

2.2.4 Reverse osmosis 11

2.2.5 Biological process 11

2.2.6 Adsorption 11

2.3 Adsorption process 12

2.3.1 Adsorption mechanism 12

2.3.2 Physical adsorption or physisorption 13

2.3.3 Chemical adsorption or chemisorption 13

2.4 Adsorption equilibrium and adsorption isotherm 13

2.4.1 Langmuir isotherm 14

Page

2.4.2 Freundlich isotherm....15
2.4.3 BET Adsorption Isotherm....16
2.5 Adsorption kinetics....17
2.5.1 Pseudo-first order kinetics....17
2.5.2 Pseudo-second order kinetics....17
2.6 Tap water production....19
2.7 Sludge from tap water production (STWP)....20
2.7.1 Sludge treatment....22
2.8 Management of sludge wastes containing arsenic....22
2.8.1 Landfill....22
2.8.2 Incineration....23
2.8.3 Stabilization/solidification (S/S)....23
2.9 Metropolitan waterworks authority, Thailand....23
2.10 Literature review....24
2.10.1Arsenic removal from water by low-cost adsorbent....25
2.10.2Heavy metal and other compound removal from water by sludge....27
CHAPTER III EXPERIMENTAL....30
3.1 Analytical instruments....30
3.2 Chemicals....31
3.3 Preparation of adsorbent....32
3.4 Characterization of sludge....32
3.4.1 Elemental content using ICP-OES....32
3.4.2 Measurement of point of zero charge....33
3.5 Batch study....33
3.5.1 Effect of solution pH....33
3.5.2 Adsorption kinetics....33
3.5.3 Adsorption isotherms....34

Page

3.5.4 Effect of competing ions....34
3.6 Column study....35
3.6.1 Effect of flow rate....35
3.6.2 Effect of adsorbent layer height....35
3.6.3 Breakthrough curve....36
3.7 Application in real contaminated water samples....36
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION....37
4.1 Characterization of adsorbent....37
4.1.1 Surface analysis....38
4.1.2 Elemental analysis (EA)....38
4.1.3 X-ray fluorescence spectrometer....39
4.1.4 Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry....39
4.1.5 X-ray diffractometry (XRD)....40
4.1.6 Point of zero charge....41
4.2 Adsorption study by batch method....42
4.2.1 Effect of pH of arsenic solution....42
4.2.2 Effect of contact time....44
4.2.3 Adsorption kinetics....45
4.2.4 Effect of initial arsenic concentration and adsorption isotherms....49
4.2.5 Effect of competing ions....54
4.3 Adsorption study by column system....55
4.3.1 Effect of flow rate....56
4.3.2 Effect of adsorbent layer height....58
4.3.3 Breakthrough curve....60
4.4 Application in real contaminated water samples....61
4.4.1 Arsenic removal from contaminated water samples....61
4.4.2 Arsenic removal from surface water sample....62

Page

CHAPTER V CONCLUSION 64

REFERENCES.....67

VITA 68

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Arsenic compounds in the environment	7
3.1	List of instruments	30
3.2	Operational parameters for ICP-OES	31
3.3	List of chemicals	31
3.4	The techniques for characterization of sludge adsorbent	32
4.1	The result of surface analysis of the sludge	38
4.2	Amount of carbon, hydrogen and nitrogen in the sludge	38
4.3	X-ray fluorescence spectrometric result	39
4.4	The elemental analysis result by ICP-OES	40
4.5	Pseudo-first order kinetics constant for adsorption of arsenic on sludge sorbent	47
4.6	Pseudo-second order kinetics constant for adsorption of arsenic on sludge sorbent	47
4.7	Parameters of the Langmuir isotherm for adsorption of arsenic	52
4.8	Parameters of the Freundlich isotherm for adsorption of arsenic	52
4.9	Adsorption amounts of some adsorbent for As(V) adsorption	54
4.10	Effect of flow rate of As(V) adsorption on sludge sorbent	56
4.11	Effect of flow rate of As(III) adsorption on sludge sorbent	57
4.12	Effect of flow rate of DMA adsorption on sludge sorbent	57
4.13	Effect of column height of As(V) adsorption on sludge sorbent	59
4.14	Effect of column height of As(III) adsorption on sludge sorbent	59
4.15	Effect of column height of DMA adsorption on sludge sorbent	59
4.16	The result of arsenic removal in wastewater using batch system	62
4.17	The result of arsenic removal in wastewater using column system	62
4.18	The result of arsenic removal from natural water sample using batch and column systems	63

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Arsenic compounds in water	7
2.2	Arsenic forms of arsenate, arsenite, methylarsenic acid and dimethylarsenic acid at different pH of solution.	8
2.3	The phenomenon of adsorption in a monolayer of surface adsorbent.	14
2.4	The phenomenon of adsorption in multilayer of surface adsorbent	15
2.5	The linear plot of Brunauer-Emmett-Teller (BET)	17
2.6	(a) pseudo-first order and (b) pseudo-second order kinetics	18
2.7	The picture showed the tap water treatment process	20
2.8	Mechanism of arsenate ligand exchange on the surface of metal oxohydroxides	21
3.1	Photograph of the homemade cylinder column.	35
4.1	The sludge from the Metropolitan Waterworks Authority.	37
4.2	XRD diffractogram of the sludge	40
4.3	Mass titration curve for the determination of pH_{pzc} of the sludge.	41
4.4	Effect of pH on As(III), As(V) and DMA adsorption.	43
4.5	Effect of contact time on As(III), As(V) and DMA adsorption.	45
4.6	Pseudo-first order kinetics plots of arsenic adsorption	48
4.7	Psedo-second order kinetics plots of arsenic adsorption	48
4.8	The relation between arsenic concentration at equilibrium and adsorption amount of arsenic	51
4.9	Langmuir isotherm plots of of arsenic adsorption.	53
4.10	Freundlich isotherm plots of of arsenic adsorption	53
4.11	Effect of competing ions with various mole ratios of arsenic	55
4.12	Photograph of column system for arsenic removal.	56
4.13	Relation between flow rate and the percent removal of arsenic.	57
4.14	The relation between the adsorbent layer height and the percent removal of arsenic	60
4.15	Breakthrough curves of arsenic adsorption on column system.	61

LIST OF ABBREVIATION

%	Percent
°C	Degree celsius
µM	Microns
g	Gram
mg	Milligrams
M	Molar
mg/L	Milligram per litre
mg/g	Milligram per gram
L/mg	Litre per milligram
min	Minutes
L/min	Litre per minutes
mL	Milliliters
mmol	Millimole
nm	Nanometers
m^2/g	Square meter per gram
cm	Centimeters
cm^2/g	Square centimeter per gram
w/w	Weigh by weigh