การนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียโรงงานฟอกหนังโดยการตกตะกอนด้วยน้ำใต้ดินเค็ม และการทำให้เป็นกรด

นาย พนมชัย วีระยุทธศิลป์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3567-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHROMIUM RECOVERY OF TANNING WASTEWATER BY PRECIPITATION WITH SALINE GROUNDWATER AND ACIDIFICATION

Mr. Panomchai Weerayutasil

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Environmental Management
(Inter-Departmental)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2003
ISBN 974-17-3567-7
Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	Chromium Recovery of Tanning wastewater by Precipitation with Saline Groundwater and Acidification
By	Mr. Panomchai Weerayutasil
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.

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

.....Dean of Graduate School
(Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Sunantha Hengrasmee, Ph.D.)

พนมชัย วีระยุทธศิลป์ : การนำกลับโครเมียมจากน้ำเสียโรงงานฟอกหนังโดยการตกตะกอนด้วยน้ำใต้ดินเค็ม และการทำให้เป็นกรด. (CHROMIUM RECOVERY OF TANNING WASTEWATER BY PRECIPITATION WITH SALINE GROUNDWATER AND ACIDIFICATION.) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. วันเพ็ญ วิโรจนกูฏ, จำนวนหน้า 93 หน้า. ISBN 974-17-3567-7.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการกำจัดโครเมียมจากน้ำเสียโรงงานฟอกหนัง โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนน้ำใต้ดินเค็มด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำใต้ดินเค็มมีไอออนของ แมกนีเซียม แคลเซียม และโซเดียมเป็นองค์ประกอบหลัก เมื่อนำมาปรับค่าพีเอชด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเกิดสารประกอบแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต จึงทำการศึกษาค่าพีเอชที่ให้ปริมาณสารประกอบสูงสุดพบว่า ที่พีเอช 13.2-13.5 ให้ปริมาณแคลเซียม 28,000-87,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และแมกนีเซียม 13,000-38,500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยน้ำใต้ดินเค็มที่นำมาทำการศึกษามีค่าพีเอชเริ่มต้น 6.8-7.4, แคลเซียม 3,900-7,500 มิลลิกรัมต่อลิตร และแมกนีเซียม 2,100-2,500 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นนำตะกอนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นไปกำจัดน้ำเสียโครเมียม โดยศึกษาค่าพีเอชที่เหมาะสมพบว่าที่พีเอช 8.8-9.5 ให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดมากกว่า 99% จากนั้นนำตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นนำไปทำการเติมกรดซัลฟุริกเพื่อละลายกลับโครเมียม จากการศึกษาพบว่าค่าพีเอช 2.0 ให้เปอร์เซ็นต์การละลายกลับของโครเมียมสูงถึง 63% สำหรับการทดลองการกำจัดโครเมียมในระบบแบบจำลองปรากฏว่าให้ผลการทดลองเช่นเดียวกันการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยสามารถกำจัดโครเมียมได้มากกว่า 96% จากการศึกษาครั้งนี้ พบว่าสามารถนำน้ำใต้ดินเค็มมาใช้ในขบวนการกำจัดของเสียอันตรายที่เกิดขึ้นจากอุตสาหกรรมการฟอกหนังได้อย่างมีประสิทธิภาพ

สหสาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2546 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4389421720 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: CHROMIUM / RECOVERY / MAGNESIUM HYDROXIDE / CALCIUM CARBONATE / PRECIPITATION

PANOMCHAI WEERAYUTTASIL : THESIS TITLE. (CHROMIUM RECOVERY OF TANNING WASTEWATER BY PRECIPITATION WITH SALINE GROUNDWATER AND ACIDIFICATION.) THESIS ADVISOR : Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D., 93 pp. ISBN 974-17-3567-7.

This research focused on the recovery of chromium from the tanning wastewater by treating the wastewater with the hydroxide and carbonate of metal prepared from saline groundwater. Magnesium, calcium and sodium are the main components of saline groundwater that can be precipitated as metal hydroxide and carbonate when react with alkaline reagent. Laboratory experiments were carried out to determine the optimum pH to produce the white slurry of magnesium hydroxide and calcium carbonate, the optimum dosage of the white slurry for removal of chromium, and recovery of chromium from the chromium precipitate. These experiments were performed using jar test apparatus. Saline groundwater used in this study contained calcium of 3,900-7,500 mg/l, magnesium of 2,100-2500 mg/l, pH of 6.8-7.4. When the pH of this saline groundwater was raised to 13.2 to 13.5 with sodium hydroxide, the white slurry of calcium carbonate and magnesium hydroxide concentration of 28,000-87,000 mg Ca/l and 13,000-38,500 mg Mg/l was obtained. Under the condition of adding 16-35 ml of such white slurry to a one liter of tanning wastewater of which the pH was raised from 3.7-4.2 to 8.8-9.5, chromium concentration of 236-498 mg/l was reduced to 2.6 mg/l indicating 99% of chromium removal efficiency. Acidification of the chromium hydroxide precipitate with the concentration of sulfuric acid at the pH range of 1.6-2.8, recovery of chromium of about 63% at the optimum pH 2 was the result. For the model scale test with the reactor of about 6 liters with the optimum dosage of the white slurry at the pH of about 9, similar result to the jar test experiment for the chromium removal efficiency of about 96%. The findings indicated that using unwanted saline groundwater that is available on site is one effective treatment technology to treat tanning wastewater.

Inter-Department Environmental Management Student's signature Panomchai
Field of study Environmental Management Advisor's signature W. Wirojanagud
Academic year 2003 Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor and co- advisor, Assoc. Prof. Dr. Wanpen Wirojanagud who not only originate this thesis work but also gave intensive suggestion, invaluable guidance, constructive advice and vital help throughout this research work.

I would like to also acknowledge all staffs, especially Miss. Wijitra Aulsawaputtanakoon from the Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University for their kindness, valuable advises, suggestions and permission to use some of the laboratory instruments and facilities.

I would like to thank all of my friends for their encouragement, helpful and valuable friendship.

More than anything else, I would like to give a special acknowledgement to my loving family, especially my wife and dearest daughter for their tender love, definitely care, support and encouragement throughout the extended period of my study course.

Panomchai Weerayuttasil

CONTENTS

Pages

ABSTRACT (IN THAI)..... iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v
ACKNOWLEDGMENTS..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF FIGURES..... x
LIST OF TABLES..... xi

CHAPTER I INTRODUCTION

1.1 Statement of the Problem..... 1
1.2 Objectives..... 3
1.3 Scope of Work..... 3
1.4 Anticipated Outcomes..... 4

CHAPTER II LITERATURE REVIEW

2.1 Background..... 5
2.2 Tanning Process..... 6
2.2.1 Vegetable Tanning..... 7
2.2.2 Chromium Tanning..... 8
2.2.3 Chemical of Chromium..... 12
2.2.4 Chrome tanning precipitation and recovery..... 13
2.2.5 Precipitation of magnesium hydroxide and calcium hydroxide from saline groundwater..... 19

CHAPTER III METHODOLOGY

3.1 Material..... 22
3.1.1 Samples..... 22
3.1.2 Chemical..... 22

CONTENTS(Cont.)

Pages

3.1.3 Instruments..... 22
3.2 Method..... 23
3.2.1 Analysis of Saline Groundwater..... 23
3.2.2 Preparation of white slurry by alkalinization with Sodium hydroxide..... 24
3.2.3 Precipitation of Chromium Tanning Wastewater with White Slurry in Laboratory Scale..... 24
3.2.4 Precipitation of Chromium Tanning Wastewater with White Slurry in Model Scale..... 25
3.2.5 Recovery of Chromium from $Cr(OH)_3$ Precipitate..... 23

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Characteristics Tanning wastewater..... 27
4.2 Saline groundwater..... 33
4.2.1 Saline groundwater quality..... 33
4.2.2 Selected groundwater source..... 34
4.2.3 Groundwater quality of different seasons..... 36
4.3 Precipitation of $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ Slurry..... 39
4.3.1 Optimum pH..... 39
4.4 Precipitation of Chromium Tanning Wastewater with White Slurry.....48
4.5 Recovery of Chromium from $Cr(OH)_3$ Precipitate..... 53
4.6 Model Scale Test..... 57

CHAPTER V CONCLUSION

5.1 Conclusion..... 61
5.1.1 Selection of groundwater source..... 61
5.1.2 Determination of the optimum pH for precipitation of the white slurry by alkalinizing saline groundwater..... 61

CONTENTS(Cont.)

Pages

5.1.3 Precipitation of chromium by the white slurry..... 61
5.1.4 Recovery of chromium by acidification..... 61
5.2 Recommendation..... 62

REFERENCES..... 64

APPENDICES..... 67

BIOGRAPHY..... 93

LIST OF FIGURES

Pages

2.1 Process of Tanning..... 11
2.2 Chromium hydroxide solubility..... 12
3.1 Flowchart of methodology of chromium recovery from tanning wastewater.. 26
4.1 Analysis of pH of tanning wastewater..... 29
4.2 Analysis of Chromium content of tanning wastewater..... 29
4.3 Analysis of COD content of tanning wastewater..... 30
4.4 Analysis of Na content in tanning wastewater..... 30
4.5 Analysis of TS content in tanning wastewater..... 31
4.6 Analysis of SS content in tanning wastewater..... 31
4.7 Analysis of TDS content of tanning wastewater..... 32
4.8 Analysis of Cl^- content in tanning wastewater..... 32
4.9 Concentrations of Ca in saline groundwater from four locations in dry season. 35
4.10 Concentration of Mg in saline groundwater from four locations in dry season 35
4.11 pH of saline groundwater at different seasons..... 36
4.12 Ca content of saline groundwater at different seasons..... 37
4.13 Mg content of saline groundwater at different seasons..... 37
4.14 Na content of saline groundwater at different seasons..... 38
4.15 Cl^- content of saline groundwater at different seasons..... 38
4.17 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: July 25, 2001..... 40
4.18 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: October 3, 2001..... 41
4.19 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: December 3, 2001..... 42
4.20 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: March 5, 2002..... 44
4.21 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: March 30, 2002..... 45
4.22 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: October 20, 2002..... 46
4.23 Optimum pH for precipitation of Ca & Mg: September 2, 2002..... 47
4.24 Optimum pH for Cr removal: July 20,2001..... 49
4.25 Optimum pH for Cr removal: April 30, 2001..... 50
4.26 Optimum pH for Cr removal: October 26, 2002..... 51

LIST OF FIGURES(Cont.)

Pages

4.27 Optimum pH for Cr removal: December 12, 2002 52
4.28 Optimum pH for Cr recovery: July 20, 2001 56
4.29 Optimum pH for Cr recovery: April 30, 2001 56
4.30 Optimum pH for Cr recovery: October 26, 2002 57
4.31 Optimum pH for Cr recovery: December 12, 2002 57
4.32 Optimum pH for Cr removal: July 20, 2001 59
4.33 Optimum pH for Cr removal: April 30, 2001 59
4.34 Optimum pH for Cr removal: October 26, 2002 60
4.35 Optimum pH for Cr removal: July 20, 2001 60

LIST OF TABLES

Pages

2.1 Wastewater characteristics of chrome tanning..... 10
2.2 Equilibrium constant of a amphoteric trivalent chromium 12
2.3 Principal aqueous species of environmentally important metal ions..... 13
2.4 Comparison of hydroxide reagent properties..... 14
2.5 Laboratory studies of the reaction between magnesium and commercially spent chrome tan liquors..... 16
4.1 Analysis result of tanning wastewater taken from Khon Kaen Tanner Group Co.Ltd., Phon District, Khon Kaen Province..... 28
4.2 Analysis result of pH, Ca, Mg, Na, Cl, Acidity and Alkalinity of saline groundwater samples taken from different sources and time..... 34
4.3 $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ precipitation of saline groundwater: July 25, 2001..... 40
4.4 $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ precipitation of saline groundwater: October3, 2001... 41
4.5 $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ precipitation saline groundwater: December 3, 2001... 42
4.6 Ca & Mg concentration white slurry of saline groundwater: March 5, 2002... 44
4.7 Ca & Mg concentration of white slurry saline groundwater: March 30, 2002..... 45
4.8 Ca & Mg concentration of white slurry saline groundwater: October 20, 2002..... 46
4.9 Ca & Mg concentration of white slurry saline groundwater: September2, 2002..... 47
4.10 Chromium removal efficiencies by $Mg(OH)_2$ & $CaCO_3$: July 20,2001..... 49
4.11 Chromium removal efficiencies by Mg(OH)2 & $CaCO_3$: April 30, 2001..... 50
4.12 Chromium removal efficiencies by Mg(OH)2 & $CaCO_3$: October 26, 2002..... 51
4.13 Chromium removal efficiencies by Mg(OH)2 & $CaCO_3$: December 12, 2002..... 52

LIST OF TABLES(Cont.)

Pages

4.14 Analyses of supernatant after precipitating by $Mg(OH)_2$ & $CaCO_3$ various sampling date..... 53

4.15 Recovery of Chromium from $Cr(OH)_3$ Precipitate various in sampling date..... 55

4.16 Chromium Removal by $Mg(OH)_2$ & $CaCO_3$ in model scale test various in sampling date and initial concentration..... 58