## การลดโอกาสการก่อตัวของสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำที่นำกลับมาใช้ใหม่จากน้ำทิ้งในการนิคมอุตสาหกรรม



นายจรงค์พันธ์ รุ่สิกะวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม สหสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2545 ISBN 974-17-2630-9 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# REDUCTION OF TRIHALOMETHANES FORMATION POTENTIAL IN RECLAIMED WATER FROM TREATED INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER

Mr. Charongpun Musikavong

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 974-17-2630-9

Copyright of Chulalongkorn University

REDUCTION OF TRIHALOMETHANES FORMATION POTENTIAL Thesis Title IN RECLAIMED WATER FROM TREATED INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER By Mr.Charongpun Musikavong Field of Study Environmental Management Thesis Advisor Assistant Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng. Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree Suchodo Quavandours Dean of Graduate School (Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.) THESIS COMMITTEE (Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.) .....Thesis Advisor (Assistant Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.)

(Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.)

Prosent Parament Member

(Assistant Professor Prasert Pavasant, Ph.D.)

จรงค์พันธ์ มุสิกะวงศ์: การลดโอกาสการก่อตัวของสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำที่นำกลับมาใช้ ใหม่จากน้ำทิ้งในการนิคมอุตสาหกรรม (REDUCTION OF TRIHALOMETHANES FORMATION POTENTIAL IN RECLAIMED WATER FROM TREATED INDUSTRIAL ESTATE WASTEWATER) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.คร.สุรพงษ์ วัฒนะจีระ, 112 หน้า. ISBN 974-17-2630-9

การลดโอกาสการก่อตัวของสารโตรฮาโลมีเทนในน้ำที่นำกลับมาใช้ใหม่จากน้ำทิ้งการ เป็นการศึกษาโดยใช้น้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดแล้วจากการนิคมอุตสาหกรรม นิคมอตสาหกรรม ภาคเหนือมาทำการทคลองโคแอกกูเลชั่นในห้องปฏิบัติการ ด้วยการใช้ปริมาณสารส้มและเฟอร์ริค คลอไรค์ระหว่าง 0 ถึง 80 มก/ล. ภายใต้สภาวะการควบคุมค่าความเป็นกรคเป็นค่าง (pH) ระหว่าง 5 ถึง 6.5 และไม่ควบคุมค่า pH จากผลการศึกษาพบว่า ภายใต้สภาวะที่ไม่ควบคุมค่า pH ปริมาณ สารส้มและเฟอร์ริคคลอไรค์ ประมาณ 10 มก./ล. สามารถลดความขุ่นได้เหลือประมาณ 3 NTU ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีตัวแทนสารคินทรีย์ธรรมชาติกับการก่อตัวของสารโตรศาโลมีเทน (THMFP) พบว่า TOC เป็นคัชนีตัวแทนสารอินทรีย์ธรรมชาติที่มีความสัมพันธ์กับ THMFP ได้ดี ที่สุด โดยมีค่า Pearson Correlation factor เท่า กับ 0.931 ( $R^2 = 0.866$ ) และสมการที่สามารถใช้แสดง ความสัมพันธ์คังกล่าวได้คือ THMFP = 238.552 + 33.886 (TOC) สำหรับปริมาณสารส้มและเฟอร์ ริคคลอไรค์ที่ 40 มก./ล. พบว่าสามารถลด TOC จากค่าเฉลี่ย 6.12 มก./ล. ได้เหลือประมาณ 4.0 มก./ล ที่ค่า pH ระหว่าง 5.5 ถึง 6.5 นอกจากนี้พบว่า Chloroform เป็นสารประกอบ THMFP ที่มี ปริมาณมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ dichlorobromoform, dibromochloroform และ bromoform คือ ประมาณ 65% ของ THMFP ทั้งหมดจากน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดแล้วจากการนิคมอุตสาหกรรม และ ประมาณ 60 % ของ THMFP ทั้งหมด ในน้ำที่นำกลับมาใช้ใหม่ภายหลังการทำโคแอกกูเลชั่นแล้ว ส่วนการทำโคแอกกูเลชั่นพบว่าสามารถลดค่า THMFP ลงได้ประมาณ 25.25% และ 27.71% ด้วย การใช้ปริมาณสารส้มและเฟอร์ริคคลอไรค์เท่ากับ 50 มก./ล. ที่ค่า pH เท่ากับ 5.5 และ 5 ตามลำคับ

สหสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวคล้อม สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวคล้อม ปีการศึกษา 2545 ลายมือชื่อนิสิต การณ์ นั้น นั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น การนั้น

## 4489403520: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: TRIHALOMETHAME FORMATION POTENTIAL (THMFP) / COAGULATION / ALUM / FERRIC CHLORIDE /

CHARONGPUN MUSIKAVONG: REDUCTION OF TRIHALOMETHANES
FORMATION POTENTIAL IN RECLAIMED WATER FROM TREATED INDUSTRIAL
ESTATE WASTEWATER. THESIS ADVISOR: ASSIST. PROF. SURAPHONG
WATTANACHIRA, D.Eng., 112 pp. ISBN 974-17-2630-9

This research was performed by using raw water from treated industrial estate wastewater of the Northern Region Industrial Estate, Thailand. Coagulation in jar-test experiments were carried out under the variations of alum and ferric chloride dosages ranged from 10 to 80 mg/L at the conditions of uncontrolled and controlled pH between 5 and 6.5. Trihalomethane formation potential (THMFP) and other natural organic matter (NOM) surrogates were determined so as to study its correlation and its reduction. The obtained results appeared that turbidity could be effectively removed to the level of as low as about 3 NTU by coagulation at the alum and ferric chloride dosages of approximately 10 mg/L without controlled pH. TOC and THMFP showed the best correlation comparing to those of between other surrogates and THMFP. The correlation between TOC and THMFP were established with a Pearson Correlation factor of 0.931 ( $R^2 = 0.866$ ). The equation could be used to express such correlation was THMFP = 238.552 + 33.886 (TOC). Regarding TOC reduction by alum and ferric chloride coagulation, it was found that at controlled pH between 5.5 and 6.5 TOC were gradually reduced from the average value of about 6.12 mg/L to the level of about 4.0 mg/L by alum and ferric chloride dosages of approximately 40 mg/L. Chloroform of approximately 65 and 60 percent of total THMFP were found as the predominant THMFP species in treated industrial estate wastewater and in reclaimed water, respectively in comparison with dichlorobromoform, dibromochloroform and bromoform species. With reference to percent removal of total THMFP by coagulation, the percent removal of 25.53 and 27.71 by using alum and ferric chloride dosages of about 80 mg/L at pH 5.5 and 5 were obtained, respectively.

Inter-department Environmental Management
Field of study Environmental Management
Academic year 2002

Student's signature. Chan happy.

Advisor's signature. Sunghus -

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The author is deeply indebted to his guide, Assistant Professor Dr. Suraphong Wattanachira, thesis advisor, for his valuable guidance, inspiration, utmost help, encouragement and advice through out the research. Special respect and thanks are also extended to Associate Professor Dr. Taha F. Marhaba, for his valuable suggestions and guidance as co-advisor.

The author wishes to express his gratitude to Assistant Professor Dr. Sutha Khaodhiar, Assistant Professor Dr. Chavalit Ratanatamskul and Assistant Professor Dr. Prasert Pavasant for their valuable advice.

The author is thankful to the Inter-department of Environmental Management Graduate School for financial support.

The author wishes to thank all staff and friends at the Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, and Chaingmai University for kind support during his experiment.

Finally, the author wishes to express his deep sense of appreciation to his family and friend, Jongkol Iammi, for their strong encouragement and inspiration given him.

#### **CONTENTS**

	Pages
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	
ABBREVIATIONS	
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Motivations	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scopes of this Work	2
1.4 Advantages of this work	
CHAPTER 2 Backgrounds and Literature Review	3
2.1 Background and regulatory history of trihalomethanes	3
2.2 Chemistry of trihalomethanes	4
2.2.1 Chloroform	5
2.2.2 Bromodichloromethane	6
2.2.3 Dibromochloromethane	6
2.2.4 Bromoform	7
2.2.5 Possible Reaction Pathway in Water Treatmen	t8
2.3 Trihalomethanes formation potentials (THMFP)	10
2.3.1 Definition of terms	10
2.4 Factors influencing THMs formation	13
2.4.1 Contact time	13
2.4.2 Chlorine or disinfectant dosage	13
2.4.3 Turbidity	13
2.4.4 Water temperature	14
2.4.5 pH	14

## **CONTENTS (Cont.)**

362
.14
15
.15
.18
.21
.21
22
27
29
.29
.31
.32
.35
38
42
42
45
.50
n
60
61
62
64
68
69
70
75

## **CONTENTS (Cont.)**

	<b>Pages</b>
APPENDIX A Calibration data and curve	76
APPENDIX B Experimental data	86
APPENDIX C Profiles of UV-254, DOC and SUVA with v	arious
dosages of alum and ferric chloride at differ	rent
controlled pH	97
APPENDIX D Statistics analysis	103
BIOGRAPHY	112

#### LIST OF TABLES

Table	P	ages
2.1	Chlorinated DBPs	4
2.2	Natural organic matter fraction and chemical group	17
2.3	Surrogate measurements of water quality for potable	
	water treatment	18
2.4	Percentage of TOC removal requirements for enhanced	
	coagulation and softening	19
3.1	The experimental jar-test condition	32
3.2	Water sample and analytical parameter	33
3.3	Temperature programs for analyzing THMs	36
3.4	Analytical method and instrument	37
4.1	Characteristics of treated industrial estate wastewater	41
4.2	Regression and correlation coefficients for bulk NOM	
	parameters	58
4.3	THMFP species and percent reduction of THMFP species in raw	1
	water and in coagulated water with various alum dosages at opti-	mal
	controlled pH of 5.5	63
4.4	THMFP species and percent reduction of THMFP species of rav	V
	water and in coagulated water with various ferric chloride dosag	es
	at ontimal controlled nH of 5	66

#### LIST OF FIGURES

Figure	Pages
2.1	Haloform reaction pathway8
2.2	Basic steps of reaction of chloroform that may be produced
	during water treatment9
2.3	Definitions used in the formation potential test of a sample
	without free chlorine at the time of sampling11
2.4	Definitions used in the formation potential test of a sample with
	free chlorine at the time of sampling11
2.5	Model humic compound16
2.6	Range of TOC reported for a variety of natural waters20
2.7	The pC-pH diagram for aluminum hydroxide26
2.8	The pC-pH diagram for ferric hydroxide27
3.1	Final polishing pond of the central wastewater treatment plant
	of the Northern Region Industrial Estate29
3.2	Wastewater treatment diagram of the central wastewater treatment
	plant of the Northern Region Industrial Estate30
3.3	The experimental jar-test apparatus used in this study31
3.4	Water sample and analytical parameter in this study34
4.1	Weekly variation of pH and turbidity of treated industrial estate
	wastewater over the period of study
4.2	Weekly variation of temperature and alkalinity of treated industrial
	estate wastewater over the period of study
4.3	Weekly Variation of UV-254, SUVA, TOC and DOC of treated
	industrial estate wastewater over the period of study40
4.4	Weekly Variation of THMFP of treated industrial estate wastewater
	over the period of study40
4.5	Residual turbidity and percent removal of turbidity in
	supernatant as a function of alum and ferric chloride dosages at
	uncontrolled pH42

# LIST OF FIGURES (Cont.)

Fi	gure	Pa	ges
	4.6	Residual turbidity and percent removal of turbidity in filtered	
		supernatant as a function of alum and ferric chloride dosages at	
		uncontrolled pH	43
	4.7	Alkalinity and pH in filtered supernatant as a function of alum and	
		ferric chloride dosages at uncontrolled pH	44
	4.8	Residual turbidity and percent removal of turbidity in supernatant	
		as a function of alum dosage at different controlled pH	45
	4.9	Residual turbidity and percent removal of turbidity in filtered	
		supernatant removal as a function of alum dosage at different	
		controlled pH	46
	4.10	Alkalinity and pH of filtered supernatant as a function of alum dosa	ige
		at different controlled pH	46
	4.11	Residual turbidity and percent removal of turbidity in supernatant a	is a
		function of ferric chloride dosage at different controlled pH	48
	4.12	Residual turbidity and percent removal of turbidity of filtered	
		supernatant as a function of ferric chloride dosage at different	
		controlled pH	48
	4.13	Alkalinity and pH of filtered supernatant as a function of ferric	
	y.	chloride dosage at different controlled pH	49
	4.14	Correlation between THMFP and UV-254	51
	4.15	Correlation between THMFP and TOC	51
	4.16	Correlation between THMFP and DOC	52
	4.17	Correlation between THMFP and SUVA	52
	4.18	Correlation between TOC and UV-254	53
	4.19	Correlation between DOC and UV-254	53
	4.20	Correlation between SUVA and UV-254	54
	4.21	Correlation between DOC and TOC	54
	4.22	Correlation between SUVA and TOC	55
	4.23	Correlation between SUVA and DOC	55

## LIST OF FIGURES (Cont.)

Figur	re Pages
4.24	TOC and percentage of TOC removal as a function of alum dosage
	at uncontrolled and different controlled pH60
4.25	TOC of and percentage of TOC removal as a function of ferric
	chloride dosage at uncontrolled and different controlled pH6
4.32	THMFP species in raw water and in coagulated water with various
	alum dosages at optimal pH of 5.5
4.33	THMFP species in raw water and in coagulated water with
	various ferric chloride dosages at optimal pH of 565

#### ABBREVATIONS AND SYMBOLS

abs. Absorbance

Al Aluminium

Al(OH)<sub>3</sub> Aluminium hydroxide

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aluminium Oxide

Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aluminium Sulfate

AlCl<sub>3</sub> Aluminium Chloride

amu apparent molecular unit

AMW Apparent Molecular Weight

AWWA American Water Works Association

°C Degree Celsius

CaCO<sub>3</sub> Calcium Carbonate

CH<sub>4</sub> Methane

CHBr<sub>3</sub> Bromoform

CHCl<sub>2</sub>Br Bromodichloromethane

CHCl<sub>3</sub> Chloroform

CHClBr<sub>2</sub> Dibromochloromethane

Cl Chlorine

cm Centimeter

D/DBPs Disinfection /Disinfection by-Products

DBPFP Disinfection by Product Formation Potential

DBPs Disinfection by-Products

DOC Dissolved Organic Carbon

DOM Dissolved Organic Matter

DPD N, N-diethyl-p-phenylenediamine

ECD Electron Capture Detector

EDTA disodiumethylenediamine tetraacetate dehydrate

FAS Ferrous Ammonium Sulfate

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Ferrous Sulfate Fecl<sub>3</sub> Ferric Chloride

3

g/cm<sup>3</sup> Gram/Cubic Centimeter

g/L Gram/Liter

g/mol Gram/Molar

GC Gas Chromatograph

h Hour

HAAs Haloacetic acid
HANs Haloacetonitrile

I Iodine

KHP Potassium Hydrogen Phthalate

KI Potassium Iodine

L/mg-m Liter/milligram-meter

m Meter
M Molar

MCL Maximum Contaminant Level

MCLG Maximum Contaminant Level Goal

μg/L Microgram/liter

μm Micrometer

mg/L Milligram/Liter

MW Molecular Weight

nm Nanometer

NOM Natural Organic Matter

NTU Nepheo Turbidity Unit

POC Particle Organic Carbon

ppm. Part per Million
SS Suspended Solid

SUVA Specific Ultraviolet Absorption

THMFP Trihalomethane Formation Potential

THMs Trihalomethanes

TOC Total Organic Carbon

TTHM Total Trihalomethanes

USEPA United States Environmental Protection Agency

UV Ultraviolet

UV254 Ultraviolet absorbtion at wave length 254 nanometer

UVA Ultraviolet Absorption