

การตกตะกอนของสังกะสีด้วยซัลเฟตริคควอตซ์ซึ่งแบคทีเรียในระบบคอลลิมน์แบบไร้อากาศ



นาย วรุฒ หริวงสานุภาพ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1106-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ZINC PRECIPITATION USING SULFATE REDUCING BACTERIA  
(SRB) IN ANAEROBIC COLUMN SYSTEM

Mr. Warut Hariwongsanupap

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 974-53-1106-5

Copyright of Chulalongkorn University



วรุฒ หริวงสานุภาพ : การตกตะกอนของสังกะสีด้วยซัลเฟตรีดิวซ์ซึ่งแบคทีเรียในระบบคอลัมน์แบบไร้อากาศ. (ZINC PRECIPITATION USING SULFATE REDUCING BACTERIA (SRB) IN ANAEROBIC COLUMN SYSTEM) อ. ที่ปรึกษา : ดร. พิชญ รัชฎาวงศ์ 97 หน้า.ISBN 974-53-1106-5.

ระบบบำบัดสังกะสีด้วยกระบวนการทางกายภาพและเคมีในปัจจุบันเป็นระบบแบบติดตั้ง ซึ่งต้องใช้ทั้งพื้นที่และเวลาในการก่อสร้างและติดตั้ง รวมไปถึงค่าใช้จ่ายในการดำเนินการและบำรุงรักษาที่ค่อนข้างสูง ระบบบำบัดแบบติดตั้งดังกล่าวไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งานในพื้นที่ห่างไกลที่ขาดแคลนอะไหล่ในการบำรุงรักษาระบบการตกตะกอนด้วยซัลไฟด์ วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อจะศึกษาความเป็นไปได้ในการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยสังกะสีเพื่อใช้ในพื้นที่ห่างไกลโดยมีแนวคิดในการที่จะออกแบบระบบบำบัดที่สามารถเคลื่อนย้ายได้ มีความคุ้มค่าทั้งทางด้านต้นทุนและการเดินระบบ ในวิทยานิพนธ์นี้ ได้มีการสร้างชุดปฏิบัติการ 2 ชุด ชุดปฏิบัติการทั้ง 2 ชุด จะมีการใส่ส่วนผสมของหิน เศษไม้และกากตะกอนจากถังหมักแบบไร้อากาศในปริมาตร 200 มิลลิลิตร โดยทั้งสองชุดปฏิบัติการนี้ มีความแตกต่างกันที่ ในชุดปฏิบัติการที่ 1 จะมีการเติมน้ำกลั่น และในชุดปฏิบัติการที่ 2 จะมีการเติมน้ำที่ได้จากการกรองของกากตะกอนของถังหมักแบบไร้อากาศจนเต็มความจุของชุดปฏิบัติการ หลังจากการเริ่มต้นปฏิบัติการ 31 วันแรก ได้แสดงถึงสภาวะที่เหมาะสมที่จะนำไปสู่ขั้นตอนการตกตะกอนของสังกะสี ประสิทธิภาพของระบบบำบัดที่ใช้ในการกำจัดสังกะสีในน้ำเสียจากความเข้มข้น หลังจากใส่สังกะสีครั้งแรกลงในชุดปฏิบัติการที่ 1 และ 2 มีค่า 93.43 และ 92.72 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ประสิทธิภาพในการบำบัดโลหะสังกะสีเมื่อใส่สังกะสีครั้งที่สองลงในชุดปฏิบัติการที่ 1 และ 2 มีค่า 54.78 และ 90.72 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และประสิทธิภาพในการบำบัดเมื่อใส่สังกะสีครั้งที่สามในชุดปฏิบัติการที่ 2 มีค่า 48.62 เปอร์เซ็นต์ จากการศึกษาพบว่ามีความสำเร็จในการเดินระบบบำบัดสังกะสีของชุดปฏิบัติการ โดยสามารถตรวจได้จากปริมาณความเข้มข้นสังกะสีที่สามารถบำบัดได้ และปริมาณการบำบัดสังกะสีทั้งหมดต่อปริมาตรของชุดปฏิบัติการมีค่าเท่ากับ 5.212 มิลลิกรัมต่อลิตรของปริมาตรของเหลวในชุดปฏิบัติการที่ 1 และ 10.367 มิลลิกรัมต่อลิตรของปริมาตรของเหลวในชุดปฏิบัติการที่ 2 ประสิทธิภาพในการบำบัดขึ้นอยู่กับความสามารถในการปรับตัวของซัลเฟตรีดิวซ์ซึ่งแบคทีเรียในระบบ โดยดูจากปริมาณของสังกะสีที่ถูกบำบัด ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการบำบัดและระยะเวลาของชุดปฏิบัติการที่สามารถใช้งานได้

สาขาวิชา...การจัดการสิ่งแวดล้อม.....ลายมือชื่อนิสิต.....  
 ปีการศึกษา.....2547.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

# # 4689404320 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORD: ZINC PRECIPITATION / HEAVY METAL CONTAMINATION / ANAEROBIC COLUMN REACTOR / SULFATE REDUCING BACTERIA

WARUT HARIWONGSANUPAP: ZINC PRECIPITATION USING SULFATE REDUCING BACTERIA (SRB) IN ANAEROBIC COLUMN SYSTEM, THESIS ADVISOR : PICHAYA RACHDAWONG, Ph.D., 97pp. ISBN 974-53-1106-5.

Most existing physical and chemical treatment technologies for zinc are stationary. They required space and time to construct with high operating and maintenance cost. Stationary treatment plant would not be able to work effectively in the remote area due to the lack of resources to maintain the full efficiency. This research was conducted to find the possibility to overcome the problem of treatment of zinc contaminated wastewater in the remote area. An idea on the use of portable or mobile treatment system was selected as the solution of the problems as it will provide the advantages of mobility, cost effectiveness and ease of operation. In this thesis, two reactors were constructed. Both reactors were added with the mixture matrix containing; stone, wood chips and 200 mL of anaerobic digested sludge. The different between the two reactor was that, reactor A were filled to the full capacity with deionized water and reactor B was filled to the full capacity with water from filtered anaerobic digested sludge after loaded with mixture matrix. After the startup period of 31 days, both reactors showed suitable conditions for zinc treatment. The efficiency of zinc treatment after the first addition of zinc in reactor A and B were 93.43 and 92.72% respectively. The efficiency of zinc treatment after the second addition of zinc in reactor A and B were 54.78 and 90.72% respectively. The efficiency of zinc treatment after the third addition of zinc in reactor B was 48.62%. The results of this research showed a success in term of zinc removed. The treatment efficiency in reactor A was 5.212 mg of total zinc per liter of liquid volume and reactor B was 10.367 mg of total zinc per liter of liquid volume. The treatment efficiency was much based on the adaptation of the Sulfate Reducing Bacteria (SRB), for the treating of zinc and the duration of the reactor working period.

Field of study Environmental Management Student's signature.....*Warut H.*

Academic year 2004 Advisor's signature.....*Pichaya R.*

## ACKNOWLEDGMENTS

First and foremost, the author wishes to express my sincerest gratitude and great appreciation to his thesis advisor, Dr. Pichaya Rachdawong for his encouragement, valuable guidance, and insightful comments, throughout his graduate thesis. The author also grateful and gratitude my thesis committee members, Asst. Prof. Dr. Sutha Khaodhiar, Dr. Manaskorn Rachakornkij, Dr. Khemarath Osathapan, for their interest in service as reading committee members.

The author is very grateful to the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management Program (NRC-EHWM) for initial funding of the thesis. The author also would like to thank the laboratory department of ERIC and their staffs' members for their helpfulness and assistance throughout his thesis.

Most particular, the author fell pound to dedicate this thesis with due respect to his beloved mother and his family. Without their inspiration, love, wholehearted understanding, constant source of encouragement and support throughout the author life this research would not have happened. Finally the author would like to thank all his friends at NRC-EHWM for all their valuable recommendation and useful information throughout the time he studied.

# CONTENTS

	<b>Page</b>
ABSTRACT IN ENGLISH.....	iv
ABSTRACT IN THAI .....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURES.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 General.....	1
1.2 Objectives of the study.....	2
1.3 Hypotheses.....	2
1.4 Scopes of the Study.....	2
CHAPTER II LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Background.....	3
2.1.1 Landfill status.....	3
2.1.2 Acid Mine Drainage (AMD) status.....	4
2.1.3 Problem statement.....	5
2.2 Waste composition in Thailand.....	6
2.3 Advantage and disadvantage of anaerobic process of biological pretreatment of wastewater.....	8
2.4 Characteristics of leachate.....	9
2.5 Indicator parameters that describe the quality of landfill leachate and wastewater.....	9
2.6 Characteristic of Zinc.....	10

	<b>Page</b>
2.7 Heavy metal removal technologies.....	12
2.7.1 Immobilization technologies.....	12
2.7.2 Solubility of metals.....	13
2.7.3 Zinc removal.....	15
2.8 Characteristics of sulfur bacteria.....	16
2.9 Heavy metal precipitation in soil by the use of sulfate reducing bacteria (SRB).....	17
2.10 Heavy metal precipitation in wastewater by the use of sulfate reducing bacteria (SRB).....	18
2.11 Limited on the lifetime and treatment efficiency of reactor.....	21
2.12 Related studies.....	22
 CHAPTER III METHODOLOGY.....	 25
3.1 Methodology .....	25
3.1.1 Materials testing.....	25
3.1.1.1 Materials selection of the reactive mixture in the column.....	25
3.2 Experimental set-up and procedure .....	30
3.2.1 Configuration of the anaerobic reactors.....	30
3.2.2 Characteristics of mixture matrix.....	32
3.2.3 Experimental startup and operation.....	32
3.2.4 Addition of zinc (Zn).....	34
3.3 Sampling and analytical protocols.....	34
3.4 Gas analysis.....	35
3.5 Wastewater analysis.....	36
3.6 Heavy metal analysis.....	37
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	 38
4.1 Experiment startup and operation .....	39



	<b>Page</b>
4.2 Zinc addition.....	44
4.2.1 First addition of Zinc (10 mg/L) .....	44
4.2.2 Second addition of Zinc (50 mg/L).....	49
4.2.3 Third addition of Zinc for reactor B (50 mg/L).....	56
4.3 Mass balance.....	62
4.4 Gas analysis.....	65
4.4.1 Gas production.....	65
4.5 Zinc Sulfide Precipitation.....	65
 CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....	 66
5.1 Conclusion.....	66
5.2 Recommendation for future work.....	68
 REFERENCES.....	 69
APPENDICES.....	76
APPENDIX A.....	77
APPENDIX B.....	78
APPENDIX C.....	79
APPENDIX D.....	82
APPENDIX E.....	88
APPENDIX F.....	93
BIOGRAPHY.....	97

**LIST OF TABLES**

	Page
Table	
2.1 Waste composition in Thailand.....	7
3.1 The leaching tests on Lime stone and Spinel Mineral.....	26
3.2 The summary of the leaching tests.....	27
3.3 Characteristic of the dewatered anaerobic digested sludge.....	29
3.4 Nutrient composition.....	34
3.5 Frequency and Analysis Methods for the test of wastewater and gas parameters.....	37

## LIST OF FIGURES

Figure										Page
2.1	Zinc powder.....									11
2.2	Solubilities of metal hydroxides and sulfides.....									14
2.3	Solubility of metal ions as function of pH.....									15
3.1	Experiment methodology.....									25
3.2	Lime stone .....									26
3.3	Spinel mineral .....									26
3.4	Red wood chips from local sawmill.....									28
3.5	Digested sludge (a) front view and (b) top view.....									29
3.6	Experiment Set-up.....									31
3.7	Experiment startup.....									33
3.8	Wastewater Leachate, (a) front view and (b) top view.....									33
4.1	Oxidation-Reduction Potential (ORP) value during the startup of the system.....									39
4.2	pH value during the startup of the system.....									39
4.3	Alkalinity value during the startup of the system.....									40
4.4	Sulfates reduction during the startup of the system.....									41
4.5	Sulfides production during the startup of the system.....									41
4.6	Orthophosphate values during the startup of the system.....									42
4.7	Ammonia Nitrogen values during the startup of the system.....									43
4.8	COD values during the startup of the system.....									43
4.9(a)	Values of zinc concentrations after the first addition of zinc (10 mg/L) in the first 180 minutes.....									44
4.9(b)	Values of zinc concentrations after the first addition of zinc (10 mg/L) over the period of 7 days.....									44
4.10(a)	Values of Sulfate after the first addition of zinc (10 mg/L) in the first 180 minutes.....									46
4.10(b)	Values of Sulfate after the first addition of zinc (10 mg/L) over the period of 7 days.....									46
4.11(a)	Values of Sulfide after the first addition of zinc (10 mg/L) in the first 180 minutes.....									47

	Page
4.11(b) Values of Sulfide after the first addition of zinc (10 mg/L) over the period of 7 days.....	47
4.12(a) ORP values after the first addition of zinc (10 mg/L) in the first 180 minutes.....	48
4.12(b) ORP values after the first addition of zinc (10 mg/L) over the period of 7 days.....	48
4.13 COD values of after the first addition of zinc (10 mg/L) over the period of 7 days.....	49
4.14(a) Zinc concentration after the second addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	50
4.14(b) Zinc concentration after the second addition of zinc (50 mg/L) over the period of 9 days.....	51
4.15(a) Values of Sulfate after the second addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	52
4.15(b) Values of Sulfate after the second addition of zinc (50 mg/L) over the period of 9 days.....	52
4.16(a) Values of Sulfide after the second addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	53
4.16(b) Values of Sulfide after the second addition of zinc (50 mg/L) over the period of 9 days.....	53
4.17(a) ORP values after the second addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	54
4.17(b) ORP values after the second addition of zinc (50 mg/L) over the period of 9 days.....	54
4.18 COD values after the second addition of zinc (50 mg/L).....	55
4.19(a) Zinc concentration after the third addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	56
4.19(b) Zinc concentration after the third addition of zinc (50 mg/L) over the period of 7 days.....	57
4.20(a) Values of Sulfate after the third addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	58

	Page
4.20(b) Values of Sulfate after the second addition of zinc (50 mg/L) over the period of 7 days.....	58
4.21(a) Values of Sulfide after the third addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	59
4.21(b) Values of Sulfide after the third addition of zinc (50 mg/L) over the period of 7 days.....	59
4.22(a) ORP values after the third addition of zinc (50 mg/L) in the first 180 minutes.....	60
4.22(b) ORP values after the third addition of zinc (50 mg/L) over the period of 7 days.....	60
4.23 COD values after the third addition of zinc (50 mg/L).....	61

## NOMENCLATURES

AA	= Atomic adsorption
Al	= Aluminum
AMD	= acid mine drainage
ARD	= Acid rock drainage
As	= Arsenic
BMA	= Public Cleaning Bangkok Metropolitan Admin
BOD	= Biochemical oxygen bacteria
BPMS	= Bacterially produced metal sulfide
Ca	= Calcium
CO <sub>2</sub>	= Carbon dioxide
CaO	= Lime
Cd	= Cadmium
Cl	= Chlorine
COD	= Chemical oxygen demand
Cu	= Copper
DI	= Deionized water
FBR	= Fluidize bed reactor
Fe	= Iron
FeS	= Ferrous sulfite
PRBs	= Permeable reactive barriers
Mg	= Magnesium
MPBs	= Methanogenic
H <sub>2</sub>	= Hydrogen gas
H <sub>2</sub> S	= Hydrogen sulfide
MCL	= Maximum concentration limit
MSW	= Municipal solid waste
Mg(OH) <sub>2</sub>	= Magnesium hydroxide
Mn <sup>2+</sup>	= Manganese
NaOH	= Caustic
Ni	= Nickel
ORP	= Oxidation-reduction potential
Pb	= Lead

PCD	= Pollution Control Department
ppm	= Part per millions
SRB	= Sulfate reducing bacteria
SRM	= Sulfate reducing microorganism
$\text{SO}_4^{2-}$	= Sulfate
$\text{S}^{2-}$	= Sulfide
U.S. EPA	= United States Environmental Protection Agency
UASB	= Upflow anaerobic sludge blanket
VOA	= Volatile organic acids
Zn	= Zinc