INFLUENCE OF PHOSPHORUS ON CADMIUM ADSORPTION ONTO BIOSOIL

MISS PIMMAS KETPHOL

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (ENVIRONMENTAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI
2013

Influence of Phosphorus on Cadmium Adsorption onto Biosoil

Miss Pimmas Ketphol B.Eng. (Environmental Engineering)

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Engineering (Environmental Engineering)
Faculty of Engineering
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2013

Thesis Committee

…… Chairman of Thesis Committee
(Lect. Prapat Pongkiatkul, Ph.D)

……. Member and Thesis Advisor
(Asst. Prof. Thidarat Bunsri, Ph.D.)

……. Member
(Asst. Prof. Cheema Soralump, Ph.D.)

……. Member
(Lect. Songkeart Phattarapattamawong, Ph.D.)

Copyright reserved

Thesis Title	Influence of Phosphorus on Cadmium Adsorption onto Biosoil
Thesis Credits	12
Candidate	Miss Pimmas Ketphol
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Thidarat Bunsri
Program	Master of Engineering
Field of Study	Environmental Engineering
Department	Environmental Engineering
Faculty	Engineering
Academic Years	2013

Abstract

This research aims to present the synthetic biomaterials, which can reduce the loss of phosphate and stabilise Cd. The sewage sludge is introduced as the source of organic sorbent. The sewage sludge is treated with alkaline materials containing quicklime and fly ash. The sewage sludge is governed from the wastewater treatment plant and fly ash is collected from the biomass burning furnace of Sitthinan Co. Ltd., Pathumthani, Thailand. The wasted activated sludge and alkaline material are mixed together at the massive ratio of 50:50. The alkaline material is a mixture of quicklime and fly ash at a ratio of 2:5 by weight. The pH of stabilised biosolids is leveled up to 12, for 72 hours. The stabilised sludge is accounted as biosolids class A. The Cd adsorption isotherms are detected via the batch experiments. The time required to achieving the adsorption equilibrium of Cd onto biosoil is 1 hour. The isotherm test of Cd is fitted by Langmuir model, the values maximum of adsorptive capacity is 6.127 mg Cd/g organic matter (OM). The P adsorption isotherms are detected via the batch experiments. The time required to achieving the adsorption equilibrium of P onto biosoil with monopotassium phosphate (MKP) and organic manure are 1 hour and 20 minutes, respectively. The isotherm tests of P emitted from MKP and organic manure fertilizer are fitted by Freundlich model, the values maximum of adsorptive capacities are 67.85 and 4.48 mg P/g OM, respectively. Then the fully P saturated biosoil with fertiliser MKP and organic manure fertiliser are soaked with the Cd solution at pH of 3 to determine the precipitation between the sorbed P and Cd ions. At pH of 3, the ionic Cd is highly concentrated. The equilibrium time is only an hour. Both of Cd adsorption onto the saturated P biosolids with MKP fertiliser and organic manure also obey the Freundlich isotherm model, the value maximum adsorptive capacity are 82.35 and 208.3 mg Cd/g

P. This finding confirms that Cd ions can bind to sorped P. The organic matter is the primary adsorptive site, which can strain P, and the sorped P can further retard ionic Cd via secondary adsorption process. The FT-IR analysis implies that the main mechanism of Cd and P sorption onto biosoil is relied on the chemical bonding and complex forming amona Cd, P and OM. The functional groups of O-H (hydroxyl) and N-H stretching (proteins), C-H stretching (alkyl) and C=N stretching (amide II), phenolic –OH and C=O carboxylate stretching could play an extremely important role in binding of Cd. Whenever the biosoil is fully exhaust with P adsorption from MKP fertiliser and organic manure, the FT-IR spectrum is oscillated owing to the phosphorous adsorption. The reaction may be in regard with O-H (hydroxyl) and N-H stretching (proteins), Aliphatic C-H stretching (fatty acids), C=O (carbonyl) and -CN stretching (amide I), C=N stretching (amide II), phenolic –OH and C=O carboxylate stretching groups bound to phosphorous. The Cd species onto saturated P biosoil with MKP fertiliser are transformed in to the fractions of exchangeable, bound to Fe&Mn oxides, oxidisable and residual (inert). For Cd species onto saturated P biosoil with organic manure are mostly fixed preferentially in form of oxidisable and residual (inert). The X-ray diffraction result shows the Cd-P reaction can generate $Cd_2P_2O_7$ on saturated biosoil with P. This precipitant Cd-P can reduce the immobility and toxicity of Cd species due to stable form. So, it can be pronounced that the biosoil can stabilise the Cd species and adsorb P, in the same time Cd and P can react with each other, conducting Cd-P precipitation.

Keywords: Adsorption / Alkaline Stabilisation / Biosoil / Isotherm model/ Sewage biosolids/ Cadmium/ Phosphorous

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของฟอสฟอรัสต่อการดูดซับแคดเมียมบนดินไบโอ
หน่วยกิต	12
ผู้เขียน	นางสาวพิมมาศ เกตุผล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร.ธิดารัตน์ บุญศรี
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
ภาควิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะนำเสนอวัสดุชีวภาพสังเคราะห์ซึ่งสามารถลดการสูญเสียฟอสเฟต และปรับเสถียรแคดเมียม กากตะกอนน้ำเสียที่ใช้ในการทดลองเป็นแหล่งของสารดูดซับอินทรีย์ กากตะกอนน้ำเสียนำมาบำบัดด้วยวัสดุปรับเสถียรอัลคาไลน์ประกอบด้วย ปูนขาวและเถ้าลอย โดยกากตะกอนน้ำเสียนำมาจากระบบบำบัดน้ำเสีย และเถ้าลอยนำมาจากเตาเผาวัสดุชีวมวลของบริษัท สิทธินันท์ จำกัด จังหวัดปทุมธานี ประเทศไทย กากตะกอนจากระบบตะกอนเร่งและวัสดุอัลคาไลน์นำมาผสมที่อัตราส่วนโดยมวลที่ 50:50 อัตราส่วนที่เหมาะสมของกากตะกอนต่ออัลคาไลน์เท่ากับ 50:50 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของปูนขาวต่อเถ้าลอยคือ 2:5 ในระหว่างการปรับค่าพีเอชของกากตะกอนกากตะกอนชีวภาพที่ปรับเสถียรเพิ่มสูงขึ้นถึง 12 เป็นเวลา 72 ชั่วโมง หลังจากปรับเสถียรด้วยอัลคาไลน์ กากตะกอนปรับเสถียรถูกจัดเป็นกากตะกอนประเภท เอ การตรวจสอบการกักเก็บธาตุแคดเมียมใช้วิธีการวิเคราะห์ไอโซเทอม จากการทดสอบแบบแบตช์ การดูดติดผิวของแคดเมียมในดินชีวภาพเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 1 ชม. การดูดซับแคดเมียมในดินชีวภาพ สอดคล้องกับแบบจำลองของแลงมัวร์ ซึ่งพบว่าพบว่าค่าความจุในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 6.127 มิลลิกรัมแคดเมียมต่อกรัมอินทรียวัตถุไอโซเทอมของการดูดซับฟอสฟอรัสตรวจวัดด้วยการทดลองแบบแบตช์ การดูดติดผิวของฟอสฟอรัสที่มาจากปุ๋ยโมโนโพแทสเซียมฟอสเฟต (เอ็มพีเค) และปุ๋ยคอก ในดินชีวภาพเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 1 ชั่วโมง และ 20 นาที ตามลำดับ การดูดซับฟอสฟอรัสในปุ๋ยเอ็มพีเคและปุ๋ยคอกในดินชีวภาพ ซึ่งสอดคล้องกับแบบจำลองของฟรุนดลิช พบว่าพบว่าค่าความจุในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 67.85 และ 4.48 มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อกรัมอินทรียวัตถุ ตามลำดับ หลังจากนำดินชีวภาพที่อิ่มตัวไปด้วยปุ๋ยเอ็มพีเคและปุ๋ยคอกมาแช่ในสารละลายแคดเมียม ที่มีพีเอชเท่ากับ 3.0 เพื่อคำนวณการตกตะกอนระหว่างฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับและแคดเมียม ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 3 ไอออนของแคดเมียมมีความข้เมสูงมาก เข้าสู่สมดุลภายในเวลา 1ชม. การดูดซับของแคดเมียมในดินชีวภาพที่อิ่มตัวไปด้วยฟอสฟอรัสจากปุ๋ยเอ็มพีเคและปุ๋ยคอกเป็นไปตามแบบจำลองของฟรุนดลิช ค่าความจุในการดูดซับ

สูงสุดเท่ากับ 82.35 และ 208.3 มิลลิกรัมแคดเมียมต่อกรัมฟอสฟอรัส ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์แสดงชัดเจนว่าไอออนของแคดเมียมสามารถสร้างพันธะกับฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับโดยที่สารอินทรีย์เป็นสารดูดซับปฐมภูมิซึ่งสามารถตรึงฟอสฟอรัส และฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับยังสามารถหน่วงไอออนของแคดเมียมผ่านกลไกการดูดซับทุติยภูมิ การวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบว่ากลไกการดูดซับของแคดเมียมและฟอสเฟต เข้าสู่ดินชีวภาพ ขึ้นอยู่กับการสร้างพันธะเคมี และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแคดเมียมฟอสฟอรัสกับสารอินทรีย์หมู่ฟังก์ชันของ O-H (hydroxyl) และ N-H stretching (proteins), C-H stretching (alkyl) และ C=N stretching (amide II), phenolic-OH และ C=O carboxyle stretching, มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อกลไกการดูดซับสารพันธะกับแคดเมียม เมื่อใดก็ตามที่ดินชีวภาพเสื่อมสภาพจากการดูดซับฟอสฟอรัสจากปุ๋ยเอ็มเคพีและปุ๋ยคอก การวิเคราะห์ FT-IR จะแสดงการแกว่งของช่วงสเปคตรัมเนื่องจากการดูดซับฟอสฟอรัส ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากหมู่ฟังก์ชัน ของ O-H (hydroxyl) และ N-H stretching (proteins), Alphatic C-H stretching (fatty acids) C=O (carroonyl) และ –CN stretching (amide I), C=N srechings (amide II), phenolic-OH และ C=O รวมตัวกับฟอสฟอรัส แคดเมียมที่อยู่บนดินชีวภาพที่ดูดซับฟอสฟอรัสจากปุ๋ยเอ็มเคพี จะแปรสภาพเป็นแคดเมียมที่สามารถแลกเปลี่ยนได้, สร้างพันธะกับออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีสที่สามารถออกซิไดซ์ และคงค้าง (ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา) สำหรับแคดเมียมที่อยู่บนดินชีวภาพที่ดูดซับฟอสฟอรัสจากปุ๋ยคอกจะอยู่ในรูปของแคดเมียมที่ออกซิไดซ์ และคงค้าง (ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา) ผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงว่าปฏิกิริยาของแคดเมียม-ฟอสฟอรัสสามารถสร้าง $Cd_2P_2O_7$ บนดินชีวภาพที่อิ่มตัวด้วยฟอสฟอรัส ตะกอนของแคดเมียม-ฟอสฟอรัสนี้สามารถลดการเคลื่อนที่และความเป็นพิษของแคดเมียมเนื่องจากเป็นรูปที่เสถียร ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ดินชีวภาพสามารถปรับเสถียรแคดเมียม และดูดซับฟอสฟอรัสในเวลาเดียวกัน แคดเมียมและฟอสฟอรัสสามารถทำปฏิกิริยากัน นำมาซึ่ง การตกตะกอนของแคดเมียม-ฟอสฟอรัส

คำสำคัญ : การดูดซับ / การปรับเสถียรอัลคาไลน์ / ดินชีวภาพ / ไอโซเทอมการดูดซับ/ กากตะกอนของเสีย/ แคดเมียม/ ฟอสฟอรัส

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere thanks to my thesis advisor, Assistant Professor Dr. Thidarat Bunsri for her invaluable help and constant encouragement throughout the course of this research. I am most grateful for her teaching and advice, not only the research methodologies but also many other methodologies in life. Also, I would like to thank all of my colleagues in Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi for their cooperation and assistance. The analytical equipments used in this study were partially supported by the National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management.

The author would like to thank the research committees, Dr. Prapat Pongkiatkul, Dr. Songkeart Phattarapattamawong, and Assistant Professor Dr. Cheema Soralump for all of comment and good suggestion, without their useful suggestions, this research could not be completely developed. I would like to special thank for all of staff in Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Ms. Pirada Wongkatsada, Ms. Jongkonnee Praditpong and Ms. Nilobon Chumpoo for their helpful in providing facilities and materials for my thesis experiment. This thesis was partially supported by the National Research University (NRU) Project of Thailand, Office of Higher Education Commission, in the project namely "Computational Modeling for Environmental Systems and Application". This research work is partly of the project entitled "Impact Assessment of Leaching of Fertiliser into Water Resource Quality and Enhancing of Nutrient Storage Capacity in Soil", which is funded by the Thailand Research Fund. In addition, I am grateful for the Sitthinan Co. Ltd., Pathumthani, Thailand for all their support throughout the period of this research.

Finally, the author would like to thank my family and relatives for their continuous support, understanding, and love throughout my life. There are my sources of energy that make me achieve master degree.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iv
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF ABBREVIATIONS	xii
CHAPTER	
1 INTRODUCTION	**1**
1.1 Overview	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scopes	3
1.4 Expected research outcomes	3
1.5 Chapter organisation	4
2 LITERATURE REVIEW	**5**
2.1 Sources of Cadmium	5
2.2 Phosphorous	5
2.3 Sources of soil amendments	7
2.4 Biosoil	13
2.5 Biosorption	15
2.6 Adsorption isotherm	18
2.7 Sequential Extraction	19
2.8 Summary	20
3 EXPERIMENTAL SETUP	**22**
3.1 Overview	22
3.2 Materials	23

PAGE

3.3 Alkaline stabilised sewage sludge preparation
3.4 Adsorption Isotherms 25
3.5 Influence of phosphorus on cadmium adsorption 27
3.6 Species of sorbed cadmium and phosphorus 27
3.7 Summary 30

4 RESULTS AND DISCUSSIONS 31
4.1 Sludge sample characteristics 31
4.2 Properties of chemical fertiliser and organic manure 33
4.3 Properties of alkaline materials 34
4.4 Biosoil characteristics 36
4.5 Adsorption of Cadmium 39
4.6 Adsorption of Phosphorus 45
4.7 Adsorption of Cd on biosoil with P saturation 48
4.8 Interactions of sorbed Cd(II) and P with biopolymers of biosoil 49
4.9 Chemical fractions of Cd(II) in biosoil 53
4.10 Reaction between Cd and P and precipitant forming 55
4.11 Summary 58

5 CONCLUSIONS 59
5.1 General approaches 59
5.2 Specific approaches 59
5.3 Recommendation for further works 61

REFERENCES 62

APPENDICES
A Characteristics of sludge and biosoil 75
B pH adjustment 79
C Adsorption isotherm 81

CURRICULUM VITAE 88

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Immobilisation and bioavailability of cadmium by various soil amendments	13
2.2	Major binding groups for biosorption	18
3.1	Parameters and analytical methods for testing of sludge and biosoil properties	23
3.2	Parameters and analytical methods for testing of fertiliser properties	24
3.3	Parameters and analytical methods for testing of alkaline properties	24
3.4	Ratios of biosolids and alkaline materials used in biosoil preparation	25
4.1	Field observation of sludge characteristics	31
4.2	Physical and chemical properties of dries sludge	32
4.3	Properties of MKP-fertiliser and organic manure	34
4.4	Properties of alkaline materials	35
4.5	pH of treated biosolids	37
4.6	Physical and chemical properties of biosoil	38
4.7	Cadmium adsorption isotherm constants of biosoil	44
4.8	Phosphorus adsorption isotherm of biosoil with MKP-fertiliser and manure	47
4.9	Cadmium adsorption isotherm on saturated biosoil with phosphorus	49
4.10	FT-IR identification of biomass	52
4.11	Adsorption capacities of various adsorbents	57

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Schematic diagram for research framework	4
3.1	Overview of experimental set up	22
4.1	Physical appearance of raw sludge and dried sludge samples	33
4.2	Physical appearances of alkaline materials	36
4.3	Physical appearances of biosoil	39
4.4	Equilibrium times for Cd adsorption process	39
4.5	pH of bioslurry versus contact time	40
4.6	Effect of initial pH on Cd(II) precipitation	41
4.7	pC-pH diagram of Cadmium-H_2O	42
4.8	K_d versus final pH	43
4.9	Effect of adsorbent dose on Cd(II) adsorption	43
4.10	Equilibrium times for P adsorption process	46
4.11	FT-IR spectra of biomaterials	50
4.12	Cadmium (II) fractions of Cd (II) in biosoil	54
4.13	XRD pattern of biosoil after Cd adsorption onto biosoil saturated with P	56

LIST OF ABBREVIATIONS

AABD	=	anaerobically digested biosolids
Abs	=	absorbance
ADB	=	aerobically digested biosolids
BS	=	biosolids
Cd	=	cadmium
CEC	=	cation exchange capacity
CM	=	cattle manure
Dup	=	duplication
EC	=	electrical conductivity
FTIR	=	Fourier transform infrared
LSB	=	lime stabilised biosolids
MKP	=	mono potassium phosphate
MN	=	Organic manure
OM	=	organic matter
OP	=	Olsen P or available phosphorus
P	=	phosphorus
pH (1:5)	=	power of hydrogen measured in one proportion of soil to five proportion of water
PM	=	poulty manure
SP	=	soluble phosphorus
SS	=	sewage sludge
TP	=	total phosphorus
XRD	=	X-ray diffraction
XRF	=	X-ray fluorescence