การกำจัดสังกะสีโดยใช้การตกตะกอนซัลไฟด์ในถังไร้อากาศแบบกวนสมบูรณ์

นายธนา เตชะภักดีวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม(สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 ISBN 974-53-1820-5 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF ZINC BY SULFIDE PRECIPITATION IN COMPLETELY-MIXED ANAEROBIC REACTOR



Mr. Thana Techapakdivongse

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Environmental Management(Inter-Department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1820-5

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	Removal of zinc by Sulfide Precipitation in Completely-Mixed
Ву	Anaerobic Reactor Mr.Thana Techapakdivongse
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Pichaya Rachadawong,Ph.D.
Acce	pted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the R	equirements for the Master's Degree
	Dean of the Graduate School
	(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)
THESIS COMMIT	ГЕЕ
	~ 1
	M. L- Chairman
	(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)
	Ling. K. Thesis Advisor
	(Pichaya Rachdawong, Ph.D.)
	8 Member
	(Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)
	Thaman Luprometron Member
	(Ekawan Luepromchai, Ph.D.)
	K Ortfor Member
	(Khemarath Osathaphan, Ph.D.)

ชนา เตชะภักดีวงศ์: การกำจัดสังกะสีโดยใช้การตกตะกอนซัลไฟด์ในถังไร้อากาศแบบ กวนสมบูรณ์ (REMOVAL OF ZINC BY SULFIDE PRECIPITATION IN COMPLETELY-MIXED ANAEROBIC REACTOR) อ. ที่ปรึกษา: คร. พิชญ รัชฎาวงศ์, 146 หน้า. ISBN 974-53-1820-5.

วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการบำบัคน้ำเสียที่มีโลหะหนักเจือปน การตก ตะกอนโดยใช้ซัลไฟด์ซึ่งมีประสิทธิภาพค่อนข้างสูงและใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น อีกทั้งโลหะซัลไฟค์ยังสามารถนำกลับมาสกัดเพื่อนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ได้ การสร้างซัลไฟค์โดย ใช้ซัลเฟตรีคิวซิ่งแบคทีเรียเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถพัฒนามาใช้ในระบบบำบัคจริง ขั้นตอนทาง ธรรมชาติของการบำบัดได้แบ่งกระบวนการตกตะกอนโลหะหนักโดยใช้ซัลเฟตรีดิวซึ่งแบคทีเรีย ออกเป็น 2ขั้นตอน โคยในขั้นตอนแรกซัลไฟค์สามารถเกิคขึ้นได้ในระบบบำบัคน้ำเสียแบบไร้ อากาศ โดยซัลเฟตรีดิวซึ่งแบคทีเรียจะใช้ซัลเฟตเป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากสารอินทรีย์ในน้ำเสีย แล้วเปลี่ยนรูปซัลเฟตเป็นซัลไฟด์ ขั้นที่สองคือการตกตะกอนของโลหะซัลไฟด์ จุดประสงค์ของ งานวิจัยนี้คือเพื่อการศึกษา สภาพแวคล้อมและปัจจัยที่เหมาะสมของการตกตะกอนโลหะหนักโดย ใช้ซัลไฟค์ในถังไร้อากาศแบบกวนสมบูรณ์ และปริมาณสังกะสีที่ถังบำบัคไร้อากาศนี้จะสามารถ บำบัคได้สูงสุด ในการทคลองได้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกทำการเริ่มต้นเดินระบบถังไร้ อากาศเป็นเวลา 8 วัน ขั้นที่สอง ทำการเติมสังกะสีซัลเฟต 9 ครั้ง ที่ความเข้มข้นของสังกะสี10 มก./ ล.สำหรับครั้งที่ 1 20 มก./ลิตรสำหรับครั้งที่ 2 ถึง ครั้งที่ 5 50 มก./ล.สำหรับครั้งที่ 6และครั้งที่ 7 100 มก./ล.สำหรับครั้งที่ 8และครั้งที่ 9 ผลการศึกษาพบว่า สภาพที่เหมาะสมกับถังไร้อากาศ คือ ที่pH ระหว่าง 7.0-7.2 ORP ต่ำกว่า-100 mV และอุณหภูมิระหว่าง28-32 องศาเซลเซียส สังกะสีที่ถูกเติม ลงในถังไร้อากาศ จะตกตะกอนอย่างรวดเร็วภายใน10นาที ที่ปริมาณความเข้มข้นสังกะสี 100 มก./ ลิตร มีผลทำให้การเปลี่ยนรูปซัลเฟตเป็นซัลไฟด์เกิดขึ้นช้าและน้อยลง และที่ความเข้มข้นสะสม ของสังกะสีในถัง290 มก./ลิตร จะทำให้ ORPมีค่ามากกว่า ศูนย์ pH ลดลงจนต่ำกว่า7.0 และ ไม่เกิด การเปลี่ยนรูปซัลเฟตเป็นซัลไฟด์ ทำให้ซัลไฟด์ในระบบเป็น ศูนย์ และไม่เกิดการตกตะกอนของ สังกะสีซึ่งแสดงถึงการล้มเหลวของระบบ

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวคล้อม.(สหสาขาวิชา)	ลายมือชื่อนิสิต 🔟 🔟	
ปีการศึกษา2547	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.ฌิ.ร.ผ	569,011

##4689433520: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT KEY WORD: ZINC/PRECIPITATION/SULFATE/SULFIDE/SULFATE REDUCING BACTERIA(SRB)

THANA TECHAPAKDIVONGSE: REMOVAL OF ZINC BY SULFIDE PRECIPITATION IN COMPLETELY MIXED ANAEROBIC REACTOR. THESIS ADVISOR: PICHAYA RACHDAWONG, Ph.D., 146 pp. ISB 974-53-1820-5.

Precipitation is a widely used method for treating heavy metals in wastewater. Sulfide precipitation is popularly employed due to its low hydraulic retention time and ability for metal recovery. Sulfide precipitation process can be employed using various sulfide sources. Generation of sulfide by sulfate reducing bacteria (SRB) is one method that can be applied for wastewater treatment plant. The treatment process is separated into two steps. In the first step, S2- was formed in the anaerobic water treatment system. The SRB used SO_4^{2-} as an electron acceptor and the sulfate was transformed to S^{2-} . In the second step, sulfide was precipitated with metals in metal sulfide form. The purpose of this research was to study the optimum condition for zinc precipitation by S2- in completely-mixed anaerobic reactor and the amount of zinc in the anaerobic reactor that can be efficiently removed. This experiment was separated into two steps. The first was starting up the reactor for eight days. The second was injecting zinc sulfate for 9 times (in 27 days). The concentration of zinc for the injection was as follows: 10 ppm for the 1st, 20 ppm for the 2nd to 5th, 50 ppm for the 6th, and the 7th, and 100 ppm for the 8th, and the 9th injection. From the experiment, the optimum for SRB in the anaerobic reactor was the pH between 7.0-7.2, ORP less than -100mV, and temperature between 28-32 °C. The injected zinc precipitated rapidly in the first 10 minutes at the concentration of 100 ppm of zinc. The concentration of 290 ppm of zinc accumulated in the reactor and made ORP to increase to higher than zero. The pH decreased to lower than 7.0 and strongly inhibited sulfate reducing process. The residual sulfide in the reactor decreased to zero and zinc precipitation did not occur and indicated the failure of the system.

Field of study Environmental Management	Student's signature
(Inter-department)	Advisor's signature Lange L.
Academic year 2004	,

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere thank to Dr. Pichaya Rachadawong, my advisor, for his valuable suggestions, assistance, guidance, and strong encouragement throughout this research. I would like to take this opportunity to thank Dr. Manasakorn Rachakornkij, Chairman of the committee, Assistant Professor Dr. Sutha Khaodhiar, Dr. Khemarath Osathaphan, Dr. Ekawan Luepromchai member of thesis committee for valuable suggestions.

I also extend my sincere appreciation to the staffs and officers from National Research Center-Environmental and Hazardous Waste Management, Chulalongkorn University, for their companionship and their helps. Special thanks to Department of Environment Engineering, for laborious instrument support. I would like to express gratitude to Nongkam wastewater treatment plant for sludge seed.

Special thanks are also made to all of student and staff of International Postgraduate of Chulalongkorn University, The National Research Center-Environmental and Hazardous Waste Management.

Most of all, gratitude thanks to my parents, my brother for their love and inspiration throughout my thesis.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT(IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xii
LIST OF FIGURES	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 General	1
1.2 Objectives of the study	3
1.3 Scopes of the study	3
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Backgrounds.	4
2.1.1 Anaerobic wastewater treatment process	4
2.1.1.1 Hydrolysis	5
2.1.1.2 Acidogenesis	5
2.1.1.3 Methanogenesis	8
2.1.2 Factor effect to the anaerobic wastewater treatment process	10
2.1.2.1 Temperature	10
2.1.2.2 pH	12
2.1.2.3 Volatile fatty acids and total alkalinity	13
2.1.2.4 Nutrients.	14
2.1.2.5 Toxic substances	14
2.1.3 Sulfate reducing bacteria (SRB)	16
2.1.3.1 SRB information	16
2.1.3.2Competition between MPB and SRB	17
2.1.4 Sulfur	19

	page
2.1.4.1 Mass balance of sulfur	18
2.1.4.2 Sulfide partition and metal precipitation	22
2.1.5 Zinc	24
2.1.5.1 Zinc chemistry	24
2.1.5.2 Heavy metals removal	25
2.1.5.3 Zinc removal	27
2.2 Related work	28
CHAPTER III METHODOLOGY	31
3.1 Materials	31
3.1.1 Configuration of the completely-mixed anaerobic reactors	31
3.1.2 Sludge seeding characteristics	32
3.1.3 Carbon source	33
3.1.4 Nutrient	34
3.1.5 Reactor mixture	34
3.1.6 Synthesized wastewater	35
3.2 Methods	35
3.2.1 Material processing and preparation	35
3.2.1.1 Preparation of sludge seeding analysis	36
3.2.2 Reactor start up	38
3.2.3 Reactor operation	39
3.2.4 Analysis and results	41
3.3 Sampling and analysis protocols	41
3.3.1 Gas analysis	42
3.3.2 Wastewater analysis	42
3.3.3 Heavy metals analysis	43

	page
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS	45
4.1 Start up reactor analysis	45
4.1.1 pH	45
4.1.2 Temperature	46
4.1.3 Oxidation reduction potential	46
4.1.4 Chemical oxygen demand (COD)	. 47
4.1.5 Sulfate	49
4.1.6 Sulfide	49
4.2 Reactor operation analysis	51
4.2.1 The first injection	. 51
4.2.2 The second injection	53
4.2.3 The third injection	. 55
4.2.4 The forth injection	56
4.2.5 The fifth injection	58
4.2.6 The sixth injection	60
4.2.7 The seventh injection	. 62
4.2.8 The eighth injection	64
4.2.9 The ninth injection	. 62
4.2.10 Relationship of sulfate, sulfide, total sulfur and zinc from the 9 th day to the 35 th day	68
4.2.11 Comparison of the 2 nd , 3 rd , 4 th and the 5 th injection	
4.3 Comparison of the 1 st injection to the 9 th injection	
4.3.1 Comparisons of available zinc after 1 hr for each injection	
4.3.2 Comparisons of sulfide recovery in 24 hrs for each injection	
4.3.3 Environmental conditions	. 76
4.3.3.1 ORP	76
4.3.3.2 Volatile fatty acid/alkalinity ratio	. 77
4.3.3.3 Alkalinity	. 78

	page
4.3.3.4 Volatile fatty acid	79
4.3.3.5 pH	79
4.3.3.6 Temperature	80
4.3.3.7 Mixed liquor suspended solid	81
4.3.3.8 Total kjeldahl nitrogen	81
4.4 Gas production analysis	82
4.5 Mass balance	83
CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	85
5.1 Conclusions	85
5.2 Recommendations	86
REFERENCES	87 90
APPENDICES APPENDIX A ORP, pH, and Temperature during prepare the sludge	91
seeding	91
APPENDIX B Alkalinity, volatile fatty acid, VFA/Alk ratio, and total	93
kjedahl nitrogen during experiment	93
APPENDIX C Total chemical oxygen demand and dissolved chemical	95
oxygen demand during experiment	93
APPENDIX D Gas production during in the reactors during the experiment	97
APPENDIX E Mixed liquor suspended solids during the	
experiment	99
APPENDIX F ORP during the start up reactor and operation	101
reactor	101
APPENDIX G pH during the start up reactor and operation reactor	. 103
APPENDIX H Relationship between ph and phase of sulfide	105
APPENDIX I Sulfate during the start up reactor and operation reactor	107

P	age
APPENDIX J Sulfide during the start up reactor, operation reactors and every	
injection synthesized wastewater	112
APPENDIX K Sulfur mass balance	115
APPENDIX L Temperature during the start up reactor and operation reactors	125
APPENDIX M Zinc during the start up reactors, operation reactors and every injection the synthesized wastewater	127
APPENDIX N Zinc mass balance	131
APPENDIX O Comparisons between zinc mass balance and Sulfur mass balance	135
APPENDIX P The measurement and the adjustment of sulfate and	
sulfide from standard method of water and wastewater	140
BIOGRAPHY	146

LIST OF TABLES

		Page
2.1	The concentration of ion and heavy metal effecting the anaerobic treatment.	15
2.2	The factor which control MPB/SRB competition	. 19
2.3	The possible sulfur sinks	. 20
2.4	The ionization of H ₂ S for range of temperature	. 22
2.5	Solubility of H ₂ S vs temperature	. 22
3.1	Analysis of sludge from Nongkam wastewater treatment plant	. 33
3.2	Analysis of the saw dust added to reactor mixture	. 33
3.3	Composition of nutrient added to reactor mixture	. 34
3.4	Composition of reactor mixture	. 34
3.5	Methods of basic properties analyses	. 35
3.6	The injection of synthesized wastewater during experiment	. 40
3.7	The frequency of sampling for measure sulfide and zinc after every	
	injection	41
3.7	Methods and frequency of wastewater parameters analyses	. 44
4.1	Remaining of zinc and sulfide in the 2 nd injection to the 5 th injection	. 71
4.2	Recovery and concentration of zinc in the 10 th and the 60 th minutes	. 75
4.3	% of sulfide recovery and % of zinc removal at the 10 th minutes, the 60 th	
	minutes and 24 hrs	. 76
4.4	Sulfur mass balance	. 83
45	Zinc mass halance	84

LIST OF FIGURES

		Page
2.1	Process of anaerobic digestion	4
2.2	Digestion organic compounds by hydrolysis process	5
2.3	Digestion of organic compound by acidogenesis process	6
2.4	Organic digestion by acid production bacteria	7
2.5	Change of organic by methane production bacteria	9
2.6	The influence of the temperature against the rate of organic digestion of	
	the bacteria in the anaerobic condition	11
2.7	The result of organic acid against the capacity of the precipitation of the	
	organic precipitation in the process of anaerobic digestion	14
2.8	H ₂ S in reactor off-gas as a function of feed COD, CO ₂ Production, sulfide	21
	precursors, and pH	
2.9	Relationship between pH and phase of sulfide	23
2.10	Solubility's of metal sulfides as a function of pH	26
3.1	Configuration of the completely-mixed anaerobic reactor	31
3.2	Completely-mixed anaerobic reactor	32
3.3	Daily ORP in storage tank	36
3.4	Daily pH in storage.	37
3.5	Daily temperatures in storage	38
3.6	Reactor with magnetic stirrer	39
3.7	U-Type gas collection	42
4.1	Daily pH in completely-mixed anaerobic reactor before adding zinc	. 45
4.2	Daily temperature in completely-mixed anaerobic reactor before adding	3
	zinc	46
4.3	Daily oxidation reduction potential in completely-mixed anaerobic reactor	r
	before adding zinc	47
4.4	Daily total COD of the reactor mixture in completely-mixed anaerobic	c
	reactor before adding zinc	48
4.5	Daily dissolved COD of the reactor mixture in completely-mixed	
	anaerobic reactor before adding zinc	48
4.6	Daily sulfate in completely-mixed anaerobic reactor before adding zinc	49

	P	age
4.7	Daily sulfide in completely-mixed anaerobic reactor before adding zinc	50
4.8	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 1 st injection	52
4.9	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 1st injection	52
4.10	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 2 nd injection	54
4.11	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 2 nd injection	54
4.12	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 3 rd injection	55
4.13	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 3 rd injection	56
4.14	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 4 th injection	57
4.15	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 4 th injection	58
4.16	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 5 th injection	59
4.17	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 5 th injection	59
4.18	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 6 th injection	61
4.19	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 6 th injection	61
4.20	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 7 th injection	63
4.21	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 7 th injection	62
4.22	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 8 th injection	65
4.23	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 8 th injection	65
4.24	Sulfide in completely-mixed anaerobic reactor after the 9 th injection	67
4.25	Zinc in completely-mixed anaerobic reactor after the 9 th injection	67
4.26	Sulfate, sulfide, total sulfur and zinc in completely mixed anaerobic	
	reactor between the 9 th day to the 35 th day	69
4.27	Dissolved sulfur, non-dissolved sulfur, and total sulfur in completely-	
	mixed anaerobic reactor from the 9 th day to the 35 th day	69
4.28	Dissolved zinc, non-dissolved zinc, and total zinc in completely-mixed	
	anaerobic reactor from the 9 th day to the 35 th day	70
4.29	Concentration of zinc in 10 minutes to 60 minutes after injection	
	synthesized wastewater for the 2 nd injection to the 5 th injection	72
4.30	Concentration of zinc during 60 minutes after injection synthesized	
	wastewater for every injection	74

LIST OF FIGURES

 $\mathbf{x}\mathbf{v}$

]	Page
4.31	Concentration of zinc from the 10 th minute to the 60 th minute after	
	injection synthesized wastewater for 1 st injection to 7 th injection	75
4.32	Oxidation reduction potential during operation reactors	77
4.33	VFA/Alk ratio in completely-mixed anaerobic reactor every 2 days	77
4.34	Alkalinity in completely mixed anaerobic reactor every 2 days	78
4.35	VFA in completely mixed anaerobic reactor every 2 days	79
4.36	pH during operation reactors	80
4.37	Temperature during operation reactor	80
4.38	Mixed Liquor Suspended Solid during operation reactor	81
4.39	TKN in completely mixed anaerobic reactor every 2 days	82
4 40	Daily gas productions in completely mixed angerobic reactor	82

LIST OF ABBREVIATIONS

AA = Atomic Absorption Spectrophotometer

Alk = Alkalinity

BOD = Biochemical Oxygen Demand

 $CH_4 = Methane$

GC = Gas chromatography

MLSS = Mixed Liquor Suspended Solid

COD = Chemical Oxygen Demand

MPB = Methane Producing Bacteria

ORP = Oxidation Reduction Protential

 S^{2-} = Sulfide

 SO_4^{2-} = Sulfate

SRB = Sulfate Reducing Bacteria

TDS = Total Dissolved Solid

TKN = Total Kjedahl Nitrogen

TS = Total Sulfide

VFA = Volatile Fatty Acids

Zn = Zinc