การเปรียบเทียบการกำจัดฮาโลอะซิติกแอซิคโดยวิธีใบโอโลจิคอล แอคติเวทเตดคาร์บอนและนาโนฟิลเตรชั่น



นางสาวชลาทิพย์ รัตสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรคุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวคล้อม (สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 ISBN 974-53-1318-1 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

COMPARISON OF HALOACETIC ACID REMOVAL BETWEEN BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON AND NANOFILTRATION

Miss Chalatip Ratasuk

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Management (Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1318-1

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	Comparison of Haloacetic Acid Removal between	
	Biological Activated Carbon and Nanofiltration	
Ву	Miss Chalatip Ratasuk	
Filed of study	Environmental Management	
Thesis Advisor	Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.	
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Eakalak Khan, Ph.D.	
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Charnwit Kositanont, Ph.D.	
Accepted by	the Graduate School. Chulalongkorn University in Partial	
Fulfillment of the Re	quirements for the Doctor's Degree	
	Dean of the Graduate School	
(Assis	stant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)	
THESIS COMMITT	EE	
	Onal Tagy Chairman	
	tra Tongcumpou, Ph.D.) Chwald Rttll Thesis Advisor	
(Assis	stant Professor Chavalit Ratanatamskul, Ph.D.)	
2	Thesis Co-advisor	
(Assis	stant Professor Eakalak Khan, Ph.D.)	
	C. lesitanont Thesis Co-advisor	
	stant Professor Charnwit Kositanont, Ph.D.)	
	Member Member	
(Mana	askorn Rachakornkij, Ph.D.)	
	Pollit Songward Member	
(Assis	stant Professor Polkit Sangvanich, Ph.D.)	
•••••	Wichen J. Member	
(Wich	iien Jungrungruang)	

iv

ชลาทิพย์ รัตสุข: การเปรียบเทียบการกำจัดฮาโลอะซิติกแอชิด โดยวิธีไบ โอ โลจิคอลแอคติเวทเตด คาร์บอนและนาโนฟิลเตรชั่น (COMPARISON OF HALOACETIC ACID REMOVAL BETWEEN BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON AND NANOFILTRATION อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. คร.ชวลิต รัตนธรรมสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: Asst. Prof. Eakalak Khan, Ph.D., และ ผศ. คร.ชาญวิทย์ โฆษิตา นนท์.บ. หน้า ISBN 974 - 53 - 1318 - 1.

ยาโลอะซิติกแอซิดเป็นผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นจากการเติมคลอรีนเพื่อฆ่าเชื้อโรคในกระบวนการผลิตน้ำ ประปา ซึ่งสารบางตัวมีคุณสมบัติเป็นสารก่อมะเร็ง USEPA กำหนดค่ามาตรฐานของฮาโลอะซิติกแอซิดในน้ำ ประปาเท่ากับ 60 ไมโครกรัมต่อลิตร และจะลดลงเหลือ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร

งานวิจัยนี้เป็นการทคลองเพื่อศึกษาถึงการกำจัดฮาโลอะชิติกแอชิคด้วยกระบวนการนาโนฟิลเตรชั่น โดยใช้เมมเบรนสามชนิด คือ ES 10, NTR 7410 และ NTR 729 HF เปรียบเทียบกับวิธีใบโอโลจิคอลแอคติเวท เดคการ์บอน ผลการทคลองแสดงให้เห็นว่าเมมเบรน ES 10 และวิธีใบโอโลจิคอลแอคติเวทเตคการ์บอน มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันในการกำจัดฮาโลอะชิติกแอชิค ที่ความเข้มข้น 60 และ 90 ไมโครกรัมต่อลิตร คือสามารถ กำจัดได้ 95-100 เปอร์เซนต์ แต่วิธีใบโอโลจิคอลแอคติเวทเตคการ์บอนจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดฮาโลอะชิติกแอชิคได้มากกว่ากระบวนการนาในฟิลเตรชั่นที่ความเข้มข้น 120 ไมโครกรัมต่อลิตร ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิ ภาพการกำจัดของกระบวนการนาในฟิลเตรชั่นคือ ความดัน และความเข้มข้นของสารตั้งค้น ประสิทธิภาพการ กำจัดฮาโลอะชิติกแอชิดจะเพิ่มขึ้นที่ความดันและความเข้มข้นของสารตั้งค้นต่ำ สำหรับวิธีใบโอโลจิคอลแอ คติเวทเตคการ์บอนพบว่าการเดิมโอโซนไมมีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัด โดยสามารถลดฮาโลอะชิติกแอชิด ได้น้อยกว่า 20 เปอร์เซนต์ แต่การกรองผ่านไบโอโลจิคอลแอคติเวทเตคการ์บอนพบว่าสามารถลดฮาโลอะชิติก แอชิดลงได้ประมาณ 80-90 เปอร์เซนต์ ซึ่งจากผลการทคลองสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการกรองวิธีใบโอโลจิ คอลแอคติเวทเตคการ์บอนสามารถลดฮาโลอะชิติก

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ปีการศึกษา 2547

 ## 4389655220: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, KEYWORD: HALOACETIC ACIDS / BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON / NANOFILTRATION / DISINFECTION BYPRODUCT / CROSSFLOW/ CHLORINE.

CHALATIP RATASUK: COMPARISON OF HALOACETIC ACID REMOVAL BETWEEN BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON AND NANOFILTRATION. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. CHAVALIT RATANATHAMSKUL, Ph.D., THESIS CO-ADVISORS: ASST. PROF. EAKALAK KHAN, Ph.D., AND ASST. PROF. CHARNWIT KOSITANONT, Ph.D., 119PP. ISBN 974-53-1318-1.

Haloacetic acids are disinfection by-products generated during the chlorination process in drinking water system. Some of them are suspected human carcinogens. The U.S. Environmental Protection Agency currently limits the maximum contaminant level of sum of five haloacetic acids (HAA₅) in drinking water to 60 ppb, but will soon lower to 30 ppb in the Stage two of the Disinfectants/Disinfection Byproducts (D/DBP) rule. In this study the removal of 60, 90, and 120 ppb HAA₅ from aqueous solutions using batch scale nanofiltration (NF) using three membranes, ES 10, NTR 7410, and NTR 729 HF and ozone-biological activated carbon (BAC) methods were evaluated and compared.

NF using ES 10 membrane and the ozone-BAC system are comparable in removing HAA₅ at concentrations of 60 and 90 ppb (95-100% removal). Ozone-BAC, however, is more superior at the higher feed concentration of 120 ppb. The performance of the NF membrane was regulated by the operating pressure and concentration of HAA5 in feed water. Better HAA5 removal was attained at low operating pressure and low feed concentration. Unlike NF, the performance of ozone-BAC system was uninterrupted by the HAA5 concentrations. The EBCT of the BAC column was the primary controlling parameter of the system since the pretreatment using ozonation process is considered unnecessary. Less than 20 % of the initial HAA₅ was removed by the reaction with ozone. The majority of HAA₅ (80-90%) was biodegraded in the BAC column. Due to a superior performance of BAC, it is expected that BAC column could be used as a standalone process to control HAA₅.

Filed of Study Environmental Management
Academic Year 2004

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

Co-advisor's Signature

CO-advisor's Signature C. Rontanon W

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express my deepest thank to my advisor, Assistant Professor Chavalit Ratanatamskul, for his supervision and guidance throughout this thesis. I am also grateful to my co-advisors, Assistant Professor Eakalak Khan and Assistant Professor Charnwit Kositanont, for their continue guidance and support throughout my research. I would like to take this opportunity to thank Dr.Chantra Tongcumpou, chairman of the committee, Dr. Manaskorn Rachakornkij, Assistance Professor Polkit Sangvanich and Mr. Wichien Jungrungruang, my committee members, for their useful and valuable comments.

I express my thanks to the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) for providing my tuition and research grants.

Acknowledgements are also extended to NRC-EHWM and Pollution Control Department (PCD) laboratory staffs for their kind assistance and suggestion in sample analysis

Finally, I would like to give my special thanks to my beloved mother, my sisters, and my friends for their love, understanding, and words of encouragement.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
NOMENCLATURES	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	I
1.1 General	1
1.2 Hypotheses	3
1.3 Objectives	3
1.4 Outline of the dissertation	4
1.5 Theoretical background	4
1.5.1 Nanofiltration (NF)	4
1.5.1.1 Membrane module	5
1.5.1.2 Membrane configuration	5
1.5.1.3 Membrane material	6
1.5.1.4 Membrane selective	6
1.5.1.5 Mechanism of ion rejection by charged membranes	7
1.5.1.6 Models for the transport of ions through membrane	9
1.5.2 Biological Activated Carbon (BAC)	13
1.5.2.1 Ozone	13
1.5.2.1.1 Reaction mechanism of ozone	14
1.5.2.1.2 System component of ozone	16
1.5.2.2 Biofiltration	16
CHAPTER II REMOVAL OF HALOACETIC ACIDS	
BY NANOFILTRATION	18
2.1 Introduction	18
2.2 Materials and methods	20

	viii Page
2.2.1 Membrane testing unit	20
2.2.2 Operating conditions	21
2.2.3 Analytical method	22
2.3 Results and discussion	22
2.3.1 Effect of operating pressure	23
2.3.2 Effect of cross-flow velocity	26
2.3.3 Effect of HAA ₅ concentrations	28
2.4 Conclusions	36
CHAPTER III REMOVAL OF HALOACETIC ACIDS	
BY OZONE- BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON	37
3.1 Introduction	37
3.2 Materials and methods	39
3.2.1 Sample preparation	39
3.2.2 Ozone-BAC system	39
3.2.2.1 Ozone contactor	40
3.2.2.2 Biological activated carbon column	40
3.2.3 Operational conditions	40
3.2.4 Analytical method	41
3.2.4.1 Determination of HAA ₅	41
3.2.4.2 Assimilable organic carbon (AOC) bioassay	41
3.3 Results and discussion	42
3.3.1 HAA ₅ removal by ozonation	42
3.3.2 HAA ₅ removal by biological activated carbon (BAC)	. 47
3.3.3 Assimilable organic carbon (AOC)	49
3.4 Conclusions	52
CHAPTER IV COMPARISON OF NANOFILTRATION	
AND OZONE - BIOLOGICAL ACTIVATED	
CARBON FOR HALOACTIC ACIDS REMOVAL	53
4.1 Introduction	53
4.2 Materials and method	54

	ix Page
4.2.1 Sample preparation	54
4.2.2 NF testing unit	55
4.2.3 Ozone-BAC system	56
4.2.4 Analysis of HAA ₅	57
4.3 Results and discussion	58
4.3.1 Nanofiltration	58
4.3.2 Ozone-BAC.	62
4.3.3 Comparing NF and Ozone-BAC	64
4.3.3.1 Performance	64
4.3.3.2 Post-treatment product	64
4.3.3.3 Cost	66
4.4 Conclusions	67
CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.	68
5.1 Conclusions	68
5.2 Recommendations	69
REFERENCES	71
APPENDICES	81
BIOGRAPHY	119

LIST OF TABLES

TA	ΓABLE	
1.1	Status of Health Information on Haloacetic acids	2
1.2	The scheme for categorizing chemicals according to their	
	carcinogenic potential.	2
2.1	Characteristics of NF membranes	20
2.2	Molecular weights and acid dissociation constants (pK_a) of	
	haloacetic acids	23

LIST OF FIGURES

FIC	TIGURE	
1.1	Chemical structures of Haloacetic acids	1
1.2	Schematic diagram of a single module design	5
1.3	Charge pattern for rejection of ions by NF membrane	8
1.4	Solute concentration profile in the film-membrane	
	system and ion transport mechanism illustration	12
1.5	Oxidation reactions of compounds (substrate) during ozonation of water	14
1.6	Dipolar cyclo addition	15
1.7	Disintegration of ozonide	15
2.1	Schematic diagram of the nanofiltration experimental set-up	20
2.2	Effects of operating pressure on the performance of NF membranes	
	in removing HAA ₅ 60 ppb	24
2.3	Comparison between the data predicted for mathematical	
	model and from NF experiments carried out to remove 60 ppb HAA ₅	
	at the cross-flow velocity of 0.7 m/s	27
2.4	Effect of cross-flow velocity on the performance of NF membrane	
	in removing HAA ₅ 60 ppb	29
2.5	Effect of feed concentrations on the performance of NF membrane	
	in removing HAA ₅ 60 ppb: a) cross velocity of 0.3 m/s,	
	b) cross velocity of 0.5 m/s, c) cross velocity of 0.7 m/s,	30
2.6	Comparison between the data predicted from mathematical model	
	and from NF experiments carried out to remove 60 ppb of HAA ₅	
	at operating pressure of: a) 1 bar with NTR 7410 and	
	b) 5 bar with NTR 729HF	32
2.7	Removing of individual HAA species by NF process. Data from	
	a) ES 10, with HAA560 ppb, pressure 1 bar b) NTR 7410, with	
	HAA ₅ 60 ppb, pressure 1 bar, and c) NTR 729HF, with HAA ₅ 60 ppb,	
	pressure 5 bar	33
2.8	Correlation between pKa and percent reduction of each individual	
	HAA species	35
3.1	A Schematic diagram of ozone-BAC testing unit	39

FIC	GURE	xii Page
3.2	Efficiency of ozonation process in removing HAA ₅ ,	
	a) ozone dose 0.5 mg O ₃ /mgC, b) ozone dose 1.0 mg O ₃ /mgC),	
	c) ozone dose 2.0 mg O ₃ /mgC	43
3.3	First-order conversion of HAA ₅ during ozonation;	
	a) ozone dose 0.5 mg O ₃ /mgC, b) ozone dose 1.0 mg O ₃ /mgC),	
	c) ozone dose 2.0 mg O ₃ /mgC	44
3.4	Removal of individual HAA species by ozonation	46
3.5	Efficiency of BAC column in removing HAA ₅ after pretreated	
	with ozone dose 0.5, 1.0, 2.0 mgO ₃ /mgC,	
	a) ozone contact time 5 min, b) ozone contact time 10 min,	
	c) ozone contact time 20 min	48
3.6	AOC measured after ozonation and BAC column;	
	a) ozone dose 0.5 mg O ₃ /mgC, b) ozone dose 1.0 mg O ₃ /mgC,	
	c) ozone dose 2.0 mg O ₃ /mgC	51
3.7	The degradation pathway of CAA, DCAA, and TCAA	52
4.1	Schematic diagram of the nanofiltration experimental set-up	55
4.2	A Schematic diagram of ozone-BAC testing unit	56
4.3	HAA ₅ removal efficiency of NF membrane	60
4.4	Effect of operating pressure and cross-flow velocity on the	
	performance of ES 10	60
4.5	Effect of feed concentration on the performance of ES 10	61
4.6	Correlation between pKa and percent removal of individual	
	HAA species by ES 10 membrane	61
4.7	HAA ₅ removal efficiency of the ozonation process	63
4.8	The first-order conversion of HAA ₅ during ozonation	63
4.9	Removal of individual HAA species by ozonation	65
4.10	O Comparison between the performance of NF using ES 10	
	membrane and ozone-BAC method.	65

NOMENCLATURES

Ak ratio between pore surface area and total

membrane surface area (dimensionless)

AOC assimilable organic carbon

BAC biologically activated carbon

C* average solute concentration in the membrane (mol m⁻³)

Ci ion i concentration in the system film±membrane

 (mol m^{-3})

Cmi ion i concentration at the membrane surface(mol m⁻³)

C mi ion i concentration in the membrane at the

feed interface (mol m⁻³)

Coi ion i concentration in the feed (mol m⁻³)

C_{pi} ion i concentration in the permeate (mol m⁻³)

C*_{pi} ion i concentration in the membrane at the

permeate interface (mol m⁻³)

D/DBPs disinfectant/disinfection byproduct

DBPs disinfection byproduct

 D_i diffusion coefficient of the ion i (m² s⁻¹)

EBCT empty bed contact time

Faraday (=96487) (C mol⁻¹)

 $F_{\rm d}$ steric hindrance factor relative to diffusive

(dimensionless) $(=(1-q)^2)$

 $F_{\rm c}$ steric hindrance factor relative to convection

(dimensionless) $(=2(1-q)^2)-(1-q)^4$)

f(q) correction factor for wall effects inside the

pore relative to diffusion (dimensionless)

 $(=(1-2.1q+2.1q^3-1.7q^5+0.73q^6)/1-0.76q^5)$

GC/ECD gaschromatography/electron capture column

g(q) correction factor for wall effects inside the

pore relative to convection (dimensionless)

 $(=(1-(2/3)q^2-0.2q^5)/1-0.76q^5)$

HAAs haloacetic acids

five of the regulated haloacetic acid HAA₅ (monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid dibromoacetic acid) H₂SO₄ sulfuric acid ion i flux (mol s⁻¹ m⁻²) J_i volumetric flux (m s⁻¹) J_{ν} effective salt transfer coefficient (m s⁻¹) $K_{\rm eff}$ effective ion i transfer coefficient (m s⁻¹) $K_{\rm effi}$ pure water permeability (m s⁻¹ Pa⁻¹) L_{p} factor relative to salt diffusion (m² s⁻¹) M factor relative to ion i diffusion (m² s⁻¹) M_i M' factor relative to salt convection (dimensionless) M'_{i} factor relative to ion i convection (dimensionless) **MCLs** maximum contaminant levels m/s meter per second milligram per liter mg/L mm millimeter **MTBE** metyl tert butyl ether MWCO molecular weight cutoff NF nanofiltration part per billion ppb ion permeability (m² s⁻¹) p_i transmembrane pressure (Pa) ΔP ratio between the Stokes±Einstein radius of q the solute molecule to the pore radius (dimensionless) perfect gas constant (=8.31) (J K⁻¹ mol⁻¹) R observed salt rejection (%) R $R_{\rm i}$ observed ion rejection (%) T absolute temperature (K) **USEPA** United State Environmental Protection Agency distance variable (m) Х capillary length (m) Δx

Z_i ion charge number (dimensionless)

z_i ion i valence number (dimensionless)

Greek letters

 δ film thickness (m)

 $\Delta \pi$ osmotic pressure difference (Pa)

 $\Delta \Psi_D$ Donnan potential (V)

 λ membrane thickness (m) Φ solute transmittance (%)

Φi ion transmittance (%)

Ψ electrostatic potential of the system (V)

ω salt permeability (m s⁻¹) $ω_i$ ion permeability (m s⁻¹)

σ salt reflection coefficient (dimensionless)

 σ_i ion reflection coefficient (dimensionless)