

With increase of NaCl from 0 to 30 g/l, the effluent T-N for Model A increased from 2.8 to 7.8 mg/l whereas the removal efficiency dropped from 88 to 68 percent, respectively (Figure 4). The corresponding number for Model B was 3.7 to 7.4 mg/l and 85 to 70 percent, respectively. This T-N concentration is considered low, according to discharge standards of 10 mg/l of many countries. That is both systems could effectively withstand a very high salt dose of 30 g/l, indicating a good salt tolerating capability or salt adaptability of nitrogen bacteria in the AA/A process. Figure 5 shows different species of nitrogen in the effluent at different NaCl concentrations in Models A and B; somewhat lower TKN and higher $\text{NO}_3\text{-N}$ in the effluent of system B indicated a little better performance in terms of nitrification of this system than that of System A. It is noted however that this difference was not so distinct.

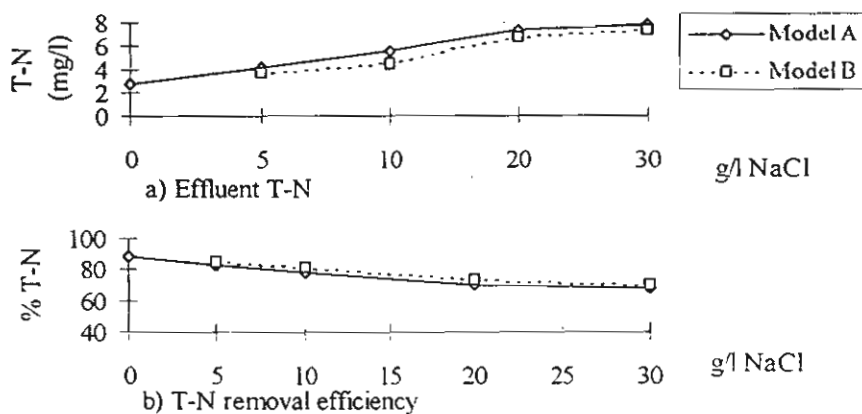


Figure 4. Total nitrogen concentration in the effluent and T-N removal.

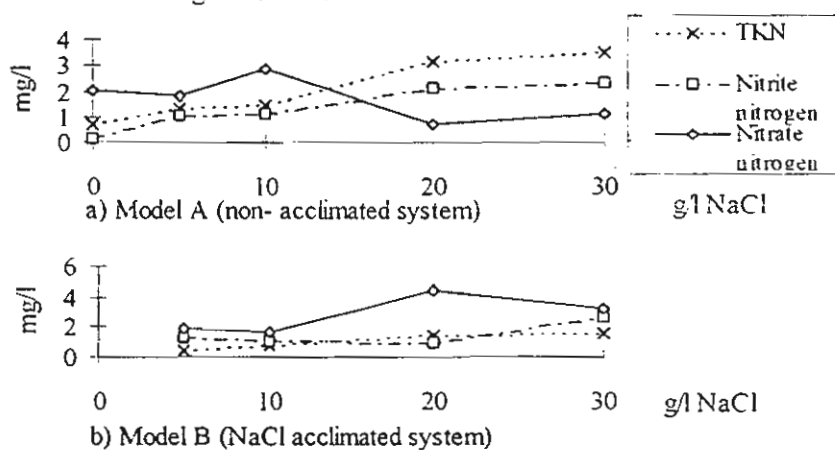


Figure 5. Nitrogen species in the effluent of both systems.

In Model A, the nitrate decreased while TKN increased in the aerobic tank with increase of salt, showing some salinity effect on the nitrification process. This reduction in efficiency of nitrifiers explained why TKN in the anoxic tank increased at

high NaCl cases (Figure 6). At the control condition of 0 g/l NaCl, negligible amount of TKN and nitrite nitrogen was seen in the aerobic tank while the nitrate nitrogen was high, showing the relatively complete nitrification. At higher concentration of 5-10 g/l NaCl, nitrite and nitrate nitrogen in this tank were higher, indicating a certain effect on nitrobacter which could not convert all nitrite to nitrate. On the other hand, when NaCl dose went to 20-30 g/l, less nitrification could take place, as seen by low nitrite and nitrate in the aerobic tank. Again, this salinity effect was not so rigorous and the difference in the concentration of nitrogen species at all stages was very little. For Model B in which bacteria continually adapted to higher salinity, effects on the nitrifiers was negligible (Figure 7). TKN in all tanks was almost equal at all NaCl doses whereas no nitrite was seen in the anoxic unit. In brief, nitrogen bacteria could develop to be so tolerating to high salinity of as high as 30 g/l and not much salt effect was anticipated on this type of bacteria in the AA/A process.

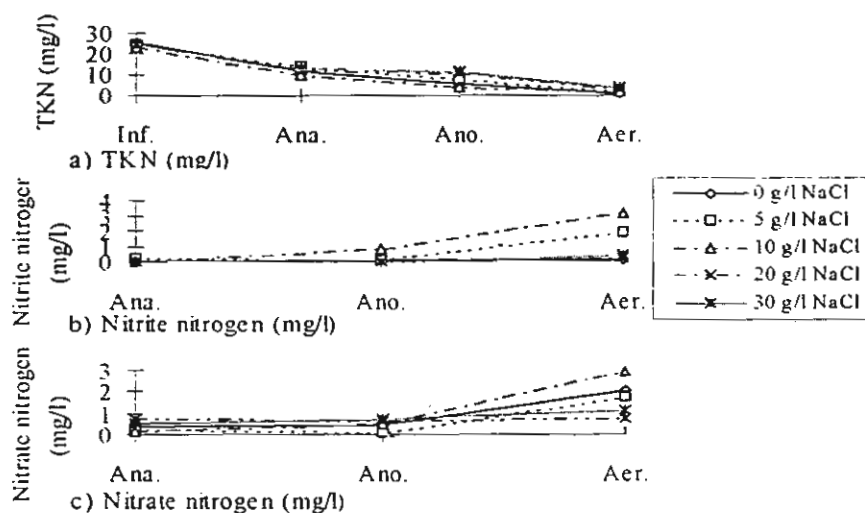


Figure 6. Nitrogen species at different stages of Model A.

Figure 8 shows the poor performance regarding the P removal of both systems. Filtered or soluble phosphorus concentration in the effluent was very high (7.7 to 10.3 mg/l P) even in the control unit (7.7 mg/l P) of no chloride addition, indicating there was no P luxury uptake and PAB in this system though the P removal efficiency of Model B was a little better than that of Model A. The phosphate content in dried mixed liquor of about 1.5-2.2 percent was approximately the same as that of conventional activated sludge system (Figure 9). This is probably because of in suitable environment of high temperature of 28-33 °C (Mamais and Jenkins, 1992) and insufficient time for PAB to proliferate (Okada *et al*, 1991). It is therefore not clear if salt had any unfavorable impact on the PAB and a definite conclusion could not be drawn in this case.

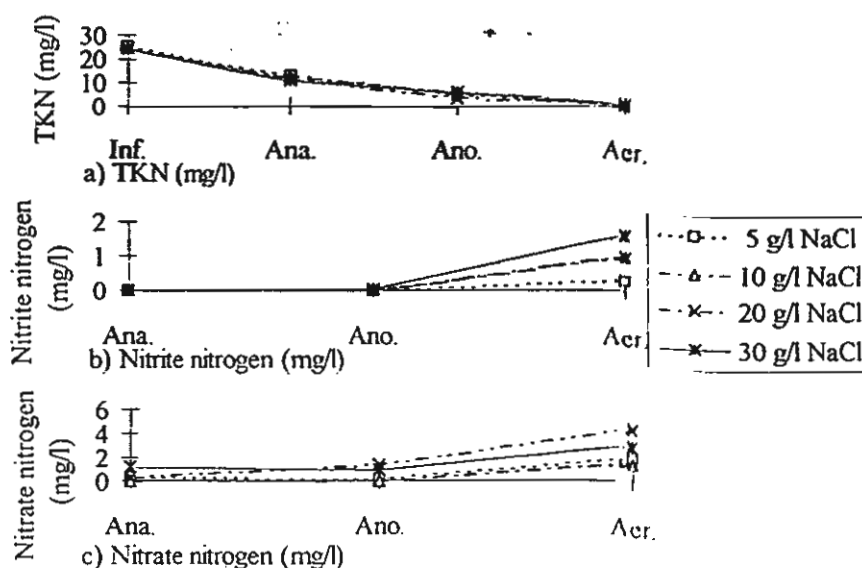


Figure 7. Nitrogen species at different stages of Model B.

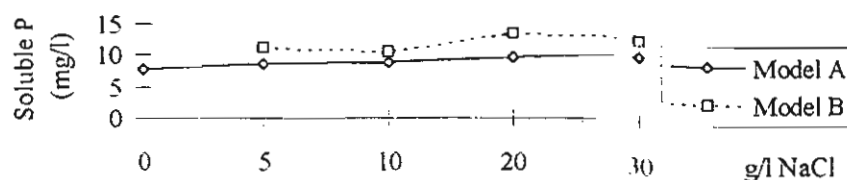


Figure 8. Soluble phosphorus in the effluent at different NaCl doses.

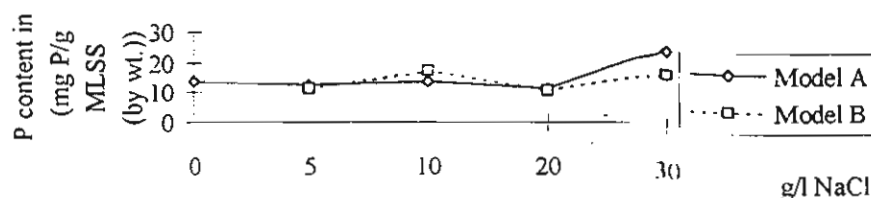


Figure 9. P content in dried MLSS.

CONCLUSIONS

Salinity tolerating capability of carbon bacteria was apparently less than that of nitrogen bacteria. With increase of NaCl from 0 to 30 g/l in the non-acclimated Model A, the COD removal efficiency dropped from 97 to 60 percent while the T-N reduction decreased only from 88 to 68 percent. With inoculation of NaCl acclimated seed and with more time for adaptation as that in Model B, some enhancement of COD removal efficiency (71 percent) was seen but only very little improvement in T-N

removal was achieved. The discharge in all cases was very low in T-N concentration (2.8-7.8 mg/l). Most of COD reduction occurred in the anaerobic stage but the COD reduction level in this particular tank decreased with NaCl concentrations. With inoculation of acclimated seed and with longer exposure to high salt during runs, the system could adapt itself and the level of COD reduction in different tanks was back to be similar to that of the control unit. The upper limit of salt was presumably 20 and 30 g/l NaCl for the carbon and nitrogen bacteria, respectively. The luxury P uptake was not seen in this study and the adaptability of PAB to salinity was therefore not conclusive.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by the Thailand Research Fund.

REFERENCES

- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation (1995), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., Washington, D.C.
- Hamoda, M.F. and Al-Attar, I.M.S. (1995). Effect of High Sodium Chloride Concentration on Activated Sludge Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 31, 61-72.
- Kincannon, D.F., and Gaudy, A.F. (1966). Some Effect of High Salt Concentrations on Activated Sludge. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 38, 1148-1159.
- Lawton, G.W. and Eggert, E. (1957). Effect of High Sodium Chloride Concentrations on Trickling Filter Slimes. *Sew. Ind. Wastes*, 29, 1228-1237.
- Matsuo, Y. and Hosobora, K., (1988). An Experiment Study on Anaerobic Aerobic Sludge Process Characteristics of the Phosphorus Uptake Reaction. The 3rd WPCF/JSWA Joint Technical Seminar on Sewage Treatment Technology, Tokyo.
- Mamais, D. and Jenkin, D. (1992). The Effect of MCRT and Temperature on Enhanced Biological Phosphorus Removal. *Wat. Sci. Tech.*, 26, 995-965.
- Okada, M., Murakami, A., Lin, C.K., Ueno, Y. and Okubo, T. (1991). Population Dynamics of Bacteria for Phosphorus Removal in Sequencing Batch Reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 23, 775-763.
- Randall, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D. (1992). Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal, pp.402-412, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania.
- Stewart, M.J., Ludwig, H.F. and Kearns, W.H. (1962). Effect of Varying Salinity on Extended Aeration Process. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 34, 1161-1177.
- Tokuz, R.Y. and Eckenfelder, W.W. Jr. (1979). The Effect of Inorganic Salts on the Activated Sludge Process Performance. *Wat. Res.*, 13, 99-104.

ZINC EFFECTS ON THE ORGANICS AND NITROGEN REMOVAL BY AN ANOXIC/OXIC PROCESS

Thongchai Panswad and Panyarat Polprucksa

*Department of Environmental Engineering
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

ABSTRACT

A bench-scale anoxic/oxic activated sludge process with HRT of 1.2 and 12 hours, respectively, was investigated with a synthetic wastewater of COD:N:P of 500:40:10 mg/l and zinc dose of 0 (control), 10, 25, 35 and 50 mg/l, respectively. With θ_c of 10 days, F/M of 0.3 and MLSS about 1900-3200 mg/l, the process could achieve high COD and TN removal of 96 and 82-85 percent, respectively, for the whole range of zinc doses, except at 50 mg/l Zn where the TN removal dropped to 70 percent efficiency. After the steady state, the process was shocked with 300 mg/l Zn for 4 days, during which the COD and TN removal for the control unit dropped to 40 and 33.5 percent, respectively. However, after the recovery period of some 9 to 13 days, the COD and TN removal could go back to the original situation, except at 50 mg/l dose where the TN reduction efficiency went back to only 55 percent. This finding showed higher zinc impact on nitrogen bacteria than on carbon bacteria. Zinc was shown to be sorbed into bacteria cells; higher zinc content in cells increased from 68 to 204 mgZn/g MLSS (dry weight) at the 10 to 50 mg/l Zn cases, respectively. During the shock period, this number went up to as high as 344 mgZn/g MLSS, but again dwindled to almost the same content when the system was allowed to recuperate. Elutriation of zinc from the cells and the system was the probable explanation for this occurrence. The treated effluent had a very low Zn concentration of 1.5 mg/l (0.3 mg/l for filtrate sample) and could be freely disposed to the environment.

KEYWORDS

BNR; zinc; anoxic-oxic; nitrogen removal

INTRODUCTION

Heavy metals are known to be toxic to biological treatment systems. Zinc is one of the main impurities found in wastewaters and was chosen to be investigated in this anoxic-oxic study. Several other researchers have reported the zinc effects on other traditional biological processes (Barth, 1965; Neufeld and Hermann, 1975; Neufeld, 1976; Watanagera, 1983; Waara, 1992; Moriyama, 1992; Guamaes, 1994).

METERIALS AND METHODS

Table 1 show the laboratory and operational setup of this study. An anoxic tank with 1 l capacity was put ahead of a 10 l oxic tank, with the corresponding HRT of 1.2 and 12 hours, respectively. The sludge recycle flowrate (Q_{RAS}) was set at 50 percent of the incoming flow (Q_1) while the internal recirculation (Q_{IR}) was 2.0 times Q_1 . The sludge age and F/M ratio were 10 days and approximately 0.3, respectively, whereas the MLSS was kept at 1,900-3,200 mg/l. The excess sludge of 1.1 litre per day was manually withdrawn from the aeration tank and after settling for 30 min the supernatant was sent back to the system so that the effect on HRT was minimized. The feed COD, TKN and TP were 500, 40 and 10 mg/l, respectively, see Table 2. Zinc stock solution was separately fed to the system so that the zinc precipitation in the wastewater holding tank was avoided. The final zinc concentration to the process was 0 (control), 10, 25, 35 and 50 mg/l. After the process performance based on COD and TN removal at the steady state condition was investigated, the system was further shocked with 300 mg/l Zn for 4 days before going back to the pre-shock (0 to 50 mg/l Zn) state and the process performance was again studied and then compared with the earlier results.

Table 1 Operational conditions in this study.

1. Flowrate (Q_1), (l/d)	20	6. Total HRT, (day)	0.55
2. Sludge Recycle flowrate(Q_{RAS}), (l/d)	10	7. SRT, (days)	10
3. Recirculation flowrate (Q_{IR}), (l/d)	40	8. Feed COD, (mg/l)	500
4. Anoxic volume, (l)	1	TKN, (mg/l)	40
HRT, (hrs)	1.2	TP, (mg/l)	10
5. Oxic volume, (l)	10	9. F/M, (day ⁻¹)	0.3
HRT, (hrs)	12	10. MLSS, (mg/l)	1900-3200

Table 2 Composition of the synthetic wastewater.

Constituents	Concentration (mg/l)	Constituents	Concentration (mg/l)
Sugar	358 (500mg/l as COD)	FeCl ₃	6
KH ₂ PO ₄	33.5 (10mg/l as P)	NaHCO ₃	325
(NH ₄) ₂ SO ₄	188.6 (40mg/l as N)	CaCl ₂	8.5
MgSO ₄ .7H ₂ O	135		

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 illustrates the filtrate COD in the anoxic tank and the effluent as well as the total COD in the effluent. It is noted that data for the first some 7 days were taken after the steady state had already been reached for some time (7 to 12 days). Most organic carbon in terms of COD was removed in the anoxic stage and after a certain period of acclimation, the zinc dose up to 50 mg/l did not affect the system performance, based on the last-5 days-average soluble or filtrate COD. The soluble COD removal efficiency was 96 percent throughout the whole range of zinc concentration, see Figure 2. However, at high zinc dose of 50 mg/l, a not so good

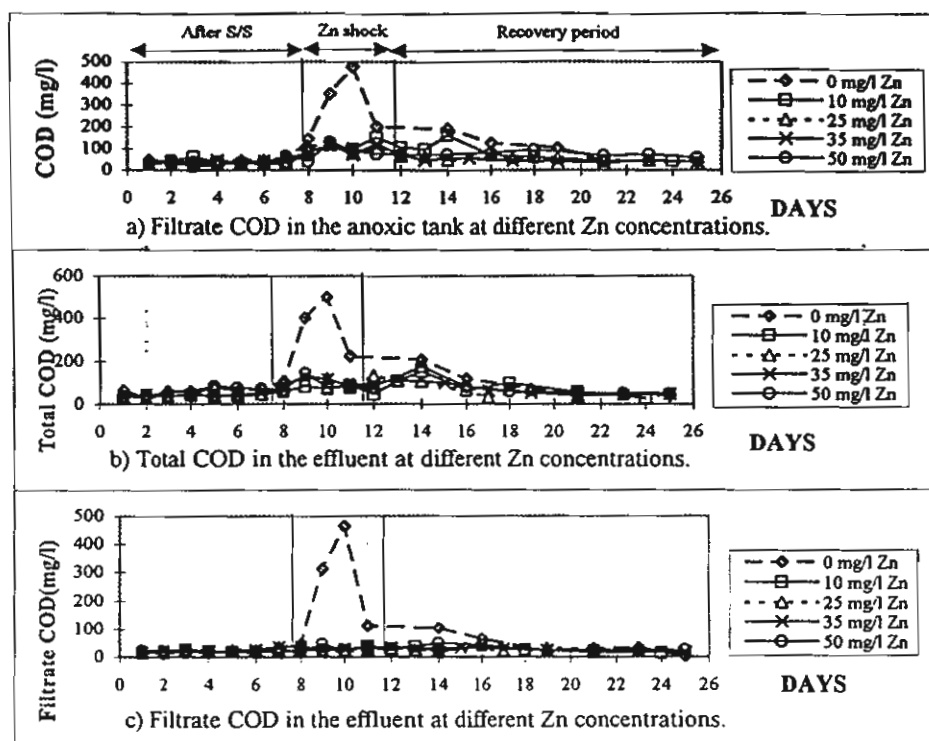


Figure 1 COD in the anoxic tank and treated effluent.

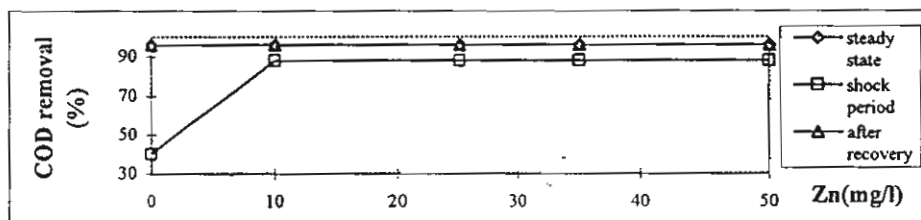


Figure 2 Soluble COD removal efficiency at steady state, during shock and after recovery period.

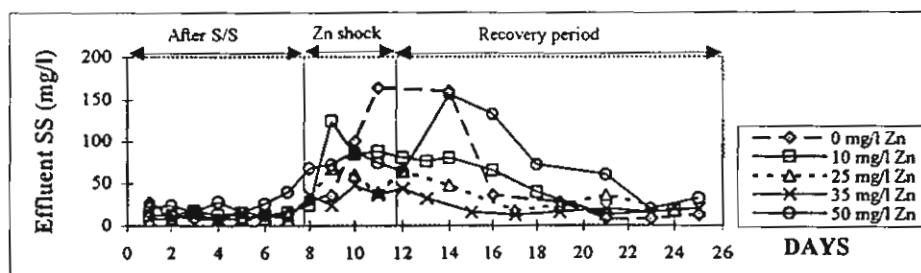


Figure 3 Effluent SS at different stages and zinc doses.

settling capability was achieved and high concentration of SS (32 mg/l) was apparent in the effluent (see Figure 3), resulting in lower total COD removal of 92 percent.

During the shock period, some effects from high zinc dose were clearly seen at the anoxic stage, especially when the bacteria had not been exposed to zinc contamination before (control condition of 0 mg/l Zn), see Figure 1a. The DO level in the anoxic tank during the shock period apparently went up to as high as 4-5 mg/l for this control circumstance (Figure 4a), because of the high DO and nitrate present in the recirculated flow and the non-activeness of the 'shocked' denitrifiers. ORP in the anoxic stage as shown in Figure 4c also confirmed the adverse impact of zinc on denitrifiers and carbon bacteria at both steady state and during shock load, with higher effect on the less acclimatized (exposed to less zinc dose) systems. The increase of ORP in the anoxic tank during the shock stage reflected less denitrification in the process. The effects of zinc were somewhat however reduced in the oxic stage, as shown by a higher COD removal at the final discharge, especially when filtrate COD was taken into account (Figure 1), ORP in the oxic tank for the same shock period was quite similar to that prior to the shock, see Figure 4d. For the control unit of 0 mg/l Zn, the zinc shock effect on the COD removal was quite high, the COD removal went down from 96 to only 40 percent whereas that for the zinc pre-exposed condition dropped only a little to 88 percent, see Figure 2. This finding demonstrated that the anoxic/oxic process regarding COD removal could adapt really well to the zinc dose up to 50 mg/l concentration.

From Figures 1, 3 and 4c, it is apparent that it took the system some time (9 to 13 days) to get recovered back to the initial conditions, the COD removal efficiency went back to as high as 96 percent, as shown in Figure 2. However, based on ORP in the anoxic tank (Figure 4c) it took the control unit less time for the recuperation. The probable explanation is because of higher zinc sorption into bacterial cells under higher Zn doses (Figure 5) and it therefore required longer time for the zinc elutriation from the process. The zinc content in cells, expressed as mg Zn per g MLSS (dry weight) increased from 80 to 203 and from 68 to 204 mg Zn/g MLSS for the 10 to 50 mg/l Zn scenarios for the anoxic and oxic tanks at the steady state condition, respectively. The different ratio of feed COD and Zn which resulted in different zinc content in bacterial cells could definitely affect the process performance (Panswad and Polprucksa, 1998). More sorption of zinc into cells was obvious during the zinc shock period, with more sorption per cell mass (436 mg Zn /g MLSS) under the oxic stage than the anoxic step (344 mg Zn /g MLSS). However after the elutriation of zinc through the recovery period, the cell zinc content decreased to approximately the same as that before the shock at every zinc dose condition.

Figure 6 illustrates the concentration of different species of nitrogen under the 3 operation stages at various zinc doses. The total nitrogen removal, was 82 to 85 percent at the steady state condition for 0 to 35 mg/l Zn cases and dropped a little to 70 percent at 50 mg/l Zn condition (Figure 7). Moreover, at this highest dose of zinc, more ammonia and nitrite but less nitrate were seen in the oxic tank (Figures 6b, d and f) or less degree of nitrification was achieved. This happening coupled with very high

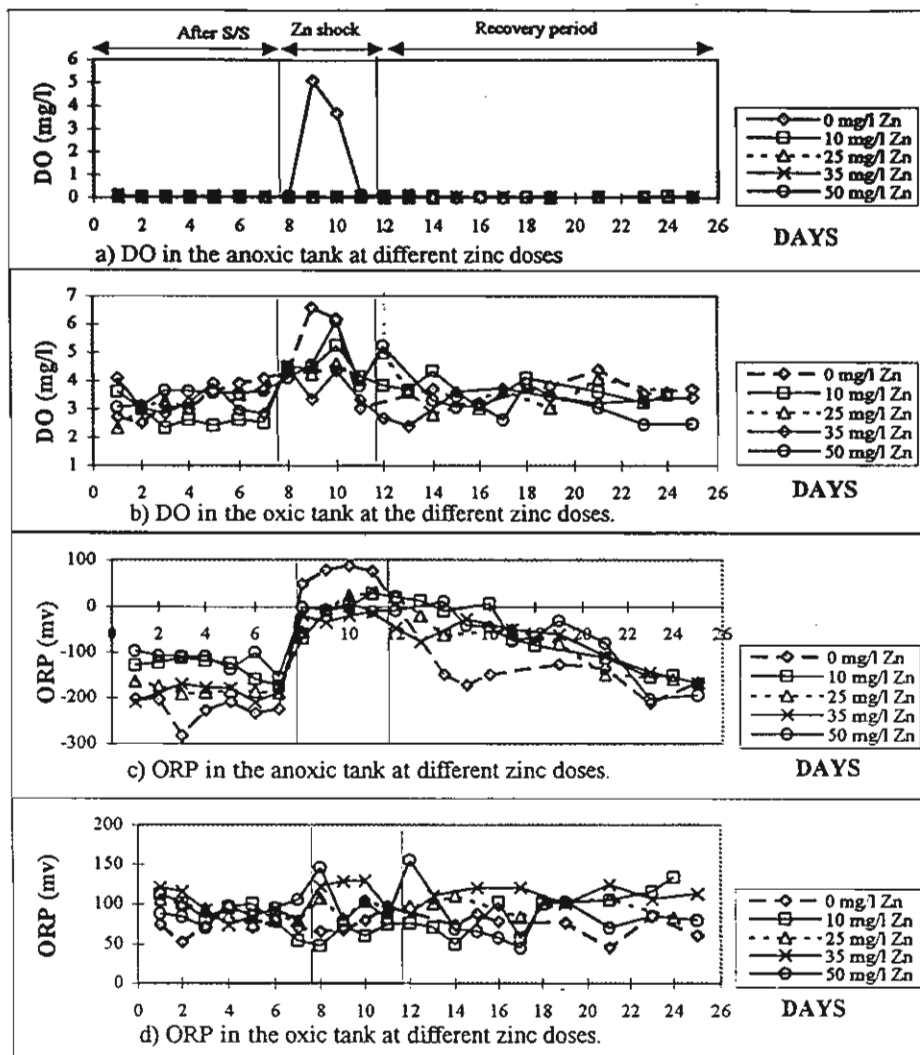


Figure 4 DO and ORP under the anoxic and oxic stages at different zinc doses

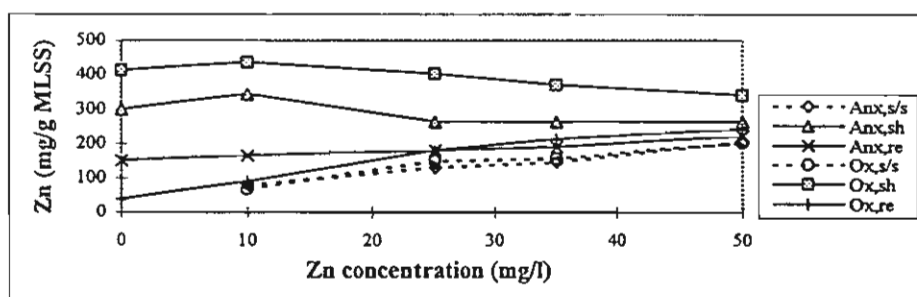


Figure 5 Zinc content in dried cells.

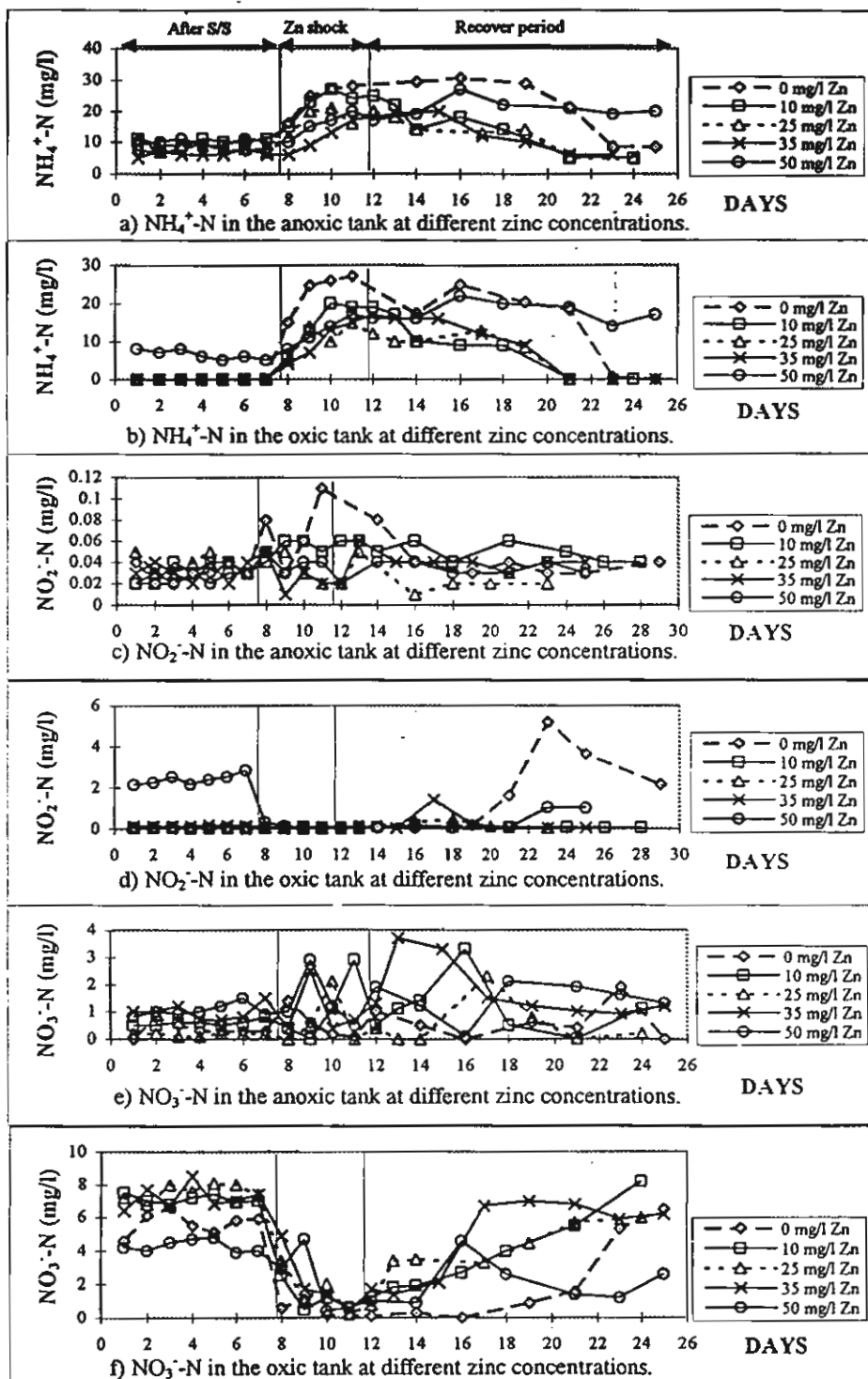


Figure 6 Different species of nitrogen in the system at different zinc doses.

COD removal at all zinc doses showed a little higher impact of zinc on nitrogen bacteria than on carbon bacteria, see Figures 2 and 7. The effect of 50 mg/l Zn on nitrobacter should be also higher than on nitrosomonas. High ammonia and low nitrate concentrations in the oxic tank under the shock period showed the impact of zinc on the nitrifiers, see Figures 6b and f. This impact was apparently even more pronounced at no or low zinc dose cases. TN removal was only 33.5 and 50 percent for the 0 and 10 mg/l Zn case (Figure 7). Figures 4c and 6e show higher ORP and nitrate in the anoxic tank, meaning that the denitrifiers were also affected by the zinc shock dose than on carbon bacteria, see also Figures 2 and 7. On the other hand, when the system was subsequently dosed at the initial zinc concentrations, it could not perform equally well until 10 to 13 days later, with longer time needed for the control case, see Figures 6a and b. However, at the 50 mg/l Zn dose, the process could not fully recover and the ammonia content in both the anoxic and oxic stages could not drop down to zero as earlier witnessed. Figure 7 also show the incapacity of the nitrogen bacteria to fully recover back to the original state at 50 mg/l Zn.

The system could produce the effluent with high quality in terms of average zinc concentration of 1.1 to 1.8 and 0.6 to 3.2 mg/l Zn at the steady state and after the recovery period, respectively. This is comparable to the 5 mg/l Zn Thailand standard (Table 3). However, during the shock period, the zinc level increased as expected to a very high level of 110 to 636 mg/l Zn.

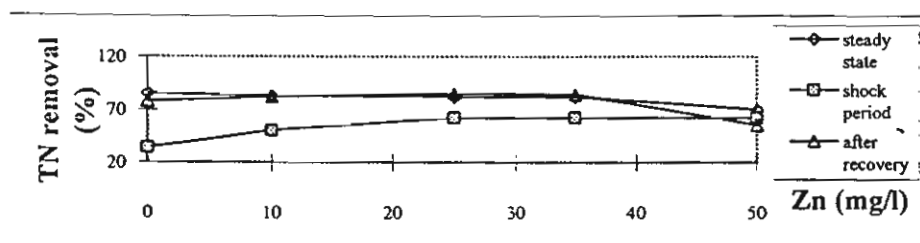


Figure 7 TN removal efficiency at three different operational stages.

Table 3 Zinc concentration in treated effluent.

Zinc dose(mg/l)	Steady state		Shock period		After recovery	
	filtered	non-filtered	filtered	non-filtered	filtered	non-filtered
0	-	-	400	636	0.8	6
10	0.3	1.2	116	142	0.7	3.2
25	0.3	1.8	105	142	0.4	0.6
35	0.1	1.1	90	110	0.2	0.7
50	0.3	1.5	143	168	0.3	2.6

CONCLUSIONS

Not much effect of as high as 50 mg/l zinc could be noticed on the COD removal capability of the anoxic/oxic process. The same condition could also be drawn for the

total nitrogen removal, except at 50 mg/l Zn where the efficiency dropped a little from 85 to 70 percent. When shocked with high dose of 300 mg/l Zn for 4 days, the control system which had not earlier been exposed to zinc dropped in both the COD and TN removal efficiency but this removal capability increased with the level of zinc acclimation (prior continuous exposure to 10 - 50 mg/l zinc for some 14 days). Higher effect was evident on nitrogen bacteria than on carbon bacteria during this shock stage. After recuperation period of 9 to 13 days, the anoxic/oxic process could however fully recover back to the original capacity regarding COD and TN reduction. Only a drop in TN removal from 70 to 55 percent at the high dose of 50 mg/l was apparent. Zinc sorption into cell based on mg Zn/g MLSS(dry weight) increased with the dosage of zinc to the system, resulting in low zinc concentration in the discharged effluent which was much less than Thailand standard of 5 mg/l.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by the Thailand Research Fund.

REFERENCES

- Barth, E.F., Ettinger, M.B., Salotto, B.V. and McDermott, G.N. (1965). Summary Reports on the Effect of Heavy Metals on the Biological Treatment Process. *JWPCF*. 58, 88-96.
- Gumaelius, L. (1994). Development of a Biomarker for Denitrification of Wastewater: Effects of Process Variables and Heavy Metals. *Proceedings WEFTEC '94*, 67th Annual Conference and Exposition. 1., Virginia.
- Lester, J.N. (1987). *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. 2. CRC Press, Inc., Florida.
- Moriyama, K., Lobayashi, Y., Mori, T., Nakahara, H. and Chino, M. (1992). Accumulation of Zinc in Activated Sludge. *Wat. Sci. Tech.* 26, 2133-2136.
- Neufeld, R.D. and Hermann, E.R. (1975). Heavy Metal Removal by Acclimated Activated Sludge. *Journal WPCF*. 47, 2, 310-329.
- Neufeld, R.D. (1976). Heavy Metal - Induced Deflocculation of Activated Sludge. *Journal WPCF*. 48, 8, 1940-1947.
- Panswad, T. and Polprucksa, P. Treatability of normal and high COD wastewater with zinc contamination by an anoxic/oxic system. Water Environmental Federation, to be presented in WEFTEC Asia '98 on March 8-11, 1998. Singapore.
- Randall, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D. (1992). Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal, pp.402-412, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania.
- Waara, K.O. (1992). Effect of Copper, Cadmium, Lead and Zinc. *Wat. Res.* 26, 3, 355-364.
- Wattanagira, S. (1983). Effects of Lead and Zinc to Completed Activated Sludge Process, Master's Thesis. Graduate school, Chulalongkorn University, Thailand.

SPECIFIC OXYGEN UPTAKE, NITRIFICATION AND DENITRIFICATION RATES OF A ZINC- ADDED ANOXIC/OXIC ACTIVATED SLUDGE PROCESS

Thongchai Panswad and Panyarat Polprucksa

*Department of Environmental Engineering
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.*

ABSTRACT

The objective of this research was to study the specific oxygen uptake rate (SOUR), specific nitrification rate (SNR) and specific denitrification rate (SDNR) of an anoxic/oxic activated sludge process fed with zinc-added synthetic wastewaters. Two sets of model called Model A (normal COD load) and B (high COD load) were established. The characteristics of synthetic wastewaters used in Model A were 500 mg/l COD, 40 mg/l TKN and 10 mg/l P while those of Model B were 3500 mg/l COD, 175 mg/l TKN and 25 mg/l P, respectively. The zinc doses varied from 0 (control) to 10, 25, 35 and 50 mg/l. When the two systems reached steady state, they were further shocked with 300 mg/l zinc for 4 days before getting back to the initial conditions. The SRT and F/M of both models were 10 days and 0.3 whereas the HRT for Models A and B was 13 hours and 2.5 days, respectively. The SOUR of Model A decreased with the increase of zinc concentration, from 15.12 to 7.2 mg O₂/g MLSS-hr, while that of Model B was relatively constant. The SNR of Model A also dropped with zinc doses to be from 4.0 to 1.4 mg NH₄⁺-N /g MLSS -hr and the SDNR was from 19.6 to 5.3 mg NO₃⁻/g MLSS-hr, respectively. Meanwhile, the SNR of Model B was relatively constant (1.5-1.8 mg NH₄⁺-N /g MLSS -hr) while the SDNR was 10.2 to 8.3 mg NO₃⁻/g MLSS -hr. At high COD load condition, the zinc dose applied here did not much affect the SNR and SDNR of the systems at the steady state. On the other hand, under the normal COD load condition, the SNR and SDNR was much higher than its high-loaded counterpart at low zinc conditions, but they decreased drastically when the zinc dose increased to 25-50 mg/l. With higher load and larger reactors in Model B, more bacteria mass was available, making the system more tolerable to high zinc dose. The SNR of Model A during the shock period dropped somewhat to 0.67 to 1.26 mg NH₄⁺-N /g MLSS -hr, whereas the SDNR decreased to 1.5 to 3.0 mg NO₃⁻/g MLSS -hr. The impact from zinc shock in such circumstances was higher on denitrifiers than on nitrifiers. However, the SNR of Model B were 0.77 to 1.5 mg NH₄⁺-N /g MLSS -hr and the SDNR were 2.9 to 6.15 mg NO₃⁻/g MLSS -hr. Not much effect on both nitrifiers and denitrifier was evident in this case. For Model A, the recoverability of nitrifiers was not so good while that of denitrifiers was quite high. But for Model B, those recuperation ability was similarly good for both nitrifiers and denitrifiers.

KEYWORDS

Nitrification; denitrification; zinc; anoxic-oxic; SOUR; SNR; SDNR; BNR

INTRODUCTION

Zinc is used as a raw material component in several industrial manufacturing processes such as rubber thread, the wastewater from such factory can contain zinc and COD upto 300 and 8000 mg/l, respectively. Several researchers did investigation works on the effects of zinc on traditional biological processes (Neufeld and Hermann, 1975; Neufeld, 1976; Watanagera, 1983; Waara, 1990; Gumaelius, 1994). It is the intention of this study to determine the effect of zinc on an anoxic-oxic process at both normal and high COD strength conditions.

MATERIALS AND METHODS

This research was done based on two lab-scaled models, ie., A) under normal load with COD, N and P of 500, 40, 10 mg/l, and B) under high load with COD, N and P of 3,500, 175, 25 mg/l. Details of the experimental setup are shown in Figure 1 and Table 1 while Table 2 tabulates the composition of the two synthetic wastewaters. The zinc concentration in the feed varied from 0 (control) to 10, 25, 35 and 50 mg/l. After the steady state was reached, the specific oxygen uptake (SOUR), nitrification (SNR) and denitrification rate (SDNR) were determined. In the SOUR investigation, the DO drop in BOD bottles containing pre-aerated mixed liquor was continuously measured. In the SNR and SDNR study, this was done by placing some 300-400 ml of the mixed liquor from the oxic and anoxic tanks to a beaker. In the SNR case, the mixed liquor was aerated to maintain the DO leveled of 3 to 4 mg/l while only sample agitation was provided for the SDNR investigation. Temperature, MLSS, DO and pH were monitored while samples were drawn from the beaker at 5-20 minutes interval before analysed for the remaining ammonium and nitrate nitrogen, respectively (Randall *et al.*, 1992). In case of SNR and SDNR, samples were filtered before the chemical analysis. DO was measured by YSI 52 DO meter whereas ammonia and nitrate nitrogen were analyzed by SQ 118 Merck Spectroquant. It is noted that the zinc stock solution was fed separately from the feed wastewaters to the reactors so that the zinc precipitation in the wastewater holding tank was prevented.

After the determination of the system performance based on the removal of COD and TKN was completed, the processes were severely shocked with 300 mg/l for 4 consecutive days. SOUR, SNR and SDNR were also detected during this shock period. After that, the systems were put back to the original (0 to 50 mg/l Zn) state and those three parameters were once again investigated.

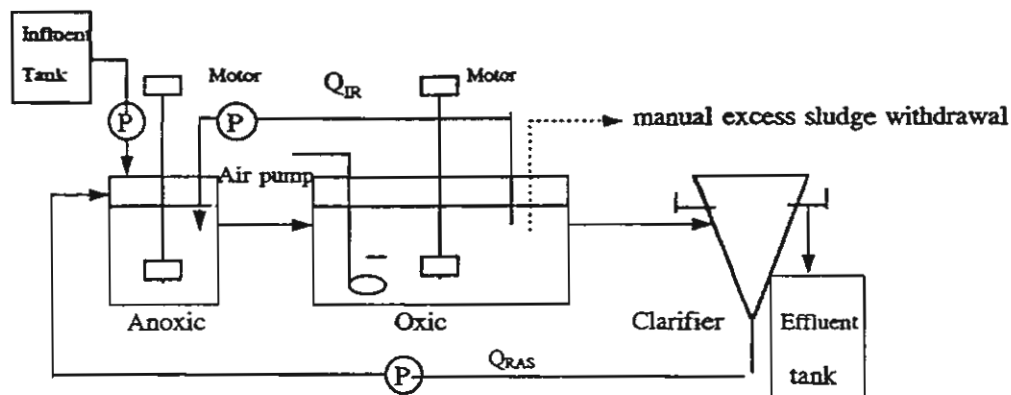


Figure 1 Flow diagram of the anoxic-oxic process for both models.

Table 1 Operational conditions of Models A and B.

Operational condition	MODEL A	Model B
1. Flowrate (Q_I), (l/d)	20	6
2. Sludge Recycle flowrate(Q_{RAS}), (l/d)	10	3
3. Recirculation flowrate (Q_{IR}), (l/d)	24	12
4. Anoxic volume, (l)	1	3
HRT, (hrs)	1.2	12
5. Oxic volume, (l)	10	12
HRT, (hrs)	12	48
6. Total HRT, (days)	0.55	2.5
7. SRT, (days)	10	10
8. Feed COD, (mg/l)	500	3500
TKN, (mg/l)	40	175
TP, (mg/l)	10	25
9. F/M	0.3	0.3
10. MLSS	1900-3200	3800-4600

Table 2 Composition of synthetic wastewaters.

Constituents	Concentration (mg/l)	
	Model A	Model B
Acetic acid	-	1572 (1000mg/l as COD)
Sugar	358(500mg/l as COD)	1790 (2500mg/l as COD)
KH_2PO_4	33.5	84
$(NH_4)_2SO_4$	188.6	825
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	135	466
$FeCl_3$	6	50
$NaHCO_3$	325	2275
$CaCl_2$	8.5	59.7

RESULTS AND DISCUSSION

It was reported elsewhere that the COD and TKN removal efficiency of Model A and B were 96 to 99 and 98 to 99 percent, respectively (Polprucksas and Panawad, 1997). The pH during the steady state was kept about 6.9 to 7.5 and 6.9 to 8.2 mg/l for Models A and B, respectively. Meanwhile, the DO for the anoxic and oxic stages for the two models were 0.04 to 0.08 and 2.4 to 4.1 mg/l, respectively.

Tables 3 and 4 as well as Figures 2 to 4 summarize the study of SOUR, SNR and SDNR at the three different stages of the two systems. For wastewater with COD of 500 mg/l (Model A), there was clearly a drop in SOUR at the steady state condition with higher Zn concentration, ie., from 15.12 to 7.56 mg O₂/g MLSS-hr at 0 to 50 mg/l Zn, respectively. The impact could be clearly detected when the zinc concentration was more than 10 mg/l Zn. However, for Model B or the high COD wastewater (3500 mg/l), not much effect of zinc could be seen and the SOUR was quite constant (8 to 10.4 mgO₂/g MLSS-hr) for the whole range of zinc dose, except at 50 mg/l where the number dropped a little to about 6.84.

TABLE 3 SOUR, SNR and SDNR of the normally loaded system at different stages.

Zinc concentration (mg/l)	SOUR (mgO ₂ /gMLSS-hr)			SNR (mgNH ₄ ⁺ -N/gMLSS-hr)			SDNR (mgNO ₃ ⁻ -N/gMLSS-hr)		
	s/s	sh	re	s/s	sh	re	s/s	sh	re
0	15.12	10.44	11.16	4.0	0.67	3.5	19.6	1.8	19.6
10	10.44	4.68	7.2	3.9	0.9	1.3	17.5	1.58	14.7
25	7.56	1.8	7.92	2.3	1.26	1.0	14.8	3.0	11.6
35	7.2	3.24	6.12	1.9	0.67	0.96	8.9	1.48	9.8
50	7.56	1.8	5.4	1.4	0.81	0.78	5.3	1.59	5.4

s/s - steady state condition

sh - shock load period

re - after recovery stage of 9 to 13 days

TABLE 4 SOUR, SNR and SDNR of the highly loaded system at different stages.

Zinc concentration (mg/l)	SOUR (mgO ₂ /gMLSS-hr)			SNR (mgNH ₄ ⁺ -N/gMLSS-hr)			SDNR (mgNO ₃ ⁻ -N/gMLSS-hr)		
	s/s	sh	re	s/s	sh	re	s/s	sh	re
0	9.72	6.12	10.08	1.5	0.77	3.56	16.2	3.6	14.4
10	7.92	7.2	12.6	1.8	1.5	2.37	11.4	6.18	10.8
25	10.44	7.92	12.96	1.5	1.2	2.0	9.2	5.05	10.4
35	9.72	9.72	12.24	1.6	1.4	2.18	8.3	5.5	10.2
50	6.84	6.84	9.72	1.5	1.3	1.75	8.3	2.9	11.4

re - after recovery stage of 4 to 5 days

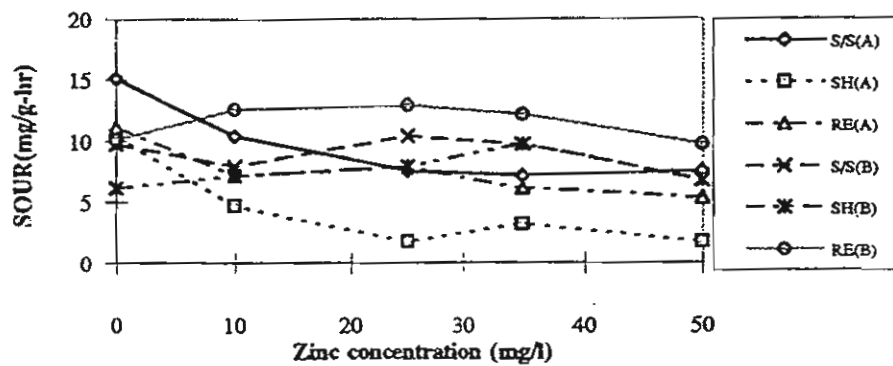


Figure 2 SOUR versus zinc doses.

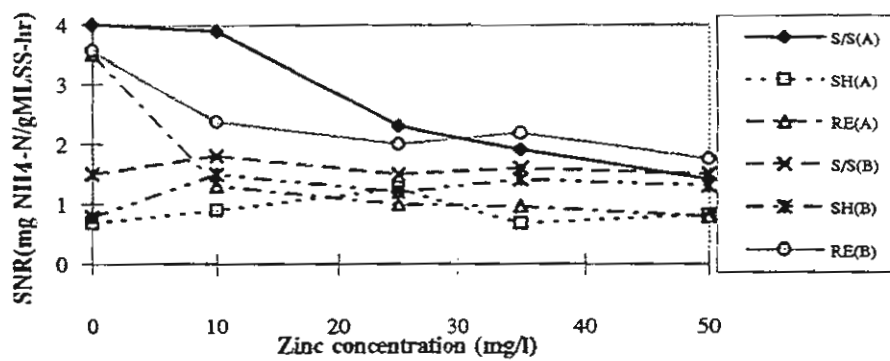


Figure 3 SNR versus zinc doses.

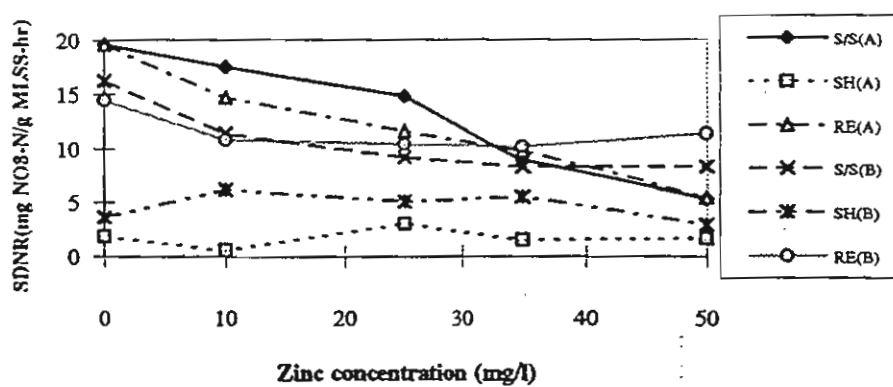


Figure 4 SDNR versus zinc doses.

Under the stock load stage, SOUR of Model A decreased about 5 mgO₂/g MLSS-hr for every zinc concentration while that of Model B dropped only a little. It is not well understood why the SOUR of Model A was usually less than that of Model B both at steady state and during shock period. Higher ratio of influent COD:Zn in Model B is at present the only probable explanation. That is, with larger volume of reactor tanks in Model B as well as with higher COD load, higher bacterial mass was present, resulting in less zinc concentration in cell mass and making them more resisting to high zinc doses and more efficient in oxygen uptake.

After recuperation period of 9 to 13 days in Model A, the specific oxygen uptake rate could not bounce back to the original number at low (0-10 mg/l) zinc concentrations, but it could return to about the initial capability if the zinc dose was equal to a higher than 15 mg/l Zn. The drop in the steady-state SOUR at high zinc dose as well as better bacterial adaptation to zinc at higher dose conditions were the explanation for this evidence. On the other hand, for Model B, it is noticed that the recovered SOUR was even higher than that before the shock period, it went up to as high as 13 mgO₂/g MLSS-hr. 'Super' adaptation of the carbon bacteria in circumstances was evident. If that was really such the case, an occasional zinc shock to the system might even be beneficial to the process efficiency in practical aspect.

At steady state condition, SNR and SDNR of Model A were almost constant (4.0 mg NH₄⁺-N/g MLSS -hr and 17 to 20 mg NO₃⁻/g MLSS -hr), if the zinc concentration was less than 10 mg/l, but they dropped rapidly to as low as 1.4 mg NH₄⁺-N/g MLSS-hr and 5.3 mg NO₃⁻/g MLSS -hr after that. It could be concluded therefore that the effect of zinc on the nitrifiers as well as denitrifiers regarding the removal efficiency was basically the same as that of carbon bacteria; ie., it decreased with increase in zinc concentration.

For the high COD loaded Model B and at the doses of 0 to 35 mg/l Zn, both SNR and SDNR were lower than their Model A counterparts, with larger difference at the lower zinc concentrations. This gap decreased as the zinc concentration increased and became about zero when the dose reached 50 mg/l Zn. It is also noted that both SNR and SDNR for Model B were practically constant for the whole range of zinc concentration investigated here. This effect should also attribute to the high COD:Zn ratio as earlier mentioned. The MLSS of Models A and B at the steady state condition were 1900 to 3200 and 3800 to 4600 mg/l, respectively.

During the shock load period, SNR of Model A did not differ much for the 0 to 50 mg/l Zn range, showing that there was a maximum impact that the 300 mg/l Zn dose could be on the system, no matter if the process had been previously exposed to zero or 50 mg/l Zn conditions or not. It is noteworthy that the difference between SNR_s at the steady state and during the shocked stage also dwindled from about 3.5 to 0.6 mg NH₄⁺-N/g MLSS -hr as the zinc dose increased from 0 to 50 mg/l. The same basic conclusion as above could be drawn for the SDNR aspect as well. Higher difference of some 17 to 3.7 mg NO₃⁻/g MLSS -hr was evident at 0 to 50 mg/l Zn, respectively. That

is, higher impact from zinc shock could therefore be expected on denitrifiers than on nitrifiers.

For Model B in which SNR at the steady state was already low, the SNR drop after shocked, even though existing, was not much. This drop of SNR also decreased as the zinc concentration increased. The same conclusion as above but with higher degree of difference could be drawn for the SDNR case. Similar degree of effects was evident on both nitrifiers and denitrifiers in this case.

After system A was allowed to recuperate for 9 to 13 days, SNR for the case of 0 mg/l Zn could go back almost to the original condition. Elution of zinc from the accumulation in cell mass was assumingly the reason for this happening. On the other hand, when the zinc dose went up to 10 mg/l or more, the recovered SNR dropped drastically and was at a low value of 0.78 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g MLSS-hr}$ at 50 mg/l zinc concentration. This showed that the nitrifiers recoverability was not so good. SDNR of the same system could, however, recover back to almost the same number before the shock, especially at high zinc doses, illustrating that the denitrifiers at the low COE load condition had a very good recuperation ability. For Model B at high COE loading, SNR after the recovery was very high, especially at 0 mg/l Zn, compared to those SNR_s at the steady state condition which were already not very high in this case. Most of the recovered SNR_s were even more than the steady state SNR_s. The same conclusion could be made for the SDNR_s for Model B. That is, the recuperation ability of both nitrifiers and denitrifiers for highly loaded condition was very good. Again high COD load or high COD:Zn ratio was assumed to be the reason for this good recoverability.

CONCLUSIONS

The steady-state SOUR of normally (500 mg/l) COD loaded system (Model A) decreased with the increase of zinc concentration, it dropped from 15.12 to 7.56 mg $\text{O}_2/\text{g MLSS-hr}$ for the cases of zero to 50 mg/l Zn dose, respectively. However, this effect was not clear for Model B, which was highly COD loaded at 3500 mg/l. During the shock period of 300 mg/l Zn, SNR of Model A decreased a lot (5 mg $\text{O}_2/\text{g MLSS-hr}$) while that of Model B dropped only a little. Recuperation of Model A in terms of SOUR was not so good as that of Model B. The high COD load which resulted in more mass in reactors of Model B which, in turn, could absorb more zinc without adverse effects was assumingly the reason for this occurrence. SNR and SDNR of Model A were also inversely dependent on the zinc concentration. Whereas these parameters for Model B were almost constant throughout the whole range of the zinc doses, and were lower than their counterparts in Model A. This difference should attribute also to the higher COD:Zn ratio in Model B. During the shock period, SNR and SDNR of system A dropped a lot to a relatively constant number for the whole zinc-dose range. Those parameters for Model B also dropped, but to a lesser degree they were similarly rather constant throughout the mentioned zinc concentration range. Higher impact of zinc shock in Model A was therefore more on nitrifiers than on denitrifiers. After the recuperation period of 9 to 13 days, both SNR and SDNR a

the no-zinc condition for Model A were back to almost the same as those before the shock. Elution of zinc from the cell mass as well as from the system was assumingly the explanation for this happening. However, after that concentration, they also varied inversely as the increase of zinc concentration. SNR and SDNR of Model B was lower than those at the steady state at the low zinc dose scenario but could be as high when the zinc concentration went up to be over 15 and 35 mg/l for the SNR and SDNR, respectively. Recoverability of nitrifiers of system A was not so good while that of denitrifiers was very good. However, both of them were good for Model B.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by the Thailand Research Fund.

REFERENCES

- Waara, K.O. (1990). Effect of Copper, Cadmium, Lead and Zinc. *Wat.Res.* 26, 355-364.
- Gumaelius, L. (1994). Development of a Biomarker for Denitrification of Wastewater: Effects of Process Variables and Heavy Metals. *Proceedings WEFTEC '94*, 67th Annual Conference and Exposition. 1., Virginia.
- Lester, J.N. (1987). *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. 2. CRC Press, Inc., Florida.
- Moriyama, K., Lobayashi, Y., Mori, T., Nakahara, H. and Chino, M. (1992). Accumulation of Zinc in Activated Sludge. *Wat. Sci. Tech.* 26, 2133-2136.
- Painter, H.A. and Loveless, J.E. (1970). Effect of Temperature and pH Value on the Growth -Rate Constant of Nitrifying Bacteria in the Activated Sludge Process. *Wat.Res.* 17, 237-248.
- Polprucksa, P. and Panswad, T. Treatability of normal and. Water Environmental Federation, to be presented in WEFTEC Asia '98 on March 8-11, 1998. Singapore.
- Randall, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D. (1992). Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal, pp.402-412, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania.
- Neufeld, R.D. and Hermann, E.R. (1975). Heavy Metal Removal by Acclimated Activated Sludge. *Journal WPCF*, February.
- Neufeld, R.D. (1976). Heavy Metal - Induced Deflocculation of Activated Sludge. *Journal WPCF*. 48, 1940-1947.
- Wattanagira, S. (1983). Effects of Lead and Zinc to Completed Activated Sludge Process, Master's Thesis. Graduate school, Chulalongkorn University, Thailand.

EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURES OF REACTIVE DYES ON COLOR REMOVAL BY AN ANAEROBIC-AEROBIC PROCESS

Worrawit Luangdilok and Thongchai Panswad*

Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

ABSTRACT

An Anaerobic/Aerobic SBR system was used to treat a synthetic wastewater with glucose and acetic acid (1000 mg/l COD) as carbon sources together with 20 and 100 mg/l of four different reactive dyes: disazo vinylsulphonyl, anthraquinone vinylsulphonyl, anthraquinone monochlorotriazinyle and oxazine. The decolorization efficiencies of the first three dyes at the 20 mg/l dye concentration were 63, 64 and 66%, respectively, and at the 100 mg/l dye concentration were 58, 32 and 41%, respectively. For the disazo dye, two color removal rates were evident, with the initial rate in the first two hours of the anaerobic stage higher than the latter. For the two anthraquinone dyes, only one rate of color removal was seen. For the oxazine dye, a high decolorization was observed in the reactor, but when disturbed, the color re-appeared for unexplainable reasons. The phosphorus removal efficiencies were 78, 52, 41 and 96% for the four dyes of 20 mg/l, respectively, while the corresponding numbers for the 100 mg/l condition were 48, 48, 48 and 42%, respectively, and different types of dyes had different impacts on the phosphorus removal performance. COD and TKN removals were very high, i.e., 90-99 percent. The disazo reactive dye was decolorized by the reductive reaction, which resulted in the cleavage of the azo bond. Meanwhile, the decolorization of anthraquinone dyes is believed to be through the direct adsorption of dyes on to the floc materials.

KEYWORDS

Color removal; reactive dye; dye wastewaters; biological phosphorus removal; anaerobic-aerobic process

INTRODUCTION

Reactive dyes are problematic due to their non-degradability in aerobic treatment processes (Pagga and Brown, 1986). Most reactive dyes can produce carcinogenic aromatic amines (Baughman and Weber, 1994). The current aerobic biological processes cannot significantly decolorize the dyebath wastewater (Randall et al., 1993; Panswad and Techovanich, 1999). Brown and Labourer (1983), however, illustrated the decolorization possibility with an anaerobic system treating azo-reactive dyes, while Brown and Hamburger (1987) stated that the aromatic amine intermediates, which were produced from the anaerobic stage, could be further degraded by an aerobic process. An anaerobic-aerobic (A-A) system was then tested for its COD, nitrogen and phosphorus as well as color removal capability, with moderate to good results (Pansuwan and Panswad, 1997; Panswad and Iamsamer, 1999). In this study, an A-A sequencing batch reactor (SBR) was investigated with four different blue reactive dyes.

METHODS AND MATERIALS

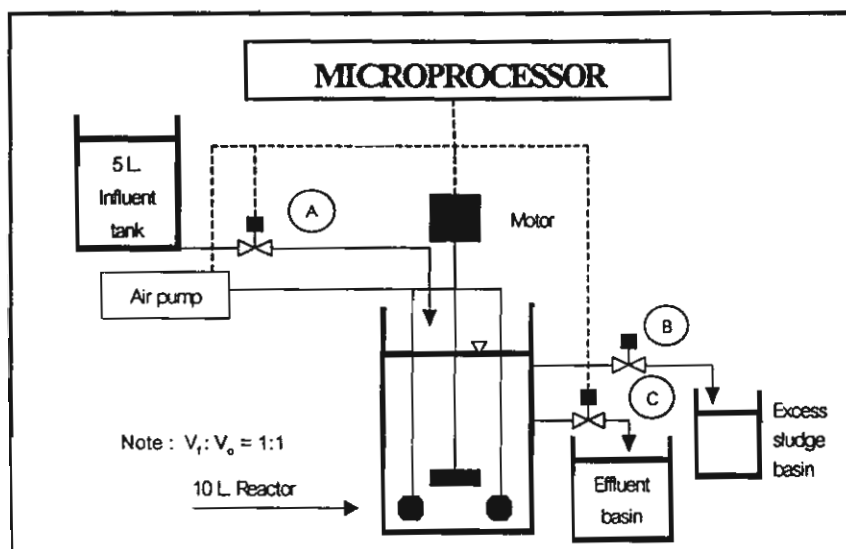


Figure 1 Laboratory set-up

Table 1 Synthetic wastewater composition

Glucose	860	mg/l
Acetic acid (99.9%)	0.150	ml/l
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	108	mg/l
KH_2PO_4	67	mg/l
NaHCO_3	840	mg/l
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	38	mg/l
CaCl_2	21	mg/l
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7	mg/l
Dye	20	mg/l

Table 2 Operating cycle

Feed *-	h	
Anoxic/Anaerobic	18	h
Aerobic	5	h
Settle	0.85	h
Draw	0.15	h
	<u>24</u>	h

* mix-fill mode

Four sets of 10-liter SBR were operated for about 30-60 days at about 30°C before a steady state was achieved. The process was run at 8-day sludge age (θ_c), 24-hr cyclic time, and with a synthetic wastewater of 1000 mg/l COD (850 glucose + 150 acetic acid), 50 mg/l TKN and 15 mg/l P (Table 1 and Figure 1). Table 2 shows the operating cycle. The excess sludge was withdrawn near the end of the aerobic step. The selected four dyes were as follows:

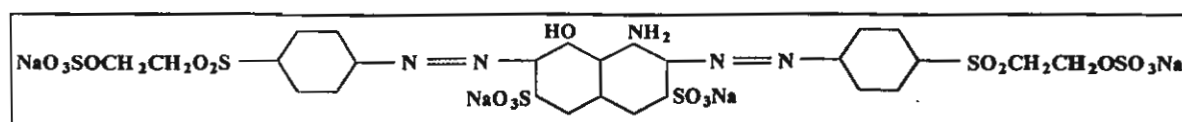
- Dye 1 → Rmazol Black B or Reactive Black 5 with disazo vinylsulphonyl structure
- Dye 2 → Remazol Blue R or Reactive Blue 19 with anthraquinone vinylsulphonyl structure
- Dye 3 → Cibacron Blue CR or Reactive Blue 5 with anthraquinone monochlorotriazinyl structure
- Dye 4 → Procion Blue H-EGN or Reactive Blue 198 with oxazine structure

Their chemical structures are shown in Figure 2. The initial dye concentrations were set at 20 or 100 mg/l.

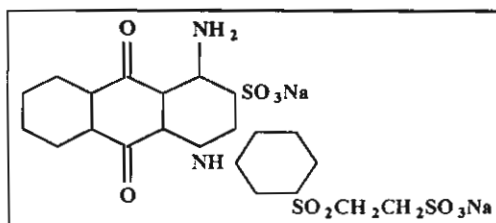
All chemical analyses were done according to the Standard Methods (APHA, 1992). Certain samples were filtered through GF/C paper while those for soluble P and color measurement were 0.45 μm filtered before the analysis. The color intensity was determined by a Shimadzu UV-1201 spectrophotometer, and expressed in space units (SU) (Gregor, 1992). Nitrite and nitrate concentrations were not analyzed due to color interference from the dyes.

RESULTS AND DISCUSSION

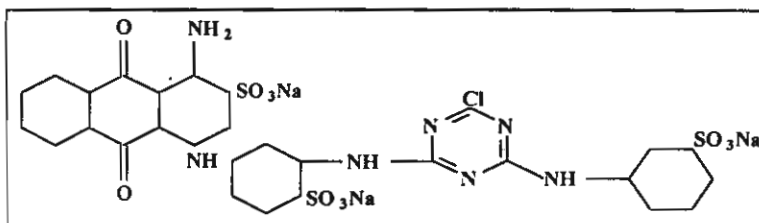
Two carbon sources, glucose and acetic acid, were added to the system for co-metabolism to enhance the color reduction efficiency (Carliell et al., 1995; Razo-Flores et al., 1997; Chinwetkitvanich et al., 1999). The process used in this study was of the anaerobic+aerobic type, which can be also an Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) system.



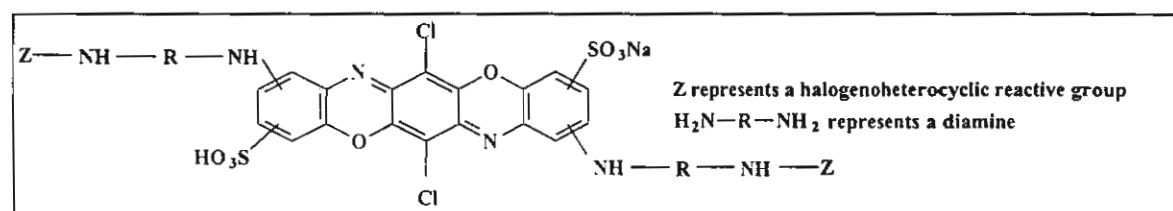
a. Dye 1 (disazo)



b. Dye 2 (anthraquinone type I)



c. Dye 3 (anthraquinone type II)



d. Dye 4 (oxazine)

Figure 2 Chemical structures of the four selected dyes.

The color reductions of the azo dye (dye 1) at 20 and 100 mg/l dye concentrations were not very different, i.e., 63 versus 58 percent (Table 3). More decolorization took place in the anaerobic stage than in the aerobic one, e.g., the color dropped from 97.3 in the influent to 37.4 and 36.5 SU in the two steps for the case of 20 mg/l dye, respectively. It is noted that, though less efficiency was apparent for the higher dye concentration of 100 mg/l, more color reduction (from 460 to 192 SU, a decrease of 268 SU) was achieved than by its lower concentration counterpart (from 97.3 to 36.5 SU, a drop of merely 60.8 SU).

For the anthraquinone dyes (dyes 2 and 3), the decolorization performance was significantly different between the 20 and 100 mg/l dye concentration scenarios, i.e., from 64-66 to 32-41 percent. For the oxazine dye (dye 4), the decolorization was visually obvious in the SBR tank; but when samples were taken and filtered for the color measurement, re-colorization took place for unknown reasons (Illustration 1). The color comparison was not therefore possible. The data shown in Table 3 and subsequent Figures for this oxazine dye were therefore based on the results after the re-colorization phenomenon.

Table 3 Color (SU) reduction at 20 and 100 mg/l dyes

Dye	20 mg/l dye				100 mg/l dye				
	Inf.	Ana.	Aer.	%rem.	Inf.	Ana.	Aer.	Anx.	%rem.
1	97.3	37.4	36.5	63	460	198	194	192	58
2	29.5	12.6	10.5	64	146	99	103	99	32
3	43.4	14.1	14.8	66	214	134	126	127	41
4	52.6	29.6	31.3	41	266	246	235	238	11

* ave. result of 16 days at the steady state, which was achieved after 40-60 days of prior operation.

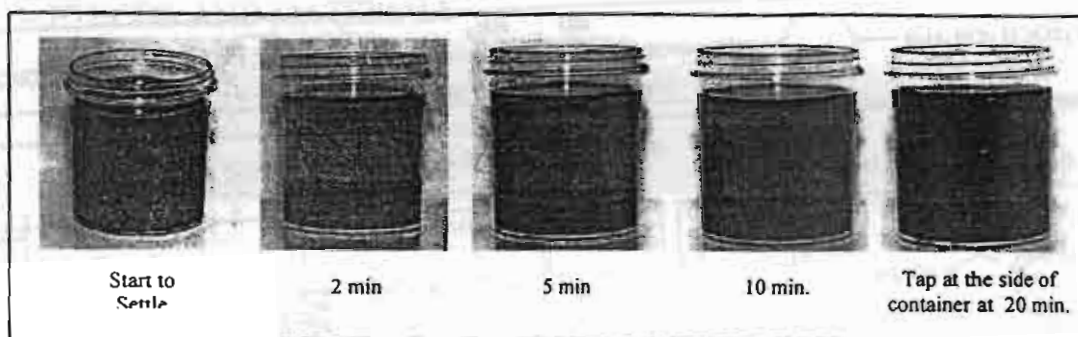


Illustration 1 Re-colorization of oxazine dye.

The color reduction of the disazo dye occurred in the first 2 hrs of the anaerobic stage (Figure 3). The initial decolorization rate (IDR) was 11.9 SU/h and the specific decolorization rate (SDR) was 6.72 SU/gVSS-h. After that, the DR and SDR dropped to 0.44 SU/h and 0.25 SU/gVSS-h, respectively. These latter figures are close to those of the two anthraquinone dyes, i.e., 0.37 and 0.48 SU/h and 0.19 and 0.25 SU/gVSS-h, respectively. The decolorization of the disazo dye appeared in the first 2 hours along with the change (from 597 to 565 nm.) and a decrease in light absorbance from the color measurement (Figure 4a; note that there is only one dominant wavelength ($\lambda_{\max}$) for each color; the alteration in $\lambda_{\max}$ hence implies a change of color). After that, the $\lambda_{\max}$ values were relatively constant until the end of both anaerobic and aerobic steps. This finding demonstrated the change in chemical structure of this particular disazo dye, resulting in the color reduction phenomenon. This is not the same as those of dyes 2 and 3 (anthraquinone), for which $\lambda_{\max}$ did not change but absorption dropped somewhat from 0.203 to 0.062 abs and from 0.322 to 0.128 abs, respectively. Some color reduction but no change in color or dye chemical structure was evident in this case.

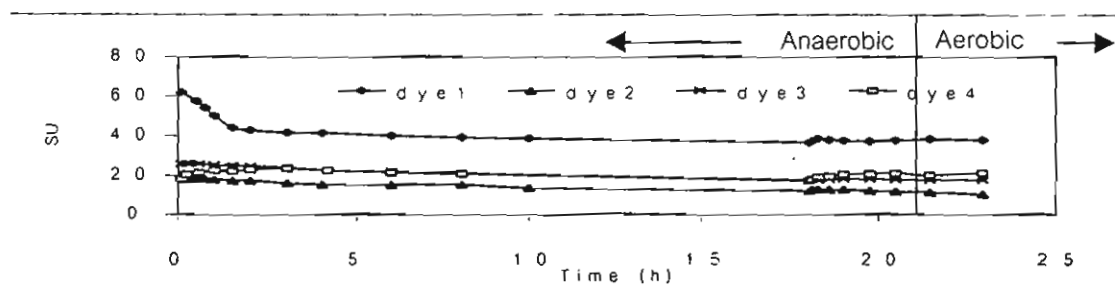


Figure 3 Profile of color (SU) of the four dyes with reaction time

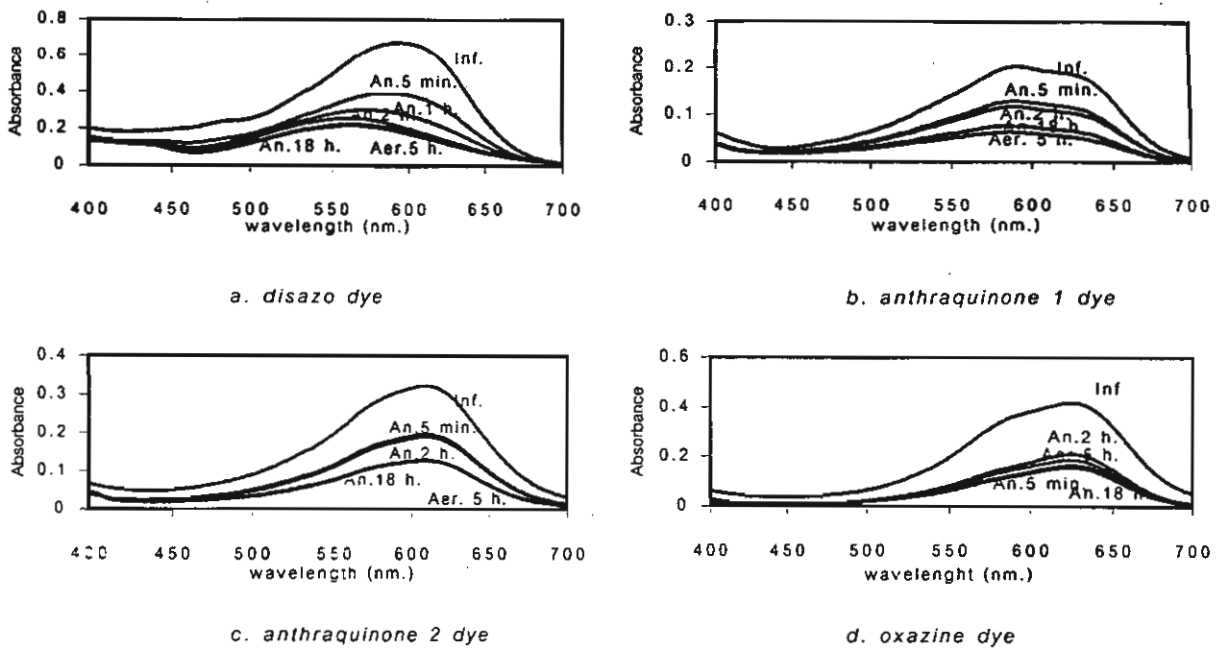


Figure 4 Adsorption spectram at different times and stages

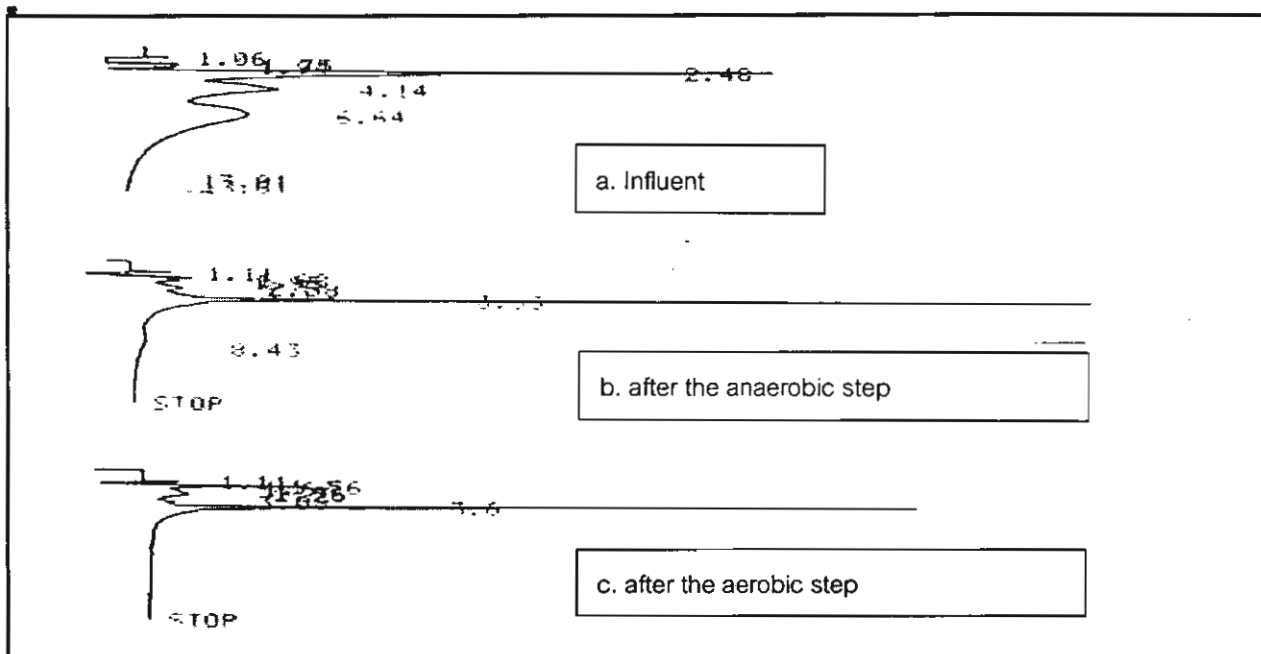


Figure 5 Chromatogram of the disazo vinylsulphonyl dye by a MERCK 50943 LiChro CART HPLC (3% methanol was used as the mobile phase and λ was set at 597 nm)

The results were similar to those reported by Setiadi and Loosdrecht (1997) and Nigam et al. (1996). However, λ_{max} at the end of the aerobic step did not differ from that at the end of the anaerobic stage for the disazo dye; meaning that no alteration of dye structure took place in the aerobic process. In a related HPLC study, it was apparent that the chromatogram of the colored wastewater of the azo dye origin had the main and minor peak at 2.48 min (Figure 5a). After the anaerobic treatment, the response peak was at 3.63 min (Figure 5b), which means, there was really an alteration in the chemical structure of the azo dye in the anaerobic step. It is possible that the azo bonds in the disazo vinylsulphonyl dye behaved as electron acceptors and were

broken down in the reduction-oxidation process, resulting in the color removal (Carliell et al., 1995).

On the other hand, no change in the peak response time was observed (still at 3.63 min) when the wastewater went further through the aerobic step (Figure 5c). This fact confirms the above statement that no additional decolorization occurred in the aerobic process. There was no change in the chromatogram for the cases with anthraquinone dyes at all stages (data not shown), meaning that no alteration in the chemical structures of the two dyes took place in the system. Certain decolorization, however, evidently occurred in the anthraquinone dye scenarios (Table 3). The possible explanation is that the dye molecules were adsorbed on the floc mass in the system, and that is why much less color reduction was achieved (with the same MLSS of about 2000 mg/l) when more dye was added to the system.

The AA-SBR system for dyes 1 (disazo) and 4 (oxazine) at 20 mg/l acted as an EBPR process, in which the anaerobic phosphorus (P) release and the subsequent aerobic P uptake were obvious (Figure 6 and Table 4), leaving the soluble phosphorus (SP) at 3.6 and 0.6 mg/l in the effluent, respectively. However, when the dye concentration was raised to 100 mg/l, the P removal efficiency dwindled from 78 and 96 to 48 and 42 percent for the azo and oxazine dyes, respectively, i.e., the high dose of dye could have a harmful effect on the PAOs. This was confirmed by Panswad and Iamsamer (1999) and Panswad and Techovanich (1999). This occurrence, together with good decolorization by the non-EBPR phenomena for the anthraquinone dyes, demonstrated that the color reduction in this process did not rely on only the PAOs. The decolorization could take place if only an anaerobic step was introduced into the system.

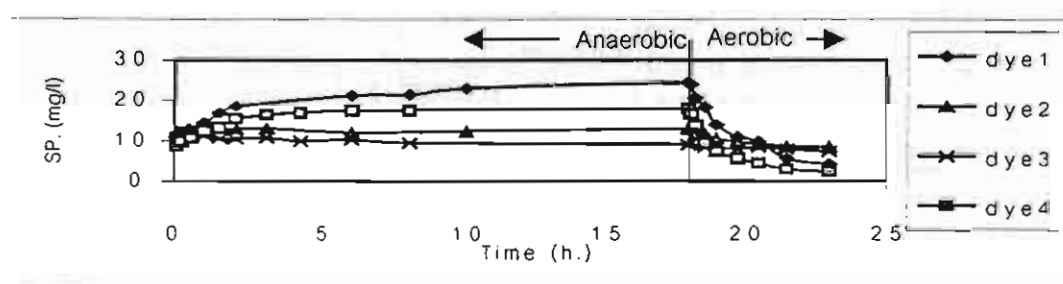


Figure 6 Profile of soluble phosphorus (SP) for the four dyes at 20 mg/l concentration

Table 4 Phosphorus removal at 20 and 100 mg/l dye concentrations

Dye	20 mg/l dye				100 mg/l dye				
	Inf.	Ana.	Aer.	%rem.	Inf.	Ana.	Aer.	Anx.	%rem.
1	16.3	26	3.6	78	16.0	12.4	9.3	8.4	48
2	16.3	13.8	7.9	52	16.0	13.3	9.4	8.3	48
3	16.3	11.7	9.6	41	16.0	13.1	8.6	8.3	48
4	16.3	28.6	0.6	96	16.0	13.2	9.0	9.3	42

Less COD removal was evident at a higher dye concentration, i.e., 96-97 to 89-93 percent when increasing from 20 to 100 mg/l dye (Table 5). This is due to a higher non-biodegradable portion of the dye. Not much difference was seen in the TKN removal efficiency; about 96-99 percent was achieved for these four dyes (Table 5). That is, the reactive dyes did not pose any threat to the heterotrophs and nitrifiers.

Table 5 COD and TKN removal at 20 and 100 mg/l dye concentrations.

	Dye	20 mg/l dye				100 mg/l dye				
		Inf.	An.	Ox.	%rem.	Inf.	An.	Ox.	Anx.	%rem.
COD	1.Disazo	974	34	36	96	1144	90	70	84	93
	2.Anthraquinone I	984	28	32	97	1137	147	118	120	89
	3.Anthraquinone II	976	29	35	96	1123	103	132	106	91
	4.oxazine	976	28	32	97	1131	69	88	86	92
TKN	1.Disazo	49.6	10.1	1.0	98	-	-	-	-	-
	2.Anthraquinone I	49.6	10.3	0.6	99	-	-	-	-	-
	3.Anthraquinone II	49.6	10.5	1.0	98	-	-	-	-	-
	4.Oxazine	49.6	10.6	1.8	96	-	-	-	-	-

CONCLUSION

The color reduction in the AA process occurred mainly in the anaerobic step. Different chemical structures and the higher concentration of reactive dyes had certain negative effects on the color and phosphorus removal of the system. The color reduction of the disazo dye was through the alteration of the dye structure (or cleavage of the azo bond) during the anaerobic treatment. The decolorization of the anthraquinone dyes was through the adsorption on to floc materials. The dye type did not greatly affect the COD removal. The same conclusion was drawn for the TKN removal. However, due to the non-biodegradability of the unremoved portion of the dyes, more COD was evident in the effluent when a higher dye concentration was added.

ACKNOWLEDGEMENT

Special thanks are due to the Thailand Research Fund, which financed all the experiments in this study.

REFERENCES

- American Public Health Association. American Water Works Association and Water Pollution Control (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Edition., Washington D.C.
- Baughman,G.L. and Weber,E.J., (1994). Transformation of Dyes and Related Compounds in Anoxic Sediment : Kinetics and Products., *Environ. Sci. Technol.* **28**, 267-276.
- Brown,D. and Hamburger,B., (1987). The Degradation of Dyestuffs : Part III - Investigations of Their Ultimate Degradability., *Chemosphere*. **16**(7), 1539-1553.
- Brown,D. and Laboureur,P., (1983). The Degradation of Dyestuffs : Part I - Primary Biodegradation under Anaerobic Conditions., *Chemosphere*. **12**(3), 397-404.
- Carliell,CM., Barclay,SJ. Naidoo,N. Buckley,CA., (1995). Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye under Anaerobic Conditions., *Water SA.*, **21**(1), 61-69.
- Chinwetkitvanich,S. , Tuntoolvest,M. and Panswad,T., (1999). Anaerobic Decolorization of Reactive Dye Bath Effluent by a Two-Stage UASB System with Tapioca as a Co-substrate. *Wat. Res.* (submitted).
- Gregor,K.H. (1992). Oxidative Decolorization of Textile Waste Water with Advanced Oxidation Processes., *Chemical Oxidation Volume II : Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation : Technology for the Nineties*, February 19-21, 161-193.

- Nigam,P., McMullan,G., Banat,I. M. and Marchant,R. , (1996). Decolourisation of Effluent from the textile industry by a microbial consortium., *Biotech. Letters*, 18(1), 117-120.
- Pagga U. and Brown D., (1986). The Degradation of Dyestuffs : Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests, *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
- Pansuwan J. and Panswad T., (1997). Color Removal of Disperse, Reactive and Sulfur Dye Wastewaters by an A/O-SBR Process, *Proceeding of the Asian Waterqual '97 (6th LAWQ : Asia-Pacific Regional Conference)*, Seoul, Korea, May 20-23, 802-809.
- Panswad, T. and Iamsamer, K., (1999). Comparison of Colour Removal Efficiency of an Azo-Reactive Dye by Phosphate and Glycogen Accumulating Organisms in an Anaerobic-Aerobic SBR Process, *Water Research* (submitted).
- Panswad, T., Techovanich, A. and Anotai, J., (2000). Comparison of Dye Wastewater Treatment by Normal and Anoxic+Anaerobic/Aerobic SBR Activated Sludge Processes, submitted to *1st World Congress of IWA*, Paris.
- Randall,W.B. Boardman,G.D. Dietrich,A.M. Michelsen,D.L. Padaki,M. , (1993). Pilot Scale Study on Anaerobic Treatment of a Textile Wastewater, Hazardous and Industrial Wastes : *Proceedings of the Mid Atlantic Industrial Waste Conference*, 218-227.
- Razo-Flores,E., Luijten.M., Donlon,B., Lettinga,G. and Field,J., (1997). Biodegradation of Selected Azo Dyes under Methanogenic Conditions., *Wat. Sci. Tech.*, 36(6-7), 65-72.
- Setiadi, T. and Loosdrecht M. V., (1997). Anaerobic Decolorization of Textile Wastewater Containing Reactive Azo Dyes.. *Proceeding of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion Vol.2*, Sendai, Japan, May 25-29, 437-444.

EFFECT OF COPPER ON ORGANIC CARBON AND NITROGEN REMOVAL BY AN ANOXIC-AEROBIC ACTIVATED SLUDGE PROCESS

Thongchai Panswad*, Jirayu Phairin*, and Jin Anotai**

*Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

**Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

ABSTRACT

Synthetic wastewater containing 500 mg/l of chemical oxygen demand, 40 mg/l of nitrogen, 10 mg/l of phosphorus, and 0-30 mg/l of copper was fed into a continuous anoxic-aerobic system. The results showed that the concentration of copper by up to 30 mg/l had no significant adverse impact on the organic carbon and nitrogen removal of the system. On the contrary, the denitrification process was in fact improved in the presence of copper sulfate. The ordinary heterotrophs, nitrifiers, and denitrifiers were able to tolerate the copper toxicity comparably although the nitrifiers and denitrifiers were able to handle a shock load of 50 mg/l of copper slightly better than the heterotrophs. Nonetheless, all microbes were able to regain their capabilities after a recuperation period of approximately 7-14 days. The endogenous specific oxygen uptake rate, specific ammonia uptake rate, and specific nitrate uptake rate were 0.17-0.83 mg O₂/MLSS-hr, 1.32-1.59 mg NH₃-N/g MLSS-hr and 1.38-7.8 mg NO₃-N/g MLSS-hr, respectively. Copper was removed effectively by the process and the soluble copper concentration in the treated effluent was only 0-1.4 mg/l.

KEYWORDS

Copper, biological nutrient removal, denitrification, nitrification, anoxic-aerobic, oxygen uptake rate.

INTRODUCTION

Copper has been used in the production processes of several industries. Frequently, it can be found at such a significant amount in wastewater that it may degrade the performance of biological systems particularly in the industrial-municipal joint treatment configuration. Prior studies indicated that heavy metals can retard or inhibit the activity of microorganisms in a biological treatment system especially that with the conventional activated sludge process (Madoni *et al.*, 1996; Nurdan *et al.*, 1997). It is the objective of this study to evaluate the effects of copper on the performance of an anoxic-aerobic activated sludge process with emphasis on nitrogen and organic carbon removal.

MATERIALS AND METHODS

Two lab scale models, as shown in Figure 1, were fed with synthetic wastewater containing 500 mg/l of chemical oxygen demand (COD), 40 mg/l of nitrogen (N), and 10 mg/l of phosphorus (P). The composition of the synthetic wastewater is tabulated in Table 1. In addition to the control (0 mg/l copper) system, copper sulfate solutions at predetermined concentrations were separately fed into the reactors upon which combined with the substrate solution yielded the

overall concentrations of 5, 20, and 30 mg/l copper. As demonstrated in Table 2, the hydraulic retention time (HRT) and sludge age (θ_c) were maintained at 9.3 hours (1.3 hours for anoxic stage and 8 hours for aerobic stage) and 10 days, respectively. The initial mixed liquor suspended solids (MLSS) in all the experimental systems were 2800 mg/l. After a steady state has been attained, each experimental system was shocked with 50 mg Cu/l of copper sulfate for four consecutive days prior to returning to its original condition; the purpose of which is the observe a tolerability and recoverability of the microbes in the system. At the end of each run, all mixed liquor was discarded and the process was restarted with a new seed under other copper conditions.

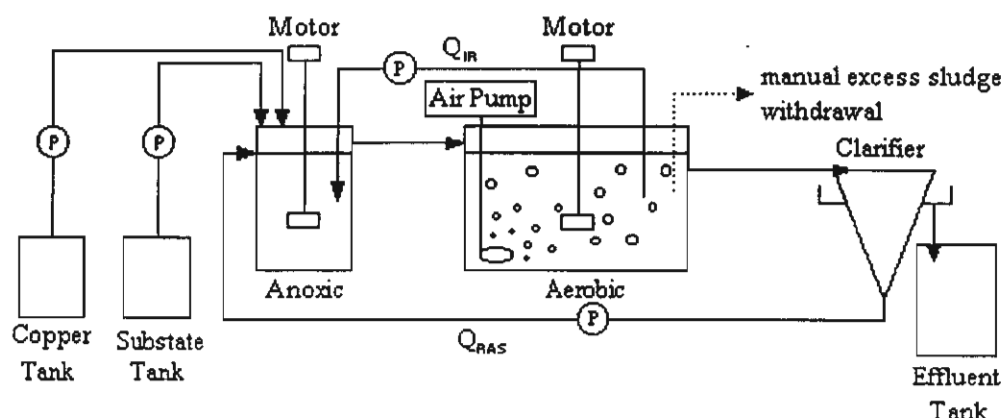


Figure 1. Flow diagram of the anoxic-aerobic models.

Table 1. Composition of synthetic wastewater.

Constituents	Concentration (mg/l)
Sucrose	358 (500 mg/l as COD)
(NH ₄) ₂ SO ₄	188.6 (40 mg/l as N)
KH ₂ PO ₄	33.5 (10 mg/l as P)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	135
FeCl ₃	6
NaHCO ₃	325
CaCl ₂	8.5

Table 2. Operational conditions of the models.

Parameters	Value
Flowrate (Q _I), (l/d)	18
Sludge recycle flowrate (Q _{RAS}), (l/d)	9
Recirculation flowrate (Q _{IR}), (l/d)	36
Anoxic volume, (l)	1
Aerobic volume, (l)	6
Total HRT, (days)	0.39
Sludge age, (days)	10

All measurements were performed following the procedures described in Standard Methods (1992) except the endogenous specific oxygen uptake rate (eSOUR), specific ammonia uptake rate (SAUR), and specific nitrate uptake rate (SNUR) which followed the methods described by Randall *et al.* (1992) and Kristensen *et al.* (1992). Samples were filtered through GF/C papers prior the analyses wherever necessary.

RESULTS AND DISCUSSION

The results at the steady state, shock condition, and recuperation period of each model were summarized in Table 3. Slightly variation in temperature was due to seasonal change. All controlled parameters were within the appropriate range for biodegradation, nitrification, and

denitrification processes (Randall *et al.*, 1992). The measured DO of 0.1-0.2 mg/l in the anoxic and 2.8-4.1 mg/l in aerobic stages indicate that the required environments were achieved in the anoxic and aerobic reactors, respectively.

Organic Carbon Removal

At the steady state, the COD removal efficiencies of all models were comparable (96-97%) regardless of the initial copper concentration. Most of the soluble COD removal occurred within the 1.33-hour anoxic tank rather than in the 8-hour aerobic tank. The COD measured in all anoxic tanks, where denitrification would have consumed only 15 mg/l COD due to the average 4 mg/l of NO_3^- -N entering the tank, were lower than 30 mg/l as compared with approximately 140 mg/l in the reactor after initial dilution. Thus, the biosorption of the COD should have prevailed over the denitrification in the anoxic reactor. The sorbed organic matters were later biodegraded in the aerobic stage. This indicates that, with proper acclimation, the heterotrophic microorganisms were able to survive and function considerably well under a high copper environment.

The soluble COD of the samples from the anoxic, aerobic stages, and the effluent increased only slightly when a shock load of 50 mg/l copper was applied to the systems regardless of the copper acclimation level, Table 3. This implies that the applied shock load did not severely affect the COD removal of the system. After a recuperation period of 7-14 days, the heterotrophs were able to regain their activities. This was verified by the effluent COD which had approached those of the steady state levels prior to the shock as illustrated in Table 3. Similar to the studies conducted under high salinity wastewater (Panswad and Anan, 1999) and high zinc-containing wastewater (Panswad and Polprucksa, 1998), the eSOUR, as shown in Table 4, indicates that the copper compound had certain effect on the endogenous oxygen utilization rate of the heterotrophs. The bacteria consumed oxygen more rapidly in the presence of copper than in its absence, whereas the COD removal efficiencies were comparable in both environments. This can be interpreted in two opposite ways; a) the presence of copper reduces the oxygen utilization effectiveness: hence the microbes had to consume oxygen at a higher rate in order to be able to oxidize an equivalent amount of organic matters; or b) copper is an essential trace element which enhance the microbial activity; thus the microorganisms were able to take up oxygen more rapidly, which consequently increased the biodegradation rate as well. However, since this study was conducted under a continuous-feed system rather than a batch-feed mode, there is no organic removal profile available for comparison. Additional studies are yet required before any accurate conclusions regarding this matter can be made. Because of the 'endogenous' nature, the eSOURs obtained from this study were much lower than typical SOURs reported by others, i.e., 0.17-0.95 versus 10.8-23.3 (Daukss *et al.*, 1994), 16.2-35.3 (Nann *et al.*, 1994), 18.0-25.0 (Chen *et al.*, 1997), 9.7-15.1 (Panswad and Polprucksa, 1998), and 5.4 mg O_2 /g MLSS-hr (Panswad and Anan, 1999).

Table 3. Summary of physical and chemical analysis at each stage.*

Parameters	Reactors											
	Control			5 mg Cu/l			20 mg Cu/l			30 mg Cu/l		
	An	Ox	Eff	An	Ox	Eff	An	Ox	Eff	An	Ox	Eff
1. Steady state stage												
pH	7.1	7.3	7.5	7.1	7.4	7.7	7.2	7.5	8.0	7.0	7.2	7.8
Temperature (°C)	27.0	25.4	25.8	31.2	31.2	30.2	30.0	29.0	29.0	30.4	29.6	29.0
Alkalinity (mg/l as CaCO ₃)	470	320	292	380	354	340	396	356	348	362	322	308
DO (mg/l)	0.1	3.1	1.7	0.1	3.5	1.5	0.2	3.8	2.7	0.2	3.8	2.2
MLSS (mg/l)	2539	2595	-	2462	2088	-	2853	2512	-	2964	2537	-
SS (mg/l)	-	-	11	-	-	10	-	-	13	-	-	10
TKN (mg/l)	-	-	1.5	-	-	1.3	-	-	1.9	-	-	2.3
NH ₃ -N (mg/l)	4.2	0	0	6.6	0	0	5.2	0	0	6.3	0	0
NO ₂ -N (mg/l)	0	0	0.010	0	0.014	0.028	0.010	0.144	0.144	0.010	0.010	0.034
NO ₃ -N (mg/l)	0.3	4.7	4.6	0	5.1	5.0	0	5.6	5.5	0	5.9	5.9
COD _{filtrate} (mg/l)**	24	23	19	28	24	14	22	20	14	25	24	14
Total copper (mg/l)	0	0	0	70	84	0.2	345	312	2.7	454	460	3.1
Filtrate copper (mg/l)	0	0	0	0	0	0.1	0.6	0.6	0.8	1.5	1.3	1.4
2. Shock Stage												
pH	6.9	7.2	7.6	6.9	7.4	7.5	6.9	7.2	7.9	7.0	7.3	7.9
Temperature (°C)	27.0	27.5	26.8	30.3	29.8	29.0	29.8	29.0	28.5	30.3	29.5	29.0
Alkalinity (mg/l as CaCO ₃)	448	264	354	384	351	335	365	308	313	340	290	285
DO (mg/l)	0.1	2.8	1.5	0.1	3.8	1.7	0.2	3.2	2.2	0.2	3.6	2.9
MLSS (mg/l)	2280	2230	-	2478	2223	-	2860	2551	-	2910	2697	-
SS (mg/l)	-	-	10	-	-	14	-	-	19	-	-	14
TKN (mg/l)	-	-	2.3	-	-	1.8	-	-	1.8	-	-	1.3
NH ₃ -N (mg/l)	5.3	0	0	6.9	0	0	8.5	0	0	6.7	0	0
NO ₂ -N (mg/l)	0.020	0.138	0.085	0.008	0.021	0.213	0.005	0.230	0.302	0.003	0.003	0.023
NO ₃ -N (mg/l)	0.7	3.7	4.7	0	5.3	5.1	0.1	5.4	5.6	0	5.9	6.1
COD _{filtrate} (mg/l)**	55	23	20	31	30	13	27	21	23	36	24	21
Total copper (mg/l)	33	19	0.7	105	140	0.6	451	382	4.3	511	502	4.3
Filtrate copper (mg/l)	0.7	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	1.3	1.2	1.2	1.6	1.9	1.5
3. Recovery stage												
pH	7.1	7.4	7.7	7.0	7.4	7.4	7.1	7.3	8.0	7.1	7.4	7.8
Temperature (°C)	26.7	27.3	26.5	30.5	29.5	29.0	30.1	29.6	28.8	30.6	29.3	28.5
Alkalinity (mg/l as CaCO ₃)	469	320	315	393	330	323	389	333	348	328	313	306
DO (mg/l)	0.1	2.9	1.7	0.1	4.1	2.2	0.2	3.6	2.0	0.2	3.9	2.9
MLSS (mg/l)	2319	2386	-	2321	2517	-	3157	2784	-	2896	2864	-
SS (mg/l)	-	-	10	-	-	11	-	-	8	-	-	24
TKN (mg/l)	-	-	2.0	-	-	1.5	-	-	1.8	-	-	1.7
NH ₃ -N (mg/l)	4.5	0	0	6.3	0	0	6.4	0	0	4.4	0	0
NO ₂ -N (mg/l)	0.017	0.125	0.102	0.002	0.005	0.058	0.019	0.060	0.073	0.003	0.001	0.011
NO ₃ -N (mg/l)	0.6	4.6	5.6	0	4.4	4.9	0.1	4.7	5.3	0	4.2	4.8
COD _{filtrate} (mg/l)**	28	16	13	26	22	17	17	16	15	16	14	13
Total copper (mg/l)	78	33	0.1	189	181	0.1	499	470	1.1	512	500	5.3
Filtrate copper (mg/l)	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.6	0.6	1.1	1.1	1.1

* average from 6, 4, and 7 daily samples for steady state, shock, and recovery, respectively.

** filtered through GF/C paper.

Table 4. SOUR, SAUR, and SNUR at each stage.

[Cu ²⁺] (mg/l)	eSOUR (mg O ₂ /g MLSS-hr)			SAUR (mg NH ₃ -N/g MLSS-hr)			SNUR (mg NO ₃ -N/g MLSS-hr)		
	Steady state	3 rd day shock	recovery	Steady state	3 rd day shock	recovery	Steady state	3 rd day shock	recovery
0	0.17	0.19	0.31	1.58	0.23	1.86	7.80	2.13	3.52
5	0.74	0.54	0.95	1.34	1.43	1.53	6.48	4.43	1.15
20	0.83	0.83	0.82	1.32	0.82	1.04	1.38	2.06	2.15
30	0.42	0.32	0.30	1.59	0.72	0.72	2.91	0.90	1.47

Nitrogen Removal

There is naturally no nitrification in the anoxic unit but the concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ in the anoxic tank at the steady state decreased by a half from that after the initial dilution ($\approx 11.5 \text{ mg/l}$). Thus, the nitrogen reduction must have been via biosorption mechanism. The $\text{NH}_3\text{-N}$ was further reduced to an undetected level in the aerobic stage through nitrification process. A mass balance between the concentrations of the $\text{NH}_3\text{-N}$ entering the aerobic tank and the $\text{NO}_3\text{-N}$ in the aerobic tank supports this occurrence. Low organic substances combined with suitable environment, e.g., pH, DO, etc., certainly enhanced the activities of the nitrifiers. The SAUR of the biomass under different copper environments as listed in Table 4, were all comparable ($1.32\text{--}1.59 \text{ mg NH}_3\text{-N/g MLSS-hr}$); they fell within the lower range of the values reported by other investigators, i.e., $1.5\text{--}4.0$ (Panswad and Polprucksa, 1998), and $4.8 \text{ mg NH}_3\text{-N/g MLSS-hr}$ (Panswad and Anan, 1999), and 0.9 (Eckenfelder, 1994), and $3.1\text{--}5.8 \text{ mg NH}_3\text{-N/g VSS-hr}$ (Su and Ouyang, 1997).

The shock of 50 mg/l of copper had a moderate impact on the SAUR as shown in Table 4. However, no $\text{NH}_3\text{-N}$ was present in the effluent during the shock period since the aerobic sludge age of 8.6 days were long enough and the nitrifiers could apparently tolerate this level of copper shock. The SAUR also returned to its preshock level after an appropriate recuperation periods of 7-14 days.

Contrary to the nitrification process, the presence of copper up to 30 mg/l unexpectedly improved the denitrification process in the anoxic reactors over the control, as illustrated by the nitrate concentration in the anoxic tank (nitrite was considerably low, as shown in Table 3, and thus was regarded as negligible). A possible explanation for this observation is that copper is an activator or cofactor for nitrate reductase, nitrite reductase, and nitrous oxide reductase enzymes necessarily for denitrification (Murphy *et al.*, 1997). Hence, the existence of copper in the solution could be more beneficial for the denitrifiers than the absence of metal. The steady-state values of SNUR obtained from this study are shown in Table 5, they are within the ranges reported in earlier literature, i.e., $11.3\text{--}34.2$ (Randall *et al.*, 1992), $4.79\text{--}6.89$ (Su and Ouyang, 1997), $8.3 \text{ mg NO}_3\text{-N/g VSS-hr}$ (Kim *et al.*, 1997), and $1.3\text{--}6.3$ (USEPA, 1975), $2.1\text{--}16.7$ (Panzer *et al.*, 1980), $3.0\text{--}30.0$ (Ekama *et al.*, 1984), 0.2 (Abeling and Seyfried, 1992), $10.0\text{--}20.0$ (Carucci *et al.*, 1996), $16.2\text{--}19.6$ (Panswad and Polprucksa, 1998), and $2.5 \text{ mg NO}_3\text{-N/g MLSS-hr}$ (Panswad and Anan, 1999).

Slightly retardation of denitrification in the control system during the shock period resulting in some nitrate still remaining in the anoxic stage. The microbial copper-acclimation in the systems fed with copper wastewater can explain this observation. Contrary to the SAUR, the SNUR showed a decreasing trend when the shock load was applied and the system did not fully recover within 7-14 days of recuperation.

Between the two nitrogen microorganisms, the nitrifiers showed a slightly better capability in handling the copper shock load of 50 mg/l than the denitrifiers. This finding is in agreement with the result obtained from the study on the zinc shock system (Panswad and Polprucksa, 1998); however, it is contrary to that occurred in the salinity shock system (Panswad and Anan, 1999). Nevertheless, both microorganisms were able to resume their performance satisfactorily after a certain period of recuperation.

Table 5. Copper accumulation at each stage.

Stage	Reactor	Input Rate* (mg Cu/day)	Output Rate** (mg Cu/day)	Accumulation Rate*** (mg Cu/day)
Steady state	Control	0	0	0
	5 mg Cu/l	90	57.4	32.6
	20 mg Cu/l	360	276.7	83.3
	30 mg Cu/l	540	373.5	166.5
Shock	Control	900	30.3	869.7
	5 mg Cu/l	900	96.1	803.9
	20 mg Cu/l	900	365.9	534.1
	30 mg Cu/l	900	428.9	471.1
Recovery	Control	0	40.6	-40.6
	5 mg Cu/l	90	131.2	-41.2
	20 mg Cu/l	360	358.2	1.8
	30 mg Cu/l	540	445.9	94.1

Note: * Input rate = influent flowrate $\times$ influent concentration

** Output rate = (excess sludge flowrate $\times$ total copper concentration in reactor) + {(influent flowrate – excess sludge flowrate) $\times$ total copper concentration in effluent}

*** Accumulation rate = input rate – output rate

Copper Removal

It can be seen from Table 3 that, at steady state, copper was accumulated primarily in bacterial floc or solid phase, leaving only 0-1.4 mg/l of soluble copper in the effluent. As the copper content in the feed increased from 5 to 30 mg/l, the soluble copper concentrations in anoxic and aerobic stages rose only minutely from 0 to 1.5 mg/l, while the total copper concentrations in biofloc matrix increased greatly from 70 to 460 mg/l, respectively. At the steady state, the concentration of total copper in the mixed liquors of each system was proportional to the influent's copper content, i.e., the total copper in the MLSS of the 30 mg Cu/l run was approximately 1.5 and 6 times higher than the values of 20 and 5 mg Cu/l runs, respectively. The pH of the solution may have also played an important role in removing the copper. According to the solubility product constant of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ which is $10^{-19.3}$ at 25°C (Eckenfelder, 1989; Stumm and Morgan, 1996), the concentration of soluble copper in the aqueous phase at pH about 7, which is similar to this study, is within the range of 0.1 to 5 mg/l, i.e., the excess copper will be precipitated out. The precipitated copper can in turn be adsorbed onto biofloc matrix leaving very little copper in the effluent.

During the shock condition, a significant increase of the total copper accumulating in the MLSS under both anoxic and aerobic stages was evident in all experiments compared with the fairly consistent copper content in the aqueous phase. This indicates that most of the copper applied to the systems during shock condition (50 mg Cu/l) was accumulated again in solid phase through $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitation and its subsequent sorption onto biomass. From the copper mass balance during the shock load, Table 4, copper accumulation rate in the control system was the highest followed by the 5 mg/l, 20 mg/l, and 30 mg/l systems, respectively. The difference is simply due to the sorption capacity of the microbes in the mixed liquors, i.e., the cells with no or low copper accumulation were able to sorb more copper than those with higher or nearly saturated initial copper content. After a period of recuperation following the removal of the shock load condition, the total and soluble copper concentrations in the effluent decreased towards those at their steady-state levels. Hence, in field practice, a biological system receiving an abrupt high

copper shock should be able to recover and function well after a not so long recuperation period, probably some 10-14 days.

It is noted that although copper could be removed effectively in biological treatment process, the effluent from the 20 and 30 mg Cu/l systems still contained a high total copper content (primarily in suspended solids forms) and did not meet the effluent standard of 2 mg/l set by the Pollution Control Department of Thailand. Hence, the secondary clarifier should be carefully operated when treating wastewaters containing very high copper content; otherwise, a separated physical treatment unit such as filter has to be installed.

CONCLUSIONS

Copper concentration of up to 30 mg/l did not have any significant adverse impact on the organic carbon and nitrogen removal efficiency of the anoxic-aerobic system. In fact, the denitrification process seemed to be improved in the presence of copper sulfate. The heterotrophs, nitrifiers, and denitrifiers were able to tolerate copper toxicity comparably although the nitrifiers and denitrifiers were able to handle a copper shock load of 50 mg/l slightly better. All microbes, however, could regain their performance after a recuperation period of 7-14 days. The SAUR and SNUR were found to be within the values reported by several other studies whereas the eSOUR due to the endogenous nature was much lower than the typical SOUR. Copper was removed reasonably well through chemical precipitation and its subsequent sorption onto biofloc matrix. Nonetheless, the effluent's copper concentration (primarily in solid form) of the systems fed with 20 mg copper/l or higher still exceeded the effluent standard of 2 mg/l set by the Pollution Control Department of Thailand, hence a filtration unit may be necessary.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research project was financially supported by the Thailand Research Fund.

REFERENCES

- Abeling U. and Seyfried C.F. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater: nitrogen removal via nitrite. *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 1007-1015.
- Carucci A., Ramadori R., Rossetti S. and Tomei M.C. (1996). Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems. *Wat. Res.*, **30**, 51-56.
- Chen S.D., Chen C.U. and Wang Y.F. (1997). Treatment of high-strength NH₃-N wastewater by using different nitrification bioreactors. In *Proc. of ASIAN WATERQUAL '97*, 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conf. and Exp. Seoul. 1, 342-349.
- Daukss P.R., Gavin T.C., Filipiak D.J. and Kwiatkowski M.G. (1994). Bench-scale tests of final design and initial operating experience for activated sludge treatment of bakery facility process wastewater. In *Proc. of WEFTEC '94*, 67th Annual Conf. and Exp., Virginia.
- Eckenfelder W.W. Jr. (1989). *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill Inc., Singapore.
- Eckenfelder W.W. (1994). Biological treatability studies: new regulations require a new approach. In *Proc. of WEFTEC '94*, 67th Annual. Conf. and Exp., Virginia.
- Ekama G.A., Marais G.V.R. and Siebritz I.P. (1984). Biological excess phosphorus removal: design and operation of nutrient removal activated sludge processes. Water Research Commission. Pretoria. South Africa.

- Kim K.S., Lee S.E., Choi H.C. and Ahn J.H. (1997). Optimization of internal recycle ratio for denitrification of biological nitrogen removal process. In *Proc. of ASIAN WATERQUAL '97*, 6th IAWQ Asia-Pacific Reg. Conf. and Exp. Seoul, 267-274.
- Kristensen F.H., Jorgensen P.E. and Henze M. (1992). Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR, and OUR. *Wat. Sci. Tech.*, **25**, 43-57.
- Madoni P., Davoli D., Gorbi G. and Vescovi L. Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. *Wat. Res.*, **30**, 135-141.
- Murphy M.E.P., Turley S. and Adman E.T. (1997) Structure of nitrite bound to copper containing nitrite reductase from *Alcaligenes faecalis*: mechanistic implications. *J. Biol. Chem.*, **272**, 28455-28460.
- Nann M.A., Reich R.A., Roger W.O., Briggs M.J. and Applegate C.S. (1994). Anoxic, anaerobic and aerobic treatment of industrial wastewater results of laboratory scale studies. In *Proc. of WEFTEC '94*, 67th Annual Conf. and Exp. Virginia.
- Nurdan Y.B., Tulay A.O. and Ozbelge H.O. (1997). Combined effects of Cu^{2+} and Zn^{2+} on activated sludge process. *Wat. Res.*, **31**, 699-704.
- Panswad T. and Anan C. (1999). Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds. *Wat. Res.*, **33**, 1165-1172.
- Panswad T. and Polprucksa P. (1998). Specific oxygen uptake, nitrification and denitrification rates of a zinc-added anoxic/oxic activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, **38**, 133-139.
- Panzer C.C., Komanowsky M. and Senske G.E. (1980). Improved performance in combined nitrification/denitrification. In: *Prof. of the 35th Annual Purdue Ind. Waste Conference*.
- Randall C.W., Barnard J.L. and Stensel H.D. (1992). *Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal*. Technomic Publication Company, Inc. Pennsylvania.
- Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington D.C., USA.
- Stumm W. and Morgan J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Su J.L. and Ouyang C.F. (1997). The effect of enhanced nutrient removal in a combined system with activated sludge and rotating biological contactors. In *Proc. of ASIAN WATERQUAL '97*, 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conf. and Exp. Seoul. 1, 70-78.
- USEPA. (1975). *Process Design Manual for Nitrogen Control*. Office of Technology Transfer, Washington D.C.

COMPARISON OF DYE WASTEWATER TREATMENT BY NORMAL AND ANOXIC+ANAEROBIC/AEROBIC SBR ACTIVATED SLUDGE PROCESSES

T. PANSWAD*, A. TECHOVANICH* and J. ANOTAI**

* *Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.*

** *Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand.*

ABSTRACT

In this research, the effects of different color intensities, anoxic+anaerobic times and types of substrate on color removal effectiveness were studied using 16-liter bench scale sequencing batch reactor (SBR) anoxic+anaerobic/aerobic models. The systems were fed with a synthetic wastewater containing 500 mg/l of COD, 50 mg/l of N, 15 mg/l of P along with 10, 40 and 80 mg/l of reactive diazo Remazol Black B dye. The anoxic+anaerobic/aerobic periods were 0/11 (normal aerobic SBR), 2/9, 4/7 and 8/3 hours, respectively. The color removal occurred mainly under the anaerobic environment, while a slight attenuation was noticed under the aerobic condition. A better decolorization could be achieved with a longer anoxic+anaerobic period. The sodium acetate was a slightly better co-substrate for the color removal than glucose. The decolorization efficiency dwindled as the fed dye concentration increased, but the overall color removal leaned in the opposite direction. The phosphorus removal of the anoxic+anaerobic/aerobic systems was outstanding, whereas only 50% removal was achieved for the aerobic process. A dye concentration of up to 80 mg/l did not have any significant impact on the performance of the polyphosphate accumulating organisms (PAOs). The removal of organic carbon and TKN was comparable among all experiments regardless of system configurations, color intensities and types of substrate.

KEYWORDS

anaerobic/aerobic process, biological phosphorus removal, color removal, phosphorus accumulating organisms, reactive dye, sequencing batch reactor, textile wastewater.

INTRODUCTION

The activated sludge process is barely able to remove color from textile wastewater (Shaul *et al.*, 1987; Ganesh *et al.*, 1994; Tepper *et al.*, 1997). Some studies, however, indicated that the color from azo reactive dyes can be effectively removed under anaerobic conditions (Brown and Laboureur, 1983; Carliell *et al.*, 1995). Under anaerobic decomposition, the azo bond will be broken down to form aromatic amine intermediates which are relatively less colored or even colorless. These aromatic amines are potential carcinogens and/or mutagens (Baughman and Weber, 1994) but are decomposable under an anaerobic environment (Brown and Hamburger, 1987). Hence, an integrated anaerobic/aerobic system seems to be the preferred treatment for reactive dye wastewaters (Bhattacharya *et al.*, 1990; Zaoyan *et al.*, 1992; Seshadri *et al.*, 1994). This anaerobic/aerobic configuration is similar to that of a biological phosphorus removal (BPR) system.

The color removal efficiency of any anaerobic/aerobic system depends on several factors. Rahman (1991) found that the organic matter, dye concentration and temperature are major factors controlling the cleavage of azo bonds under anaerobic conditions.

This research aims to compare the color removal and other performance aspects of aerobic and anoxic+anaerobic/aerobic sequencing batch reactors (SBR) treating a synthetic reactive dye wastewater under different conditions, namely, types of substrate, anoxic+anaerobic contact times and initial dye concentrations.

MATERIALS AND METHODS

Three 16-liter bench scale SBR models were operated at 12 hours per cycle and 8 days of sludge age. The volume ratio of the influent to the remaining mixed liquors (ML) was 2 to 1. The scope of work and operational steps are summarized in Tables 1 and 2, respectively. Sludge from an extended aeration municipal wastewater treatment plant and two cultures of phosphorus accumulating organisms (PAOs), i.e., *Pseudomonas fluorescens* (Timm and Steinbuchel, 1990) and *Acinetobacter culcoaceticus* (Ohtake *et al.*, 1985) were inoculated in the reactors for 7 months prior to the feed of dye wastewater. To compare the color removal efficiency between the ordinary heterotroph organisms (OHOs) and the PAOs, the 11-hour reaction period was divided into four combinations, i.e., 0+11 hours (conventionally aerobic), 2+9, 4+7 and 8+3 hours of anaerobic+aerobic phases, hereafter referred to as AER, ANA2, ANA4 and ANA8, respectively. Here, the term 'anaerobic' includes the anoxic phase which naturally preceded the anaerobic condition in the SBR units. The synthetic wastewater contained 500 mg/l of COD, 50 mg/l of nitrogen, 15 mg/l of phosphorus (COD:N:P = 100:10:3) and other essential elements as shown in Table 3. The nutrient broth (NB) supplied half of the COD portion in the wastewater, while the remaining was from either glucose (GL) or sodium acetate (SA). With these two different carbon sources, the effect of the type of co-substrate on the color removal performance can also be investigated. Remazol Black B dye, an azo reactive dye with the molecular structure as shown in Figure 1 was tested at concentrations of 10, 40 and 80 mg/l. As shown in Table 1, nine incorporated scenarios were investigated in this study. In order to minimize the dissolved oxygen interference in the anoxic+anaerobic stage, one of the two air pumps was switched off prior to the end of the aeration period by a microprocessor. The experimental systems took a few months to reach a steady state. Samples were collected and analyzed following the procedures described in Standard Methods (APHA, AWWA and WEF, 1995). Color intensity was measured in space units, SU, (Gregor, 1992) using a Shimatsu UV1201 spectrophotometer. The samples were filtered through a 0.45 micron filter prior to the measurements of color and phosphorus but through 1.2 micron filter paper for the suspended solids (SS), filtrated COD and TKN analyses. Nitrite and nitrate were not measured due to interference from the dye. The equipment and model setup are illustrated in Figure 2.

RESULTS AND DISCUSSION

The temperatures of the systems were within 28.5-31.5 °C which does not inhibit the growth of nitrifiers (WEF and ASCE, 1992) and PAOs (Mamais and Jenkins, 1992; Panswad and Laorujijinda, 1999). Dissolved oxygen at the end of aerobic stage was between 1.5-3.5 mg/l which ensured a sufficient oxygen level for the heterotrophs and nitrifiers to function, while having little impact on the following anoxic+anaerobic phases. The oxidation reduction potential (ORP) profile of all systems corresponded very well

with the dissolved oxygen. The ORP values at the end of anaerobic stage were -91 to -115, -176 to -202 and -242 mV for ANA2, ANA4 and ANA8, respectively, i.e., more negative values were recorded as the anaerobic time increased. At the end of the aerobic stage, the ORP was measured to be within +93 to +115 mV. The pH values of all systems were between 6.85 and 8.00, which is in the appropriate range for denitrification (WEF and ASCE, 1992), yet does not retard the nitrification process (Randall *et al.*, 1992). Matsuo and Hosobora (1988) and Sedlak (1991) were also able to obtain an impressive biological phosphorus removal within this pH range.

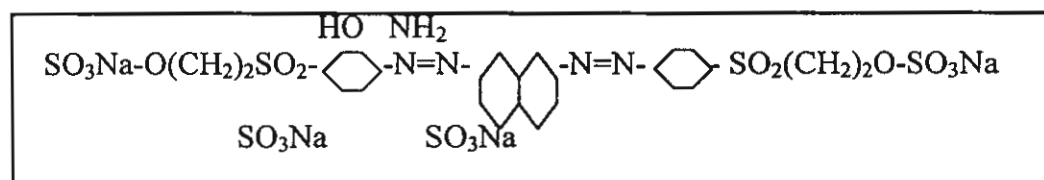


Figure 1 Molecular structure of Remazol Black B dye.

Table 1 Scope of investigation.

No	RUN Code	Duration (hr)		Substrate*	Dye (mg/l)	System
		Anx+Ana	Aer			
1	AER-GL-10	0	11	GL+NB	10	AER
2	AER-GL-40				40	
3	ANA2-GL-10			GL+NB	10	ANX+ANA/AER
4	ANA2-SA-10	2	9	SA+NB	10	
5	ANA2-GL-40			GL+NB	40	
6	ANA4-SA-10				10	
7	ANA4-SA-40	4	7	SA+NB	40	
8	ANA4-SA-80				80	
9	ANA8-SA-10	8	3	SA+NB	10	

* 250+250 mg/l as COD

Note: GL = glucose; SA= sodium acetate; NB=nutrient roth.

Table 2 Operational steps

Step.	Duration
fill	5 min
anaerobic	*
aerobic	*
sludge withdrawal	5 min
settling	55 min
draw	5 min
total	12 hr

* up to each run (see Table 1)

Table 3 Composition of the synthetic wastewater

Substrate	Concentration (mg/l)
glucose*	263 (250 as COD)
CH ₃ COONa*	543 (250 as COD)
nutrient broth	263 (250 as COD, 33 as N, 2.5 as P)
(NH ₂) ₂ CO	36.8 (17 as N)
KH ₂ PO ₄	55.4 (12.5 as P)
NaHCO ₃	300 (215 as CaCO ₃)
FeCl ₃	5.8 (2 as Fe)
CaCl ₂	21 (7.5 as Ca)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	38 (3.75 as Mg)

* either one of the two.

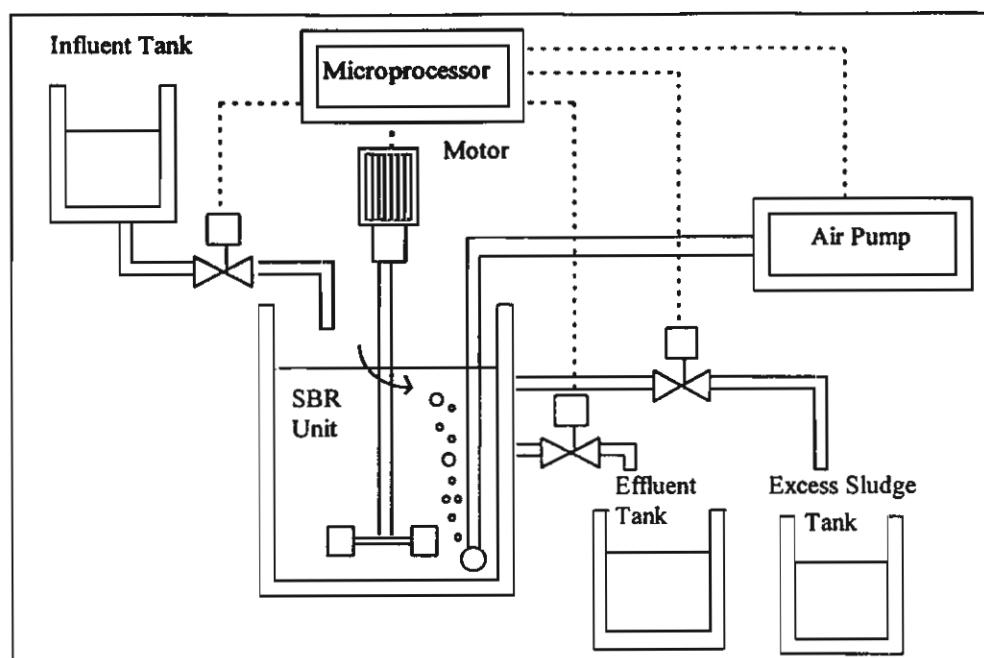


Figure 2 Experimental setup.

The mixed liquor suspended solids (MLSS) and mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS) of the systems were 1658-1701 and 1478-1492, 1993-2010 and 1591-1654, 2067-2103 and 1597-1686, 2386 and 1977 mg/l for AER, ANA2, ANA4 and ANA8 conditions, respectively (Table 4). A slight increase in the biomass along with the extension of the anaerobic time is observed. The ratio of volatile matter to total biomass in the aerobic SBR was higher than that of the anoxic+anaerobic/aerobic mode. This was expected since the PAOs in the latter units also accumulate calcium and magnesium in addition to phosphorus and, hence, more inert solids were collected within the cells as compared to the OHOs in the aerobic system. An exceptional sludge settling was observed in all systems except the ANA8 unit, i.e., the suspended solids (SS) of effluent, 30-minute sludge volume (SV_{30}) and sludge volume index (SVI) were within the range of 7-18 mg/l, 62-114 ml/l and 30.7-61.1 ml/g, respectively. The correspondent figures for the ANA8 scenario were 11 mg/l, 281 ml/l and 117.6 ml/g, respectively.

Table 4 Solids concentration and characteristics at steady state *

Parameters	unit	AER		ANA2			ANA4			ANA8
		10GL	40GL	10GL	10SA	10SA	40GL	10SA	40SA	80SA
MLSS	mg/l	1658	1701	1993	2386	2010	1999	2067	2079	2103
MLVSS	mg/l	1478	1492	1616	1977	1654	1591	1637	1597	1686
f	%	89.1	87.8	81.1	82.9	82.3	79.6	79.2	76.8	80.2
Eff SS	mg/l	18	10	7	11	15	15	7	9	14
SV30	ml/l	101	64	86	281	63	62	114	77	64
SVI	ml/g	61.1	37.5	43.0	117.6	31.5	31.1	55.0	37.2	30.7

* n = 5 , grab samples at the end of aerobic stage during the steady state.

The color reduction in the AER unit was only 14.6-18.3%, whereas the ANA units were able to attenuate the color by 35.2 to 62.5%. Figure 3 shows that the color reduction occurred primarily in the anaerobic stage (26.9-60.5%) rather than in the aerobic stage (1.9-16.7%). Hence, the anaerobic environment is necessary for effective dye-color removal. Considering the color intensity profile in Figure 4, it can be seen that the color of the wastewater was reduced readily in the first two to four hours of each cycle which

coincided with an abrupt reduction in COD (no data shown). This observed phenomenon is in agreement with the proposed mechanisms of color disappearance, i.e., a) the biochemical destruction of the dye's molecular structures at the covalent bonds to form aromatic amines under an anaerobic environment by microorganisms, which requires an external carbon source as an electron donor (Brown and Hamburger, 1987; Carliell *et al.*, 1995), and/or b) the adsorption of dye molecules onto the biofloc matrix (Shaul *et al.*, 1987; Hu, 1992 and Luangdilok and Panswad, 1999).

It can be seen also that the aerobic decolorization of the normal and anoxic+anaerobic/aerobic SBRs were somewhat similar. This suggests that the mechanism for decolorization under aerobic conditions should be via biosorption onto the floc matrix. Similar results were also obtained by the studies of Shaul *et al.* (1987), Pansuwan and Panswad (1997) and Luangdilok and Panswad (1999). The results from the light absorbance analysis during the color measurement as shown in Figure 5 indicated that the removal of dye under aerobic conditions is only sorption onto the floc matrix without any bond cleavage since the peak absorbance of the collected samples was still at 590 nm, similar to that of the dye solution itself. The results confirm those of Shaul *et al.* (1987) and Luangdilok and Panswad (1999) who found anaerobic digestion to have a diminutive capability in removing color. Under anaerobic conditions, however, the occurrence of peak absorbance has been shifted from 590 nm to 574-585, 551-557 and 558-560 nm for ANA2-10SA, ANA4-10SA and ANA8-10SA scenarios, respectively. This confirms the statement by Carliell *et al.* (1995) and Luangdilok and Panswad (1999) that the change in the dye's structure was through azo bond cleavage.

The anaerobic contact time affected the color removal performance, as shown in Figure 3, i.e., the decolorization was 35.2-43.0, 54.5-62.8 and 62.5% for 2, 4 and 8 hours under an anoxic+anaerobic environment, respectively. A better color removal was obtained as the anaerobic contact time increased; however, after a certain period of time, the removal efficiency became steady with respect to contact time. Hence, the dye at the concentration of 10 mg/l was degraded effectively within 4 anoxic+anaerobic hours. This agreed with the study of Panswad and Iamsamer (1999) which observed 63 and 68% decolorization of the same dye (also 10 mg/l) at 6 and 18 hours of anaerobic contact period, respectively. As the dye concentration increased to 40 mg/l, the color removal efficiencies under ANA2 and ANA4 conditions were 35.2 and 52.7%, respectively, which were lower than when fed with 10 mg/l of dye at a similar anoxic+anaerobic contact time. Therefore, extended anaerobic time might be required to attain the maximum reduction capability for a higher color wastewater.

The results also suggest that the type of substrate also affected the color removal performance of a biological system. The system fed with sodium acetate showed a slight improvement over the one fed with glucose, i.e., 43.0% for ANA2-SA as compared to 36.8% for ANA2-GL, which is similar to the result from Panswad and Iamsamer (1999). This implies that the fermentation of starch, which is normally used in the dyeing process, should be beneficial to the color removal of the system.

Considering the effects of dye concentrations on the color removal effectiveness, the ANA4-SA unit achieved 62.8, 52.7 and 54.5% color removal as the concentration of dye increased from 10 to 40 and 80 mg/l, respectively. The ANA2-GL case was able to obtain 36.8 and 35.2% removal efficiency for 10 and 40 mg/l of dye, respectively, whereas the corresponding figures for the AER unit was only 18.3 and 14.6%, respectively. This

indicates that the color removal effectiveness decreased as the fed dye concentration increased, although the total color removal in terms of SU leaned in the opposite direction. The AER unit was consistently unable to remove color effectively regardless of reaction time, which is in agreement with the results of Shaul *et al.* (1987), Pansuwan and Panswad (1997) and Tepper *et al.* (1997).

The initial decolorization rate (IDR) and the specific decolorization rate (SDR) were calculated for the first 2 hours of the anaerobic period (Figure 4 and Table 5). The trends of both rates were similar for different anoxic+anaerobic contact times and initial dye concentrations, i.e., with longer anaerobic times or higher dye concentrations, higher rates were detected, while no difference in rates was observed for 4 and 8 hours anoxic+anaerobic time at the same dye concentration. On the contrary, the type of substrate did not have any significant impact on the IDR and SDR.

Table 5 IDR and SDR after the first 2 hours of the anaerobic period

Parameter	unit	AER		ANA2			ANA4			ANA8
		10GL	40GL	10GL	10SA	40GL	10SA	40SA	80SA	10SA
IDR	SU/hr	1.7	8.7	7.7	7.6	31.1	14.3	58.8	85.8	13.5
SDR	SU/hr-gSS	1.0	5.1	3.9	3.8	15.6	6.9	28.3	40.8	5.7

The AER unit was able to achieve 58.8-59.2% phosphorus removal which is equivalent to 95.4 mg P per cycle. This value was considerably higher than the amount that would be expected from the normal excess sludge withdrawal, i.e., the fraction of phosphorus in microbial cells was found to be as high as 3.1-3.3%. A hump in the phosphorus profile (Figure 6) might explain this auxiliary removal, i.e., a batch feed of the organic substrate could cause a short anaerobic period due to temporary oxygen depletion. As a result, the existing PAOs, though in a very small amount, could release phosphorus as indicated, and then uptake more phosphorus after adequate oxygen was provided and a 'true' aerobic condition was achieved.

All anoxic+anaerobic/aerobic units achieved 96.0-99.3% phosphorus removal efficiency and left less than 1 mg/l of phosphorus in the effluent. That is, the Remazol Black B dye at the concentration of 80 mg/l did not have any significant impact on the capability of PAOs. In addition, the 2 hours of anoxic+anaerobic time were evidently long enough to obtain the complete denitrification as well as a subsequent 'true' anaerobic environment. The anaerobic time of up to 8 hours did not cause secondary phosphorus release as mentioned by Barnard (1984) although the organic substrate has been up-taken almost entirely within 2-3 hours. In this study, glucose which is known to encourage the growth of glycogen accumulating organisms (GAOs) did not interfere with the enhanced biological phosphorus removal process. This suggests that the PAOs were able to use glucose as a substrate, which was later transformed sequentially to acetyl-CoA and PHA. Mino *et al.* (1998) explained that the PAOs require less energy for cell synthesis than GAOs and hence can outgrow the GAOs in most circumstances. The fraction of phosphorus to biomass in the form of volatile suspended solids was in the range between 4.8-5.5% for anoxic+anaerobic/ aerobic systems, which is lower than typical values expected from an EBPR process due to the high COD:P ratio (100:3) used in this experiment.

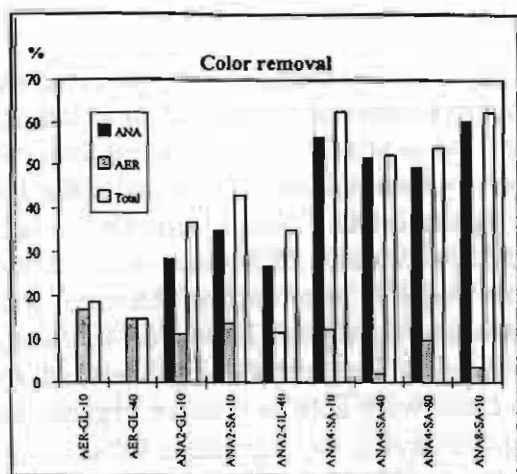


Figure 3 Color removal, SU

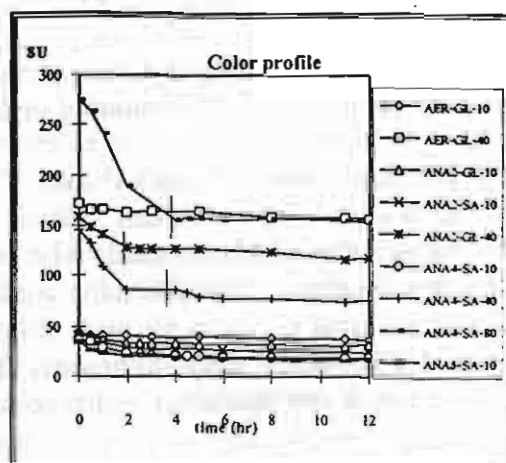


Figure 4 Color profile, SU

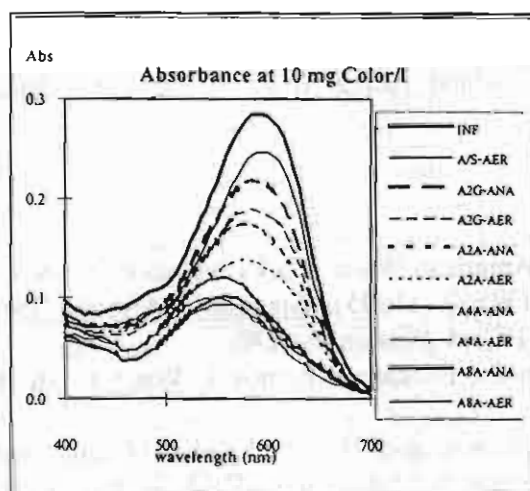


Figure 5 Absorbance pattern

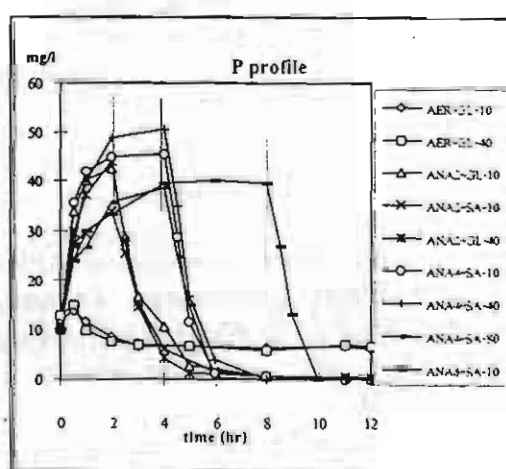


Figure 6 Phosphorus profile

The carbon removal based on COD was comparable among all systems (greater than 95%) regardless of the anaerobic/aerobic contact time. Most of the carbon substrates were consumed within the first two hours of the cycle (83.4-95.1% removal) regardless of the type of substrate. Luangdilok and Panswad (1999) also observed similar incidents as above. This may be because acetic acid, glucose and nutrient broth altogether are rapidly biodegradable substrates. Glucose and nutrient broth are readily fermentable under an anaerobic condition to form volatile acids which can be utilized later by the PAOs. Sedlak (1991) measured the amount of volatile fatty acids formed under anaerobic conditions and proposed that these by-products, after being generated by bacteria, were absorbed instantaneously into cells.

TKN was removed very effectively in all systems; hence, only a small amount was remaining in the effluents. More than half of the removal occurred in the anaerobic stage. The absorbed nitrogen under anaerobic conditions may be used to form amino acids and peptides within the microbial cells (Sato *et al*, 1998). The TKN was additionally removed under the aerobic environment through a nitrification process. Dye concentration seems to have a limited impact on the TKN removal performance of the systems.

CONCLUSIONS

Although the removal of color seemed to depend, to some extent, on the anaerobic contact time, it is obvious that the available organic substrate indeed played an important role in the decolorization. Serving as an electron donor, the organic substrate caused the cleavage of azo bonds of Remazol Black B dye. The color was attenuated slightly under the aerobic environment. More than 90% of phosphorus was removed in the anoxic+anaerobic/aerobic systems whereas only 50% removal efficiency was obtained by the aerobic systems. The anaerobic contact time, type of substrate and Remazol Black B dye concentration of up to 80 mg/l did not have any significant impact on the enhanced biological phosphorus removal process in this study. All experimental models, regardless of the system's configuration and type of substrate, were able to remove organic carbon and TKN effectively due to a proper sludge age and readily biodegradable substrates being used.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to sincerely thank the Thailand Research Fund for their financial support.

REFERENCES

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF). (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed. Washington DC.
- Barnard, J.L. (1984). Activated Primary Tanks for Phosphate Removal. Wat.SA. 10 No.3: 121-126.
- Baughman, G.L. and Weber, E.J. (1994). Transformation of Dyes and Related Compounds in Anoxic Sediment: Kinetics and Products. Env.Sci.Tech. 28 No. 2: 267-276.
- Bhattacharya, S.K., Wang, S., Angara, R.V.R., Kawai, T. and Bishop, D.F.Jr. (1990). Fate and Effect of Azo Dye on an Anaerobic-Aerobic System. Proceedings of 44th Purdue University Industrial Waste Conference. 295-297. Indiana: Ann arbor.
- Brown, D. and Hamburger, B. (1987). The Degradation of Dyestuffs: Part III - Investigations of Their Ultimate Degradability. Chemosphere. 16 No.7: 1539-1553.
- Brown, D. and Laboureur, P. (1983). The Degradation of Dyestuffs: Part I - Primary Biodegradation under Anaerobic Conditions. Chemosphere. 12 No.3: 397-404.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., Buckley, C.A., Mulholland, D.A. and Senior, E. (1995). Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye under Anaerobic Conditions. Water SA. 21 No.1: 61-69.
- Ganesh, R., Boardman, G.D. and Michelsen, D. (1994). Fate of Azo Dyes in Sludges. Wat. Res. 28 No. 6: 1367-1376.
- Gregor, K.H. (1992). Oxidative Decolorization of Textile Waste Water with Advanced Oxidation Processes. Chemical Oxidation Volume II: Proceeding of the 2nd International Symposium Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. 161-193.
- Hu, T.L. (1992). Sorption of Reactive Dyes by Aeromonas Biomass. Wat. Sci. Tech. 26 No.1-2: 357-366.
- Luangdilok, W. and Panswad, T. (1999). Effect of Chemical Structure of Reactive Dye on the Color Removal in an Anaerobic-Aerobic Process. Proceeding of the 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Oct 18-20. Taipei.
- Mamais, D. and Jenkins, D. (1992). The Effect of MCRT and Temperature on Enhanced Biological Phosphorus Removal. Wat.Sci.Tech. 26 No.5-6: 955-965.

- Matsuo, Y. and Hosobora, K. (1988). An Experimental Study on Anaerobic Aerobic Sludge Process: Characterization of the Phosphate Uptake Reaction. The 3rd WPCF/JSWA Joint Technical Seminar on Sewage Treatment Technology. Tokyo.
- Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M. and Heijnen, J.J. (1998). Microbiology and Biochemistry of the Enhanced Biological Phosphate Removal Process. Wat.Res. 32 No.11: 3193-3207.
- Ohtake, H., Takahashi, K., Tsuzuki, Y. and Toda, K. (1985). Uptake and Release of Phosphate by a Pure Culture of *Acinetobacter culcoaceticus*. Wat.Res. 19: 1587-1595.
- Pansuwan, J. and Panswad, T. (1997). Color Removal of Disperse, Reactive and Sulfur Dye Wastewaters by an A/O-SBR Process. Proceeding of the 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, May 20-23. 802-809. Korea.
- Panswad, T. and Iamsamer, K. (1999). Comparison of Color Removal Efficiency of an Azo Reactive Dye by Phosphate and Glycogen Accumulating Organisms in an Anaerobic-Aerobic SBR Process. Wat. Res. (submitted).
- Panswad, T. and Laorujijinda, P. (1999). Effect of Temperature on Biological Phosphorus Removal Performance. Proceeding of the 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Oct 18-20. Taipei.
- Rahman, R.A. 1991. Factor Analysis for Identification of Most Influential Variables for the Growth of Biodecolourisation Culture Env.Tech. 12: 609-615.
- Randal, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D. (1992). Water Quality Management Library Volume 5: Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal. Pennsylvania: Technomic publishing.
- Satoh, H., Mino, T. and Matsuo, T. (1998). Anaerobic Uptake of Glutamate and Aspartate by Enhanced Biological Phosphorus Removal Activated Sludge. Wat.Sci.Tech. 37 No.4-5: 579-582.
- Sedlak, R.I. 1991. Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principle and Practice. 2nd ed. New York: The Soap and Detergent Association.
- Seshadri, S., Bishop, P.L. and Agha, A.M. (1994). Anaerobic/Aerobic Treatment of Selected Azo Dyes in Wastewater. Waste Management. 14 No. 2: 127-137.
- Shaul, G.M., Dempsey, C.R., Dostal, K.A. and Lieberman, R.J. (1987). Fate of Azo Dyes in the Activated Sludge Process. Proceedings of 41st Purdue University Industrial Waste Conference. 603-611. Indiana: Ann arbor.
- Tepper, A., Coughlin, M., Bishop, P.L. and Kinkle, B. (1997). Aerobic Azo Dye Degradation by *Sphingomonas* Isolates in Wastewater Laboratory Biofilms. Proceedings 2nd International Conference on Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes. California: 441-444.
- Timm, A. and Steinbuchel, A. (1990). Formation of Polyesters Consisting of Medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic Acids from Gluconate by *Pseudomonas Aeruginosa* and other Fluorescent Pseudomonas. Appl. and Env. Microbiology. 56 No. 11: 3360-3367.
- Water Environment Federation (WEF) and American Society of Civil Engineers (ASCE). (1992). Design of Municipal Wastewater Treatment Plants Volume II: Chapters 13-20. Vermont: Book Press.
- Zaoyan, Y., Guangliang, S., Ke.S., Fan, Y., Jinshan, D. and Huanian, M. (1992). Anaerobic-Aerobic Treatment of a Dye Wastewater by Combination of RBC with Activated Sludge. Wat.Sci.Tech. 26 No. 9-11: 2093-2096.

4. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการในประเทศไทย

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาตากแห้งกับค่าความต้านทานจำเพาะ (r)
และค่า Capillary Suction Time (CST)

เอกพจน์ เหลืองเอกทิน

นิสิตปริญญาโท

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ

Ekkaphojn Luangektin

Graduate Student

Chulalongkorn U., Bangkok.

บทคัดย่อ

การทดลองตากสลัดจ์โดยใช้ลานตากสลัดจ์จำลองขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 570 มม สูง 900 มม ภายในถังตากใช้ชั้นกรอง 3 ชั้น ชั้นล่างสุดเป็นกรวดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10-15 มม หนา 100 มม ชั้นกลางเป็นทรายหยาบขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3-5 มม หนา 100 มม ชั้นบนสุดเป็นทรายกรองน้ำซึ่งมีขนาดประสิทธิผลเป็น 0.36 มม และมีสัมประสิทธิ์ความสม่ำเสมอ 1.48 หนา 350 มม ปริมาตรสลัดจ์ที่ตากเท่ากับ 76.5 ลิตร หรือสมมูลกับความหนาของชั้นสลัดจ์เมื่อเริ่มตากในถังเท่ากับ 300 มม ตัวอย่างสลัดจ์ที่ใช้ทดลองได้นำมาจากแหล่งต่างๆ และทำการเตรียมชั้นต้นให้ได้ความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยที่แตกต่างกัน 4 ค่า โดยการทำชั้นหรือการเจือจาง กำหนดให้เวลาสิ้นสุดการทดลองในแต่ละการทดลองเมื่อปริมาณของแข็งในก้อนสลัดจ์เท่ากับหรือมากกว่าร้อยละ 20 จากการทดลองพบว่าสลัดจ์ที่มีค่า Capillary Suction Time (CST) มากจะใช้เวลาในการตากแห้งมากขึ้น ในขณะที่ค่าความต้านทานจำเพาะ (specific resistance) ให้ผลสรุปได้ไม่ชัดเจน

จากการทดลองกับสลัดจ์ชีวภาพจากระบบบำบัดน้ำเสียแบบแอกทิเวเต็ดสลัดจ์ของโรงงานฟอกย้อม พบว่าที่ CST เท่ากับ 15.9, 16.5, 27.6 และ 34.5 วินาที ใช้เวลาตากแห้งเท่ากับ 3, 3.5, 7 และ 8 วัน ตามลำดับ ในขณะที่สลัดจ์

จากระบบบำบัดแบบ UASB ของโรงงานผลิตเบียร์ พบว่าที่ CST เท่ากับ 30.5, 31.3, 45.1 และ 103.3 วินาที ใช้เวลาตากแห้งเท่ากับ 0.5, 0.5, 2 และ 1.5 วัน ตามลำดับ และสลัดจ์จากระบบบำบัดของโรงงานผลิตผลไม้กระป๋องที่ผ่านการทำชั้นแล้ว พบว่าที่ CST เท่ากับ 97.2, 105.4, 123.0 และ 199.3 วินาที ใช้เวลาตากแห้งเท่ากับ 3, 6, 7 และ 7.5 วัน ตามลำดับ

ในกรณีของสลัดจ์เคมีจากโรงงานอะลูมิเนียม พบว่าที่ CST เท่ากับ 26.2, 30.6, 44.0 และ 57.8 วินาที ใช้เวลาตากแห้งเท่ากับ 4, 4.5, 6.5 และ 8.5 วัน ตามลำดับ ส่วนสลัดจ์จากโรงงานประกอบรถยนต์ที่ค่า CST เท่ากับ 48.2, 61.3, 85.6 และ 147.1 วินาที ใช้เวลาตากแห้ง 0.5, 2, 4 และ 4.5 วัน ตามลำดับ และสลัดจ์อินทรีย์จากระบบบำบัดของโรงงานผลิตยางยืด พบว่าที่ CST เท่ากับ 38.1, 47.2, 70.3 และ 126.7 วินาที ใช้เวลาตากแห้งเท่ากับ 0.5, 2, 3.5 และ 4 วันตามลำดับ

Abstract

The sludge dewatering was investigated on 570 mm $\varnothing$ $\times$ 900 mm H pilot-scale drying beds, with 3 layers of filtering media, namely, 10-15 mm $\varnothing$ gravel of 100 mm height, 3-5 mm $\varnothing$ coarse sand of 100 mm height, and 0.36 mm ES with 1.48 UC sand of 350 mm height for the lower, intermediate and upper layers, respectively. The applied volume of sludge was 76.5 litres which was equivalent to 300 mm of the sludge initial height on the beds. Tested sludge samples were collected from wastewater treatment plants of different types of industries and pre-prepared into four different concentrations by thickening or dilution. Two parameters, namely, specific resistance (r) and capillary suction time (CST) was investigated to see their effects on the drying time required to reach at least 20 % solids.

The results showed that the drying time correlated well with CST. That is, sludge with high CST required more drying time than sludge with low CST. But specific resistance could not concluded for this mean.

บทนำ

การแยกน้ำออกจากสลัดจ์ (sludge dewatering) เป็นกระบวนการหนึ่งที่มีความสำคัญยิ่งในระบบบำบัดน้ำเสีย ในการแยกน้ำออกจากสลัดจ์นี้ก็เพื่อให้สลัดจ์มีปริมาตรที่น้อย มีความแห้งมากขึ้นและสะดวกในการจัดการขั้นต่อไป กระบวนการแยกน้ำนี้มีหลายแบบตั้งแต่แบบที่ง่ายที่สุดคือลานตากสลัดจ์(sand drying bed) ไปจนถึงแบบที่ใช้เครื่องจักรกลที่มีราคาแพง ใช้พลังงานมากและสิ้นเปลืองสารเคมี[6] การใช้ลานตากสลัดจ์ในการแยกน้ำนั้นได้ถูก

จำกัดโดยสภาพภูมิอากาศต่างๆ เช่น ฝน, อุณหภูมิ, อัตราการระเหย, ความชื้นสัมพัทธ์ ฯลฯ นอกจากนี้ลักษณะบางประการของสลัดจ์ก็มีผลต่อการใช้งานลานตากสลัดจ์ ในการศึกษานี้จะได้หาความสัมพันธ์ของเวลาตากสลัดจ์กับค่าความต้านทานจำเพาะ และ capillary suction time

วัตถุประสงค์

ศึกษาความสามารถในการกรอง(filtrability)ของสลัดจ์จากแหล่งต่างๆ โดยพิจารณาค่าความต้านทานจำเพาะ (r) และ capillary suction time(CST) ที่มีต่อเวลาในการตากสลัดจ์

ทฤษฎี และ การศึกษาที่เกี่ยวข้อง

“สลัดจ์ เป็นของแข็งที่แยกออกจากน้ำหรือน้ำเสีย และจมสะสมตัวอยู่เบื้องล่าง หรือของแข็งซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการบำบัดน้ำเสียโดยวิธีการทางเคมีและเกิดการตกตะกอน หรือกลุ่มจุลชีพในระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีววิทยา”[1]

การแยกน้ำ(sludge dewatering) เป็นหน่วยปฏิบัติการหน่วยหนึ่งที่ใช้ในการลดความชื้นหรือปริมาณน้ำที่มีอยู่ในสลัดจ์

การแยกน้ำออกจากสลัดจ์ด้วยลานตากสลัดจ์เป็นวิธีที่ง่ายและอาศัยธรรมชาติมากที่สุด โดยที่น้ำจะแยกออกจากสลัดจ์ที่ตากอยู่บนลานตากได้ 2 ทาง [3] คือ

(1). โดยการซึมผ่านชั้นกรอง แล้วไหลออกทางท่อระบายข้างล่าง การกรองโดยทั่วไปจะสิ้นสุดภายใน 1-3 วัน เมื่อชั้นทรายเริ่มอุดตัน เนื่องจากอนุภาคของของแข็งเข้าไปแทรกระหว่างช่องทราย สลัดจ์จะมีความเข้มข้นของของแข็งประมาณ 15-35 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยในตอนเริ่มตาก

(2). โดยการระเหยของน้ำ ซึ่งอาศัยพลังงานความร้อนของแสงอาทิตย์, การพัดพาของลม และระดับความชื้นในอากาศในบริเวณที่ตากสลัดจ์ ซึ่งการระเหยของน้ำออกจากสลัดจ์จะมีค่าน้อยกว่าการระเหยของผิวน้ำธรรมชาติ

วิธีการศึกษา และ อุปกรณ์ในการวิจัย

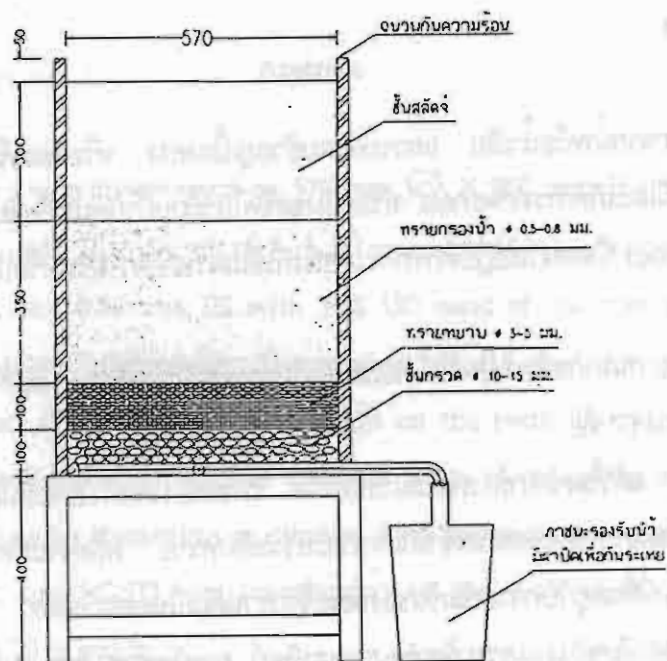
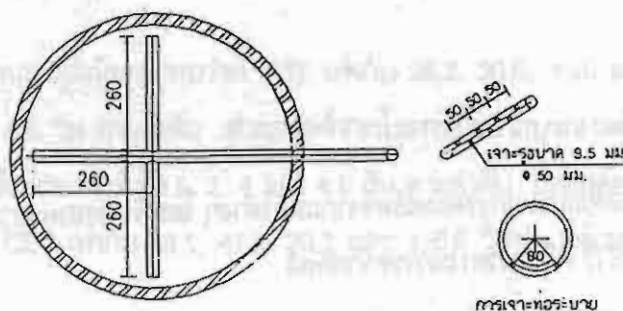
ลานตากจำลอง และ ชั้นกรอง

ใช้ถังเหล็กรูปทรงกระบอกขนาดความจุ 200 ลิตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 570 มม. มีฉนวนใยแก้วหนา 25 มม.(1 นิ้ว) หุ้มรอบถัง เพื่อป้องกันไม่ให้ความร้อนถ่ายเทเข้าหรือออกด้านข้างถัง รายละเอียดดังแสดงไว้ในรูปที่ 1

ชั้นกรองจะประกอบไปด้วยชั้นของกรวดและชั้นของทรายจำนวน 3 ชั้น (รูปที่ 1)

- 1). ชั้นล่างสุดใช้กรวดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 10-15 มม. ใช้ความหนา 100 มม.
- 2). ชั้นกลางใช้ทรายหยาบขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 3-5 มม. หนา 100 มม.

3). ชั้นบนสุดใช้ทรายกรองน้ำขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 0.5-0.8 มม. ทนประมาณ 350 มม. ซึ่งได้นำตัวอย่างทรายจำนวนหนึ่งมาวิเคราะห์หาขนาดและการกระจายตัวของทราย โดยการร่อนผ่านตะแกรงมาตรฐานแล้วพบว่าขนาดประสิทธิภาพประมาณ 0.36 มม. และมีสัมประสิทธิ์ความสม่ำเสมอประมาณ 1.48



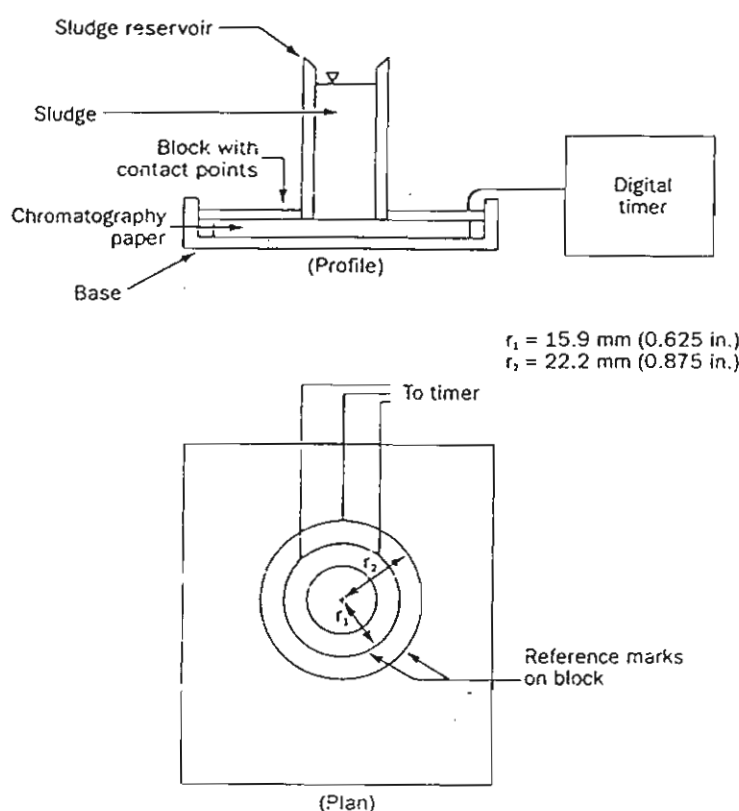
รูปที่ 1 ลานตากจำลอง (ใช้ในการทดลองจำนวน 8 ชุด)

การตากสัดจ์

สัดจ์ที่นำมาทดลองในแต่ละครั้งจะแปรความเข้มข้นเป็น 4 ค่า โดยการทำชั้นหรือเจือจางด้วยน้ำใสที่ได้จากสัดจ์ที่นำมาทดลอง ดวงสัดจ์ให้ได้ปริมาตร 76.5 ลิตร (สัมพันธ์กับความหนาของชั้นสัดจ์เมื่อเริ่มตากในลานตากจำลองเท่ากับ 30 ซม.) หลังจากนำสัดจ์ใส่ในลานตากแล้วจะวัดเปอร์เซ็นต์ของของแข็งในสัดจ์ในแต่ละวันที่เวลาเดียวกัน และกำหนดให้สิ้นสุดการทดลองในแต่ละครั้งเมื่อสัดจ์มีความชื้นอยู่น้อยกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟเพื่อหาเวลา(เป็นวัน)ที่ใช้ในการตากสัดจ์จนได้ความชื้นในก้อนกาสัดจ์น้อยกว่าร้อยละ 80

การวัดค่า capillary suction time (CST)

ค่า CST คือเวลาที่ของเหลวจากสลัดจ์ซึมผ่านกระดาษ blotter เป็นระยะทาง 6.3 มม อุปกรณ์ที่ใช้วัดค่า CST (ดูรูปที่ 2) ประกอบไปด้วยนาฬิกาจับเวลา ซึ่งจะเริ่มต้นเมื่อของเหลวนบนกระดาษ blotter สัมผัสกับเซนเซอร์ตัวแรก และจะหยุดเมื่อของเหลวสัมผัสกับเซนเซอร์ ตัวที่ 2 เวลาที่ของเหลวซึมผ่านระยะทาง 6.3 มม คือ capillary suction time (Standard Methods, 1995)



รูปที่ 2 เครื่องมือวัดค่า capillary suction time (standard methods, 1995)

การวัดค่า specific resistance

ค่าความต้านทานจำเพาะวัดค่าโดยใช้ชุดกรวยบูคเนอร์ขนาด 15 ซม. และเป็นไปตามวิธีการของ[6] และ[3]

ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผล

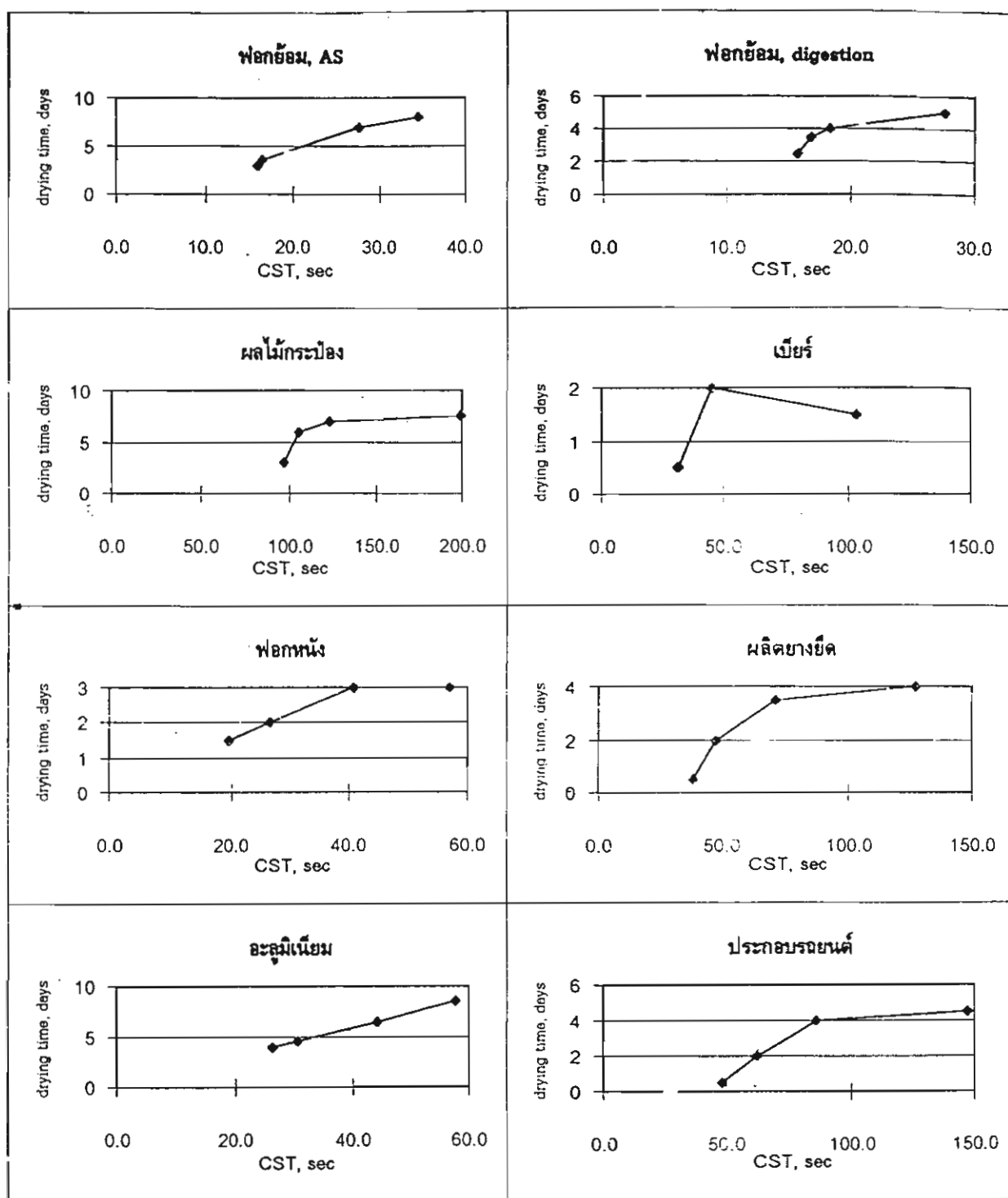
ตารางที่ 1 ได้แสดงค่าความสัมพันธ์ของค่า specific resistance, capillary suction time และ เวลาในการตากสลัดจ์ ซึ่งสามารถแยกพิจารณาเป็น 3 กรณี ดังนี้

1) ผลของค่า capillary suction time ที่มีต่อเวลาในการตากสลัดจ์

จากความสัมพันธ์ของค่า capillary suction time กับเวลาในการตากสลัดจ์ เมื่อเปรียบเทียบจากสลัดจ์ประเภทเดียวกัน ชี้ให้เห็นว่าเมื่อ ค่า CST มากขึ้นสลัดจ์จะใช้เวลาในการตากแห้งมากขึ้น (รูปที่ 3) ส่วนกรณีของ

ตารางที่ 1 ค่าความต้านทานจำเพาะ, capillary suction time และ เวลาในการตากสลัดจ์บนลานตาก
(จนได้ความชื้นในสลัดจ์น้อยกว่าร้อยละ 80)

Sludge origin	Type of sludge	r (m/kg)	CST (sec)	drying time *, days
1) dye wastewater	AS/ bio sludge	3.78E+12	15.9	3.0
		2.90E+12	16.5	3.5
		3.19E+12	27.6	7.0
		3.60E+12	34.5	8.0
2) dye wastewater	aerobic digestion/ /bio sludge	6.24E+12	15.6	2.5
		9.67E+12	16.6	3.5
		9.20E+12	18.2	4.0
		1.52E+13	27.6	5.0
3) canned-fruit	AS/ bio sludge	4.77E+13	97.2	3.0
		3.76E+13	105.4	6.0
		2.97E+13	123.0	7.0
		4.79E+13	199.3	7.5
4) brewery	UASB/bio sludge	1.34E+12	30.5	0.5
		2.45E+12	31.3	0.5
		1.53E+12	45.1	2.0
		1.61E+12	103.3	1.5
5) tanning wastewater	AS/bio sludge	6.05E+12	19.5	1.5
		3.54E+13	26.5	2.0
		5.93E+12	40.7	3.0
		6.26E+12	57.0	3.0
6) elastic rubber	AS/bio sludge	1.35E+13	38.1	0.5
		1.53E+13	47.2	2.0
		2.21E+13	70.3	3.5
		2.21E+13	126.7	4.0
7) aluminium	chemical sludge	7.26E+11	26.2	4.0
		6.43E+11	30.6	4.5
		1.04E+12	44.0	6.5
		1.85E+12	57.8	8.5
8) car assembly	chemical sludge	1.12E+13	48.2	0.5
		8.71E+12	61.3	2.0
		6.90E+12	85.6	4.0
		6.86E+12	147.1	4.5

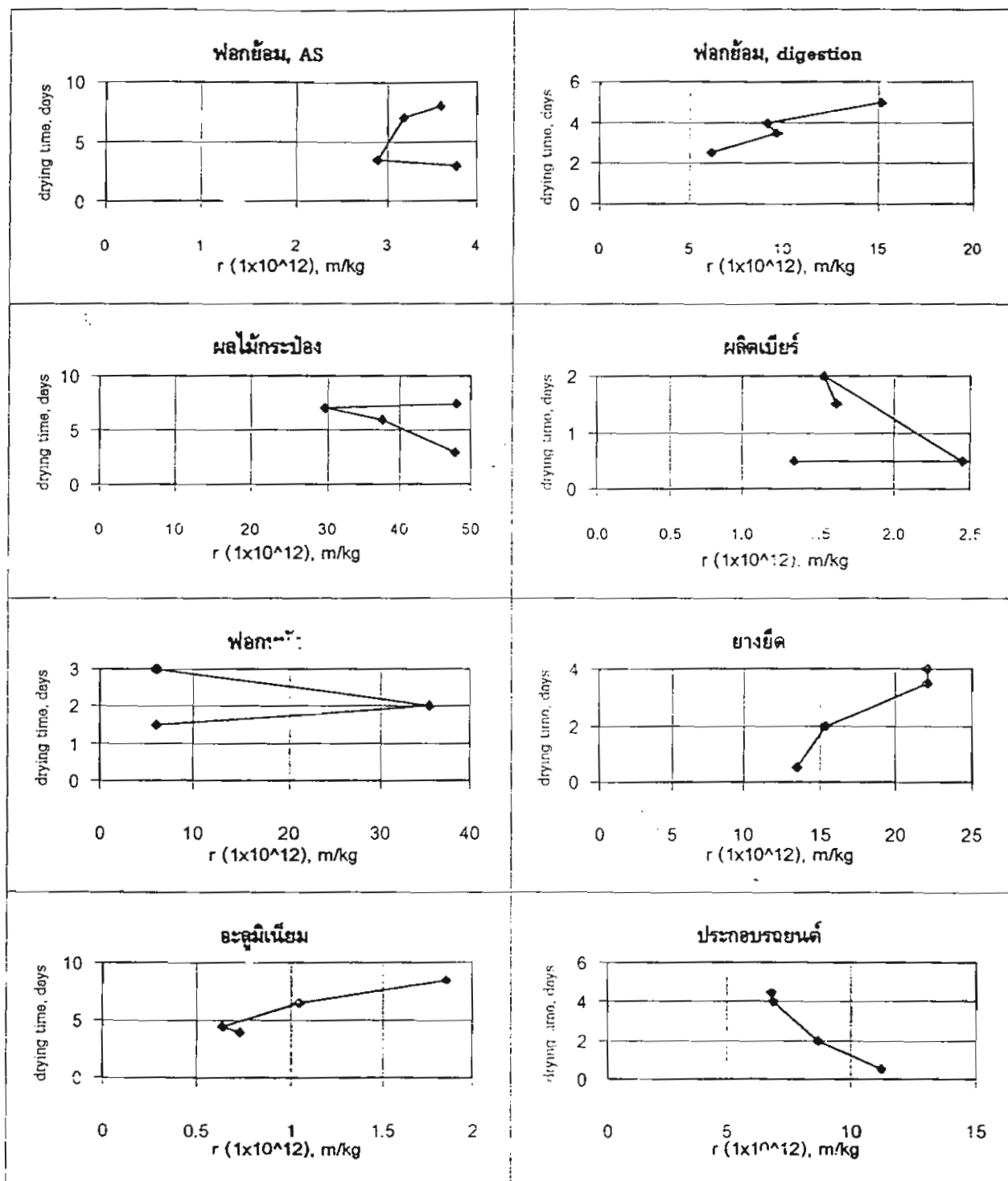


รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ของเวลาตากแห้ง กับ ค่า CST

สถิติแต่ละประเภทการเปรียบเทียบยังไม่ชัดเจนนัก เนื่องจากการทดลองตากสถิติในช่วงเวลาที่แตกต่างกันซึ่งมีค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นความชื้นสัมพัทธ์, อัตราการระเหย, ความเข้มแสงอาทิตย์แตกต่างกันไปในการทดลองแต่ละครั้ง

2) ผลของค่า specific resistance ที่มีต่อเวลาในการตากสลัดจ์

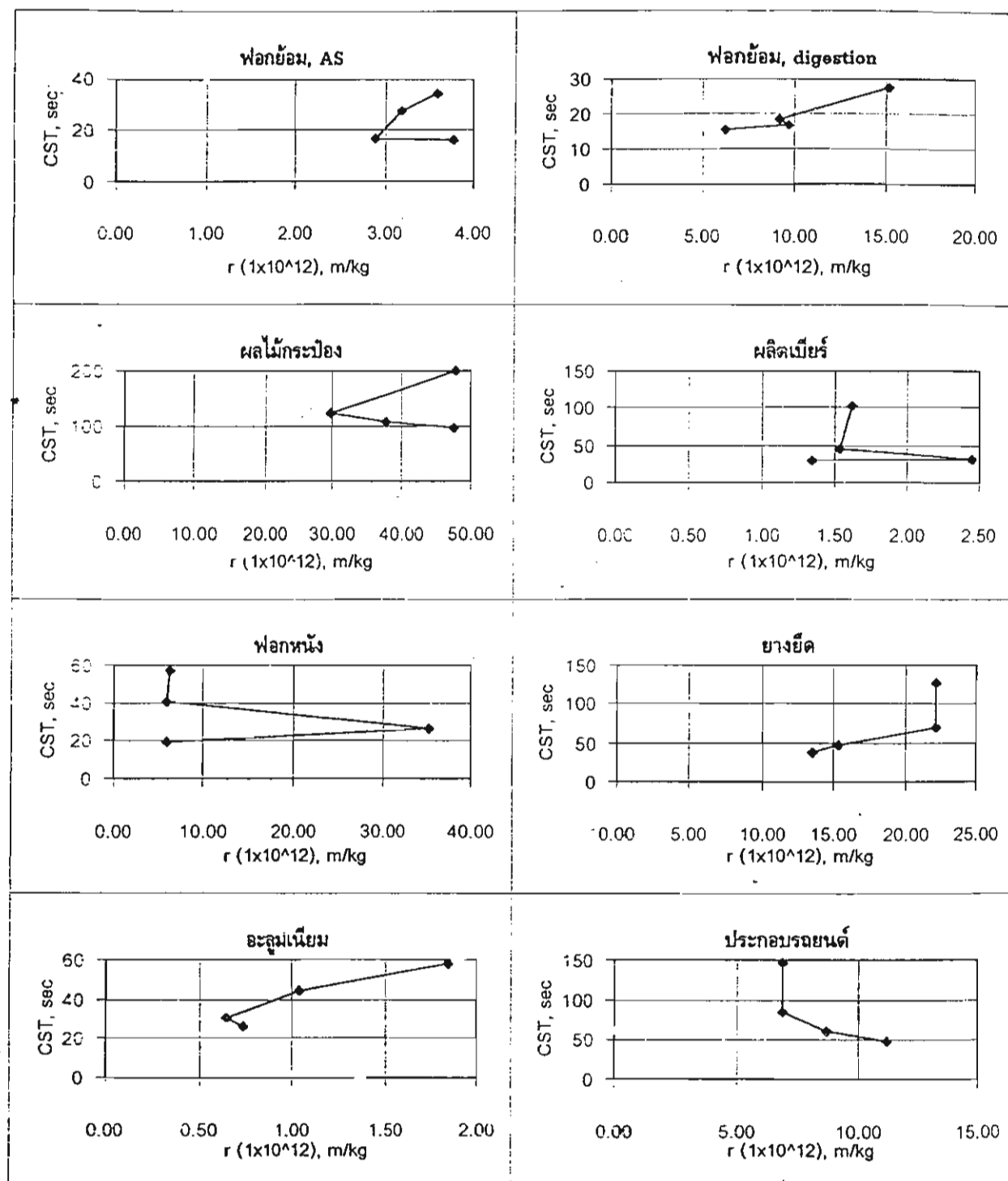
ผลของการทดลองในส่วนนี้ เมื่อเปรียบเทียบจากสลัดจ์ประเภทเดียวกัน พอลจะกล่าวได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่า specific resistance กับเวลาในการตากสลัดจ์มีลักษณะที่ไม่ชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าระยะเวลาตากแห้ง กับ ค่าความต้านทานจำเพาะ

3) ความสัมพันธ์ระหว่างค่า specific resistance กับค่า CST

รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า specific resistance กับค่า CST ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีลักษณะที่ไม่แน่นอน เช่นเดียวกับ specific resistance กับเวลาในการตากสัจ



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง specific resistance กับ CST

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า ค่าระยะเวลาตากแห้งจะมีความสัมพันธ์กับค่า CST โดยเมื่อ CST มากขึ้นจะต้องใช้เวลาในการตากสลัดจ์นานขึ้น ในกรณีของค่าความต้านทานจำเพาะไม่สามารถใช้ทำนายเวลาในการตากสลัดจ์ได้ชัดเจนนัก ซึ่งในทางปฏิบัติการวัดค่า CST ก็ทำได้ง่ายกว่า, ใช้เวลาน้อย, สามารถทำซ้ำได้ และมีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่าการวัดค่าความต้านทานจำเพาะต่อการกรอง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมควบคุมมลพิษ และ สมาคมวิศวกรสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย. ศัพท์บัญญัติและนิยามสิ่งแวดล้อมน้ำ. สำนักพิมพ์เรือนแก้วการพิมพ์, 2538
- [2] คมศิลป์ แก้วตั้งขึ้น. การตากเลน. ประกาศนียบัตรชั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2526
- [3] Eckenfelder W. W., Jr. **Industrial Water Pollution Control**. 2 nd Ed., McGraw-Hill Book Company., New York, N.Y., 1989
- [4] Metcalf and Eddy, Inc., **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 2 nd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y., 1991
- [5] **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., American Public Health Association, 1995
- [6] U.S. Environmental Protection Agency: **Design manual: Dewatering Municipal Wastewater Sludges**, U.S. EPA Office Res. Dev., EPA 625/1-87/014, Cincinnati, Ohio, 1987

สัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบาย ต่อปริมาณน้ำในส่วนบนที่แยกออก ต่อปริมาณน้ำที่ ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์ ตามสภาพในประเทศ

เอกพจน์ เหลืองเอกทิน
นิสิตปริญญาโท
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ

Ekkaphojn Luangektin
Graduate Student
Chulalongkorn U., Bangkok.

บทคัดย่อ

การทดลองตากสลัดจ์โดยใช้ลานตากสลัดจ์จำลองขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 57 ซม สูง 90 ซม ภายในถังตากใช้ชั้นกรอง 3 ชั้น ชั้นล่างสุดเป็นกรวดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10-15 มม หนา 100 มม ชั้นกลางเป็นทรายหยาบขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3-5 มม หนา 10 ซม ชั้นบนสุดเป็นทรายกรองน้ำซึ่งมีขนาดประสิทธิภาพ 0.36 มมและมีสัมประสิทธิ์ความสม่ำเสมอ 1.48 หนา 350 มม ปริมาตรสลัดจ์ที่ตากเท่ากับ 76.5 ลิตร หรือที่สมมูลกับความหนาของชั้นสลัดจ์เมื่อเริ่มตากในถังเท่ากับ 30 ซม. และแปรความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยก่อนลงถังตากให้ได้แตกต่างกัน 4 ค่าโดยการทำชั้นหรือเจือจาง การทดลองทำชั้น 2 ชุด โดยชุดหนึ่งเป็นชุดควบคุมและอีกชุดหนึ่งเป็นชุดทดลองซึ่งจะมีการดูค่าน้ำในส่วนบนออกหลังจากสลัดจ์จมตัวบนลานตากจำลองแล้ว สัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายลงล่างและปล่อยทิ้งต่อปริมาณน้ำในส่วนบนที่แยกออก ต่อปริมาณน้ำที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์จะถูกเปรียบเทียบกันในทั้งสองกรณี

จากผลการทดลองแสดงว่า สัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายจะมีมากที่ความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยต่ำๆ และสัดส่วนนี้จะลดลงเมื่อมีความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยเพิ่มขึ้น และสัดส่วนปริมาณน้ำในส่วนบนที่แยกออกมาจะมีแนวโน้มเหมือนสัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายลงล่างถึง แต่ในบางกรณีถ้าหากความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยต่ำมากเกินไป จะทำให้น้ำระบายผ่านชั้นทรายได้เร็ว จนไม่ทันเกิดชั้นน้ำใส และเมื่อความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยสูงๆ สัดส่วนของปริมาณน้ำที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์ก็จะมากขึ้น

Abstract

The sludge dewatering was investigated on 570 mm $\varnothing$ $\times$ 900 mm H pilot-scale drying beds, with 3 layers of filtering media, namely, 10-15 mm $\varnothing$ gravel of 100 mm height, 3-5 mm $\varnothing$ coarse sand of 100 mm height, and 0.36 mm ES with 1.48 UC sand of 350 mm height for the lower, intermediate and upper layers, respectively. The applied volume of sludge was 76.5 litres which was equivalent to 300 mm of the sludge initial height on the beds. Tested sludge samples were collected from wastewater treatment plants of different types of industries and pre-prepared into four different concentrations by thickening or dilution. Two experimental sets were initiated in this study, i.e. without treatment (control units) and with the withdrawal of supernatant after sludge settling on the sludge drying beds (test units). The ratio of drain water to siphonable water to evaporate water were establish for this study.

The results showed that ratio of drain water was high at low solids concentration and decrease with increase of solids concentration. Ratio of siphonable water were like to ratio of drain water. But if the sludge contained very low solids concentration, the water was drained so rapidly that supernatant could not be discharge in time.

บทนำ

ลานตากสลัดจ์เป็นหน่วยปฏิบัติการหนึ่งที่ใช้ลดความชื้นในสลัดจ์ โดยน้ำจะถูกปล่อย(release)ออกจากสลัดจ์โดยการระบายลงผ่านชั้นทรายและการระเหยน้ำที่เหลือในสลัดจ์ การระบายของน้ำผ่านชั้นกรองจะเสร็จสิ้นภายใน 1-3 วันเนื่องจากชั้นทรายได้เกิดการอุดตันด้วยสลัดจ์หรือน้ำได้ระบายไปหมดแล้ว ในการทดลองนี้ได้ศึกษาหาสัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายลงล่างและปล่อยทิ้ง ต่อปริมาณน้ำใสส่วนบนที่แยกออก ต่อปริมาณน้ำที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์ โดยในส่วนของน้ำใสส่วนบนที่แยกออกจะดูออกในทันทีหลังจากสลัดจ์จมตัวแล้วและเกิดเป็นชั้นน้ำใสขึ้น

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาหาสัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายลงล่างและปล่อยทิ้ง ต่อปริมาณน้ำใสส่วนบนที่แยกออก ต่อปริมาณน้ำที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์

ทฤษฎี และ การศึกษาที่เกี่ยวข้อง

“สลัดจ์ เป็นของแข็งที่แยกออกจากน้ำหรือน้ำเสีย และจมสะสมตัวอยู่เบื้องล่าง หรือของแข็งซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการบำบัดน้ำเสียโดยวิธีการทางเคมีและเกิดการตกตะกอน หรือกลุ่มจุลชีพในระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีววิทยา” [1]

การแยกน้ำออกจากสลัดจ์(sludge dewatering)เป็นหน่วยปฏิบัติการหน่วยหนึ่งที่ใช้ในการลดความชื้นที่มีอยู่ในสลัดจ์ การใช้ประโยชน์จากการแยกน้ำอาจจะด้วยเหตุผลต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ [3]

1. เมื่อสลัดจ์มีปริมาตรลดลง ทำให้สามารถลดต้นทุนในการเอาสลัดจ์ไปกำจัดต่อ
2. สลัดจ์ที่ผ่านการแยกน้ำแล้วจะสามารถจัดการได้ง่ายกว่าสลัดจ์ที่เป็นของเหลวหรือทำให้ชื้นแฉะ ๆ
3. การแยกน้ำจะมีความจำเป็นเมื่อต้องการนำสลัดจ์ไปเข้าเตาเผา เนื่องจากต้องลดปริมาณน้ำในสลัดจ์ เพื่อให้สลัดจ์เผาไหม้ได้ง่าย
4. เมื่อจะต้องนำสลัดจ์ไปหมักทำปุ๋ย จะต้องทำการแยกน้ำก่อน เพื่อลดความสิ้นเปลืองในการใช้สารเคมี
5. ในบางกรณีการลดความชื้นส่วนเกิน เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาเรื่องกลิ่นและไม่ให้เกิดการเน่า
6. การแยกน้ำออกจากสลัดจ์ก่อนนำสลัดจ์ไปฝังกลบในหลุมที่ฝังกลบเฉพาะสลัดจ์(monofills) เพื่อลดการเกิดของน้ำชะซึม (leachate) ออกจากสลัดจ์

ลานตากสลัดจ์

การแยกน้ำออกจากสลัดจ์ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและอาศัยธรรมชาติมากที่สุด โดยที่น้ำจะแยกออกจากสลัดจ์ที่ตากอยู่บนลานตากได้ 2 ทาง [2] คือ

(1). โดยการซึมผ่านชั้นกรอง แล้วไหลออกทางท่อระบายข้างล่าง การกรองโดยทั่วไปจะสิ้นสุดภายใน 1-3 วัน เมื่อชั้นทรายเริ่มอุดตัน เนื่องจากอนุภาคของของแข็งเข้าไปแทรกระหว่างช่องทราย สลัดจ์จะมีความเข้มข้นของของแข็งประมาณ 15-35 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของของแข็งที่มีอยู่ในสลัดจ์ตอนเริ่มตาก

(2). โดยการระเหยของน้ำ ซึ่งอาศัยพลังงานความร้อนของแสงอาทิตย์, การพัดพาของลม และระดับความชื้นในอากาศในบริเวณที่ตากสลัดจ์ ซึ่งการระเหยของน้ำออกจากสลัดจ์จะมีค่าน้อยกว่าการระเหยของผิวน้ำตามธรรมชาติ

Swanwick ได้ทดลองตากสลัดจ์และพบว่าการระบายน้ำจะเสร็จสมบูรณ์ในช่วงเวลา 12 ถึง 48 ชั่วโมงขึ้นอยู่กับความชื้นบรรจุและลักษณะของสลัดจ์ ได้วัดค่าความชื้นบรรจุหลังจากการระบายน้ำ และค่าความชื้นบรรจุหลังปล่อยให้เกิดการระเหยจนได้กากสลัดจ์ที่แห้งตามที่ต้องการ ซึ่งความแตกต่างของความชื้นบรรจุหลังจากการระบายกับหลังปล่อยให้เกิดการระเหย(คือปริมาณน้ำที่จะหายไปโดยการระเหย) จากการทดลองได้พบว่าอัตราการระเหยเฉลี่ยจากสลัดจ์เปียกมีค่าประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ของผิวน้ำอิสระ และประมาณ 43 เปอร์เซ็นต์ของผืนที่ตากจะระบายผ่านชั้นสลัดจ์ ส่วนที่เหลืออีก 57 เปอร์เซ็นต์จะถูกสลัดจ์ดูดซึมไว้และจะหายไปโดยการระเหย[6]

วิธีการศึกษา และ อุปกรณ์ในการวิจัย

ลานตากจำลอง

ใช้ถังเหล็กรูปทรงกระบอกขนาดความจุ 200 ลิตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 570 มม. มีฉนวนใยแก้วหนา 25 มม.(1 นิ้ว) หุ้มรอบถัง เพื่อป้องกันไม่ให้ความร้อนถ่ายเทเข้าหรือออกด้านข้างถัง การระบายน้ำที่พื้นชั้นล่างของถังใช้ท่อ PVC ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 25 มม.(1.0 นิ้ว)เจาะรูขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9.5 มม. (3/8 นิ้ว) สองแถวทำมุมประมาณ 80 องศา โดยมีระยะห่างระหว่างรูที่เจาะในแต่ละแถว 50 มม. ต่อท่อเป็นรูปกากบาท ที่ปลายสามด้านปิด ปลายอีกด้านหนึ่งเปิดเพื่อให้น้ำไหลออกมาได้ และมีภาชนะรองรับน้ำที่ไหลออกจากท่อระบายทางด้านล่าง รายละเอียดดังแสดงไว้ในรูปที่ 1

ชั้นกรอง

ชั้นกรองจะประกอบไปด้วยชั้นของกรวดและชั้นของทรายจำนวน 3 ชั้น (รูปที่ 1)

- 1). ชั้นล่างสุดใช้กรวดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 10-15 มม. ใช้ความหนา 100 มม.
- 2). ชั้นกลางใช้ทรายหยาบขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 3-5 มม. หนา 100 มม.
- 3). ชั้นบนสุดใช้ทรายกรองน้ำขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 0.5-0.8 มม. หนาประมาณ 350 มม. ซึ่งได้นำ

ตัวอย่างทรายจำนวนหนึ่งมาวิเคราะห์หาขนาดและการกระจายตัวของทราย โดยการร่อนผ่านตะแกรงมาตรฐานแล้วพบว่าขนาดประสิทธิภาพประมาณ 0.36 มม. และมีสัมประสิทธิ์ความสม่ำเสมอประมาณ 1.48

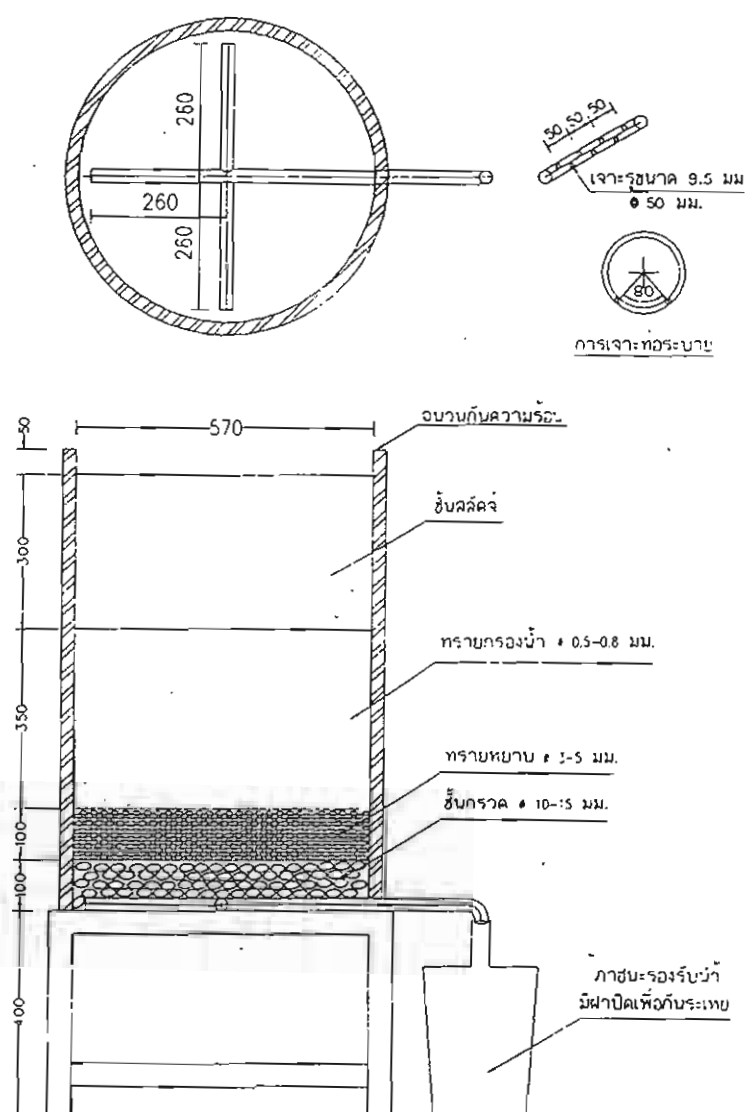
การตากสลัดจ์ และการวัดสัดส่วนปริมาณน้ำ

สลัดจ์ที่นำมาทดลองในแต่ละครั้งจะแปรความเข้มข้นเป็น 4 ค่า โดยการทำชั้นหรือเจือจางด้วยน้ำใสที่ได้จากสลัดจ์ที่นำมาทดลอง ตวงสลัดจ์ให้ได้ปริมาตร 76.5 ลิตร (สมมูลกับความหนาของชั้นสลัดจ์เมื่อเริ่มตากในลานตากจำลองเท่ากับ 30 ซม.) หลังจากนำสลัดจ์ใส่ในลานตากแล้ว วัดปริมาณน้ำส่วนที่ระบายผ่านชั้นทรายออกมาและเมื่อสลัดจ์จมตัวจนเกิดชั้นน้ำใสแล้ว จะดูดเอาน้ำใสส่วนดังกล่าวออกมา หลังจากนั้นจะปล่อยให้ความชื้นในสลัดจ์ระเหยหรือระบายไปตามปกติจนสิ้นสุดการทดลองเมื่อได้ความชื้นในสลัดจ์น้อยกว่า 20 เปอร์เซ็นต์ นำค่าปริมาณน้ำทั้ง 3 ส่วน คือ ปริมาณน้ำที่ระบายผ่านชั้นทรายออกมา, ปริมาณน้ำใสส่วนบนที่แยกออกมา และ ปริมาณน้ำส่วนที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์มาหาความสัมพันธ์กัน

ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผล

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายจะมีมากที่ความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยต่ำๆ และสัดส่วนนี้จะลดลงเมื่อมีความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยเพิ่มขึ้น และสัดส่วนปริมาณน้ำใสส่วนบนที่แยกออกมามีแนวโน้มเหมือนสัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายลงล่างถึง สัดส่วนนี้จะมากหากสลัดจ์สามารถจมน้ำได้ดี และเร็วซึ่งจะทำให้สามารถแยกออกจากลานตากจำลองได้ง่าย ดังเช่นสลัดจ์จากโรงงานผลิตเบียร์และสลัดจ์จากโรง-

งานฟอกหนัง แต่ในบางกรณีถ้าหากความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยต่ำมากเกินไป จะทำให้น้ำระบายผ่านชั้นทรายได้เร็ว จนไม่ทันเกิดขึ้นน้ำใส ดังเช่นกรณีสลัดจ์จากโรงงานอะลูมิเนียมและจากโรงงานประกอบรถยนต์ และเมื่อความเข้มข้นของของแข็งแขวนลอยสูงๆ สัดส่วนของปริมาณน้ำที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์ก็จะมากขึ้น ซึ่งได้แสดงค่าสัดส่วนดังกล่าวไว้ในตารางที่ 1



รูปที่ 1 ลานตากจำลอง(ใช้ในการทดลองจำนวน 8 ชุด)

ตารางที่ 1 สัดส่วนของปริมาณน้ำที่ระบายผ่านชั้นทรายออกมา ต่อปริมาณน้ำในส่วนบนที่แยกออกมา ต่อปริมาณน้ำส่วนที่ต้องระเหยบนลานตากสลัดจ์

sludge from	Type of sludge	% of sludge at initial	Ratio *					
			control			test		
			Drain	Withdra	Evap	Drain	Withdra	Evap
1) dye wastewater	AS/ bio sludge	0.49	27.50	0.00	1.00	13.16	0.20	1.00
		0.51	5.39	0.00	1.00	14.70	4.97	1.00
		0.91	3.76	0.00	1.00	7.78	0.63	1.00
		1.36	13.47	0.00	1.00	17.44	0.00	1.00
2) dye wastewater	aerobic digestion/ /bio sludge	0.34	6.35	0.00	1.00	4.77	2.34	1.00
		0.49	5.34	0.00	1.00	3.88	1.21	1.00
		0.68	4.37	0.00	1.00	3.77	0.62	1.00
		0.93	4.28	0.00	1.00	3.72	0.00	1.00
3) canned-fruit	AS/ bio sludge	0.64	5.85	0.00	1.00	2.45	3.75	1.00
		1.33	4.53	0.00	1.00	3.64	1.97	1.00
		1.75	2.34	0.00	1.00	2.58	0.30	1.00
		2.95	1.61	0.00	1.00	1.52	0.00	1.00
4) brewery	UASB/bio sludge	2.10	3.94	0.00	1.00	5.01	7.85	1.00
		2.89	2.69	0.00	1.00	1.69	5.26	1.00
		5.30	2.91	0.00	1.00	2.18	2.32	1.00
		7.83	3.06	0.00	1.00	1.88	0.81	1.00
5) tanning	AS	0.63	10.55	0.00	1.00	6.78	8.56	1.00
		0.96	2.13	0.00	1.00	1.99	2.57	1.00
		1.56	2.02	0.00	1.00	2.19	1.20	1.00
		2.35	2.01	0.00	1.00	2.01	0.00	1.00
6) elastic rubber	AS/bio sludge	0.63	4.04	0.00	1.00	2.00	2.34	1.00
		0.97	3.07	0.00	1.00	1.75	1.99	1.00
		1.32	1.71	0.00	1.00	1.90	1.59	1.00
		1.87	1.87	0.00	1.00	1.55	0.54	1.00
7) aluminium	chemical sludge	0.40	30.20	0.00	1.00	28.06	0.00	1.00
		0.99	6.54	0.00	1.00	16.53	2.58	1.00
		1.73	3.82	0.00	1.00	3.60	0.51	1.00
		2.28	2.04	0.00	1.00	1.98	0.00	1.00
8) car assembly	chemical sludge	0.99	5.81	0.00	1.00	5.49	0.00	1.00
		1.77	4.09	0.00	1.00	3.27	1.56	1.00
		2.31	3.60	0.00	1.00	3.46	0.22	1.00
		5.70	4.48	0.00	1.00	4.61	0.00	1.00

* Water to be evaporate was set at 1.00, as reference.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมควบคุมมลพิษ และ สมาคมวิศวกรสิ่งแวดล้อมแห่งประเทศไทย. ศัพท์บัญญัติและนิยามสิ่งแวดล้อมน้ำ. สำนักพิมพ์เรือนแก้วการพิมพ์, 2538
- [2] Eckenfelder W. W., Jr. **Industrial Water Pollution Control**. 2 nd Ed., McGraw-Hill Book Company., New York, N.Y., 1989
- [3] Metcalf and Eddy, Inc., **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 2 nd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y., 1991
- [4] **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., American Public Health Association, 1995
- [5] U.S. Environmental Protection Agency: **Design manual: Dewatering Municipal Wastewater Sludges**, U.S. EPA Office Res. Dev., EPA 625/1-87/014, Cincinnati, Ohio, 1987
- [6] Walski T. M., **Mathematical Model Simplifies Design of Sludge Drying Beds**. Water & Sew Works, 123, 4 (1976) : 64-65

**ผลของทองแดงที่มีต่อการกำจัดไนโตรเจนและอินทรีย์คาร์บอนจากน้ำเสีย
โดยกระบวนการแอกทิเวตเต็ดสลัดจ์แบบแอน็อกซิก-ออกซิก**

Effect of Copper on the Nitrogen and Organics Carbon Removal from Wastewater by the
Anoxic- Oxic Activated sludge Process

จิรายุ ไพรินทร์

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ 10330

โทรสาร. 662 218 6666

บทคัดย่อ

ในการศึกษาผลของทองแดงที่มีต่อการกำจัดไนโตรเจนและอินทรีย์คาร์บอนจากน้ำเสียโดยกระบวนการแอกทิเวตเต็ดสลัดจ์แบบแอน็อกซิก-ออกซิกโดยทดลองกับน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีซีไอดี 500 มก./ล. ไนโตรเจน 40 มก./ล. และฟอสฟอรัส 10 มก./ล. และมีการแปรค่าทองแดงที่ 0, 5, และ 10 มก./ล. รวมทั้งกำหนดให้ระบบมีเวลากักน้ำ 9.5 ชม. อายุสลัดจ์ 10 วัน และเอ็มแอลเอสเอส 2800 มก./ล. ตลอดจนเมื่อระบบเข้าสู่สถานะคงตัวแล้วได้สร้างภาวะช็อกแก่ระบบฯ โดยใช้ทองแดงความเข้มข้นสูงถึง 50 มก./ล. เป็นเวลา 4 วัน แล้วจึงปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะปกติ เพื่อศึกษาภาพของการฟื้นตัวของระบบ

จากผลการทดลองในระบบควบคุม พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีไอดี และไนโตรเจน เท่ากับ 95% และ 96% ตามลำดับ เหลือเป็นซีไอดีในน้ำทิ้งเท่ากับ 25 มก./ล. และไนโตรเจน 1.6 มก./ล. ส่วนประสิทธิภาพในการกำจัดซีไอดีและไนโตรเจนในภาวะหลังช็อกลดลงเพียง 1-2 % เท่านั้น ส่วนเมื่อได้เติมทองแดง 5 มก./ล. เข้าไปแล้วพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีไอดีและไนโตรเจนเท่ากับ 97% และ 94% ซึ่งไม่ต่างจากในภาวะควบคุมนัก ส่วนประสิทธิภาพภาวะหลังช็อกในการกำจัดซีไอดีและไนโตรเจนลดลงเหลือเพียง 84% และ 88% ในขณะที่ได้เติมทองแดงเท่ากับ 10 มก./ล. พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีไอดีและไนโตรเจนลดลงเป็น 80% และ 89% ตามลำดับ ซึ่งต่างจากภาวะควบคุมพอสมควร ส่วนประสิทธิภาพภาวะหลังช็อกในการกำจัดซีไอดีและไนโตรเจนเท่ากับ 86% และ 92% แสดงว่าระบบสามารถทนต่อทองแดงได้สูงถึง 5 มก./ล. แต่ถ้ามีการช็อกทองแดงเป็นช่วงๆ ก็จะมีผลทำให้ประสิทธิภาพของระบบลดลงได้

Abstract

Study of copper effect on nitrogen and organic carbon removal from wastewater by on anoxic - oxic activated sludge process that experiment with synthetic wastewater of COD 500 mg/l, nitrogen 40 mg/l and phosphorus 10 mg/l and copper dosage of 0, 5 and 10 mg/l . Hydraulic retention time sludge age and MLSS

were 9.3 hour, 10 days and 2,800 mg/l respectively. When the system reached on steady state, the system had been Shocked by adding copper 50 mg/l for 4 days and let it came back to the initial condition for studying the ability of system in coming back.

From the experiments, it showed that the efficiency of removing COD and nitrogen was 95 and 96 percent, respectively. Effluent COD and nitrogen were 25 and 1.6 mg/l respectively. After shocked, COD and nitrogen removal efficiency was decrease only 1-2 percent. When 5 mg/l copper was add, it found that the efficiency of removing COD and nitrogen were 97 and 94 percent, respectively, that was not different from control system. And after shocking, the efficiency of removing COD and nitrogen were decrease to 84 and 88 percent, respectively, that was different from control system. Whereas 10 mg/l copper was added, it was found that the efficiency of removing COD and nitrogen was decreased to 80 and 89 percent, respectively, that was different from control system. After shocked, the efficiency of removing COD and nitrogen was 86 and 92 percent, which show that the system was resist to copper up to 5 mg/l. But time copper shocking would be effect to decrease efficiency of the system.

บทนำและวัตถุประสงค์

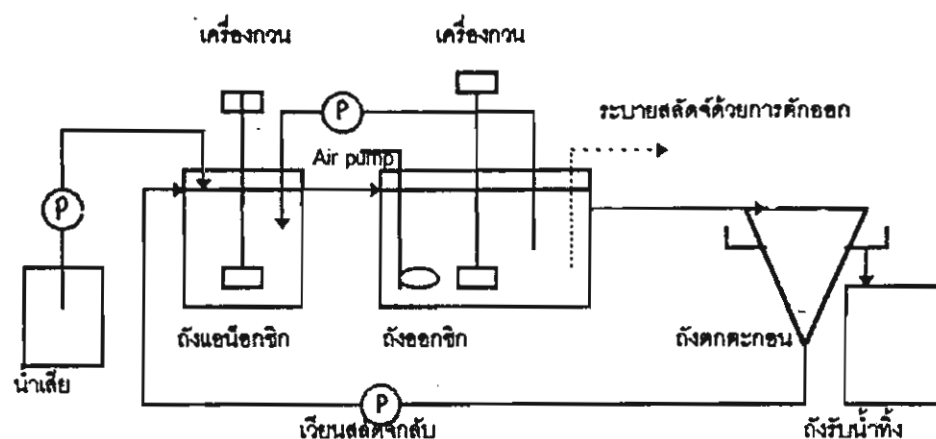
ระบบบำบัดน้ำเสียที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่เป็นระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ ซึ่งในระบบกักหากมีโลหะหนักปนเปื้อนมากับน้ำเสียในปริมาณสูง โลหะหนักเหล่านี้จะมีผลในการรบกวนต่อประสิทธิภาพของระบบบำบัดโดยอาจจะเกิดผลในการยับยั้งการเจริญเติบโตหรือลดความสามารถในการทำงานของจุลินทรีย์ในระบบได้ อนึ่งในอดีตได้มีผู้ทำการศึกษาในเรื่องนี้มาบ้างแล้ว(Banth,1965; Leaster,1987; Nurdan yurt beyenal, Tufay A. Ozbelge และ H.Onder ozbelge,1997; Paolo Madoni,Donatella davoli, Gessica gorbi และ Luciano vescovi,1996; Warra.1992) จึงได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของทองแดงที่มีต่อการกำจัดอินทรีย์สารและไนโตรเจนในกระบวนการแยกที่เวเด็คสล์คแบบแอน็อกซิก-ออกซิก

วิธีการดำเนินงานและระเบียบวิธีวิจัย

การวิจัยนี้ได้ทำการทดลองในห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยใช้ น้ำเสียสังเคราะห์และระบบบำบัดจำลองซึ่งประกอบด้วยถังแอน็อกซิกและถังออกซิกขนาดจุ 1 และ 6 ลิตรตามลำดับ ที่ควบคุมเวลากักพักของแข็งหรืออายุสลัดจ์เท่ากับ 10 วัน โดยมีเวลากักน้ำเท่ากับ 0.05 และ 0.33 วัน น้ำเสียสังเคราะห์ถูกเติมเข้าสู่ถังแอน็อกซิกด้วยอัตราไหล 18 ลิตร/วัน จากนั้นน้ำเสียจะผ่านไปสู่ออกซิก แล้วน้ำเสียจากถังออกซิกจะถูกเวียนกลับเข้าสู่ถังแอน็อกซิกด้วยอัตรา 36 ลิตร/วัน นอกจากนั้นก็ควบคุมปริมาณของแข็งแขวนลอยเริ่มต้นในแต่ละการทดลองเท่ากับ 2500 -3000 มก./ล

น้ำเสียสังเคราะห์มีส่วนประกอบของสารอาหารต่างๆดังตารางที่ 1 ในแต่ละชุดการทดลองได้ทำการแปรค่าความเข้มข้นของทองแดงเป็น 0(ตัวควบคุม), 5 และ 10 มก./ล.โดยละลายรวมกับน้ำเสียสังเคราะห์แต่ละวัน เมื่อ

ระบบเข้าสู่สถานะคงตัวแล้วได้สร้างภาวะช็อกแก่ระบบฯ โดยใส่ทองแดงความเข้มข้นสูงถึง 50 มก./ล. เป็นเวลา 4 วัน แล้วจึงปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อก เพื่อศึกษากาพการฟื้นตัวของระบบ



รูปที่ 1 แผนผังการติดตั้งเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 1. ส่วนประกอบของน้ำเสียสังเคราะห์

ส่วนประกอบ	ความเข้มข้น (มก./ล.)	ส่วนประกอบ	ความเข้มข้น (มก./ล.)
1. น้ำตาล	358 (500 มก./ล. as COD)	5. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	135
2. KH_2PO_4	33.5 (10 มก./ล. as P)	6. $NaHCO_3$	325
3. $(NH_4)_2SO_4$	188.6 (40 มก./ล. as N)	7. $CaCl_2$	8.5
4. $FeCl_3$	6		

ผลการทดลอง

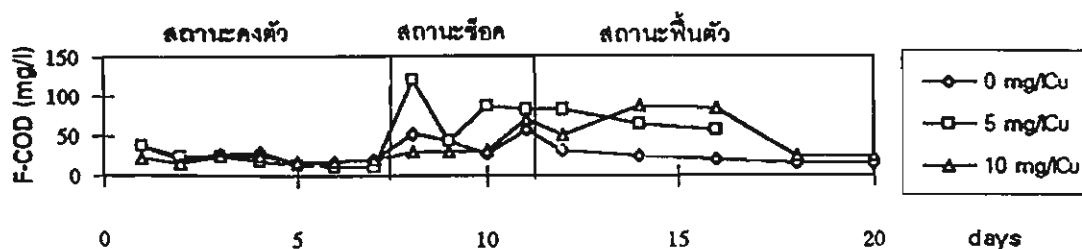
จากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 ค่าซีโอดี(กรอง)ในถังแอน็อกซิกมีค่าเฉลี่ยใกล้เคียงกับค่าซีโอดี(ทั้งหมด)ของถังน้ำออกแต่ในระบบทองแดง 5 มก./ล. ในช่วงวันที่ 4 ของการฟื้นตัวค่าซีโอดี(ทั้งหมด)ของถังน้ำออกสูงขึ้น อาจเนื่องมาจากเซลล์หลุดออกมาจากระบบและในถังแอน็อกซิกในช่วงช็อกค่าซีโอดีสูงขึ้นในช่วงหนึ่งจึงสามารถปรับสภาพได้แต่ไม่ดีเท่ากับสถานะคงตัว ถังแอน็อกซิกในระบบควบคุม(ทองแดง 0 มก./ล.)และทองแดง 10 มก./ล. ในช่วงช็อกทองแดงไม่มีผลต่อซีโอดีมากนัก เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อกระบบสามารถฟื้นตัวได้ภายใน 7-9 วัน ค่าซีโอดี(กรอง)ในช่วงช็อกทองแดงมีผลต่อระบบทดลองทองแดง 5 มก./ล. ทำให้ค่าซีโอดี(กรอง)ของถังน้ำออกสูงขึ้น แต่ที่ระบบควบคุมและทองแดง 10 มก./ล. มีผลแต่ไม่มากนัก

รูปที่ 3 จะเห็นว่าประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีที่ระบบควบคุมในสถานะคงตัวเท่ากับ 95% ส่วนในช่วงช็อกลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นและสามารถฟื้นตัวได้เท่ากับสถานะคงตัว ส่วนทดลองทองแดงที่ 5 มก./ล. ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีในช่วงช็อกเท่ากับ 84% เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อกลดลงอีกเหลือเพียง 69% เท่านั้น ส่วนทดลองทองแดง 10 มก./ล. พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดีในช่วงช็อกและฟื้นตัวเท่ากับ 86%

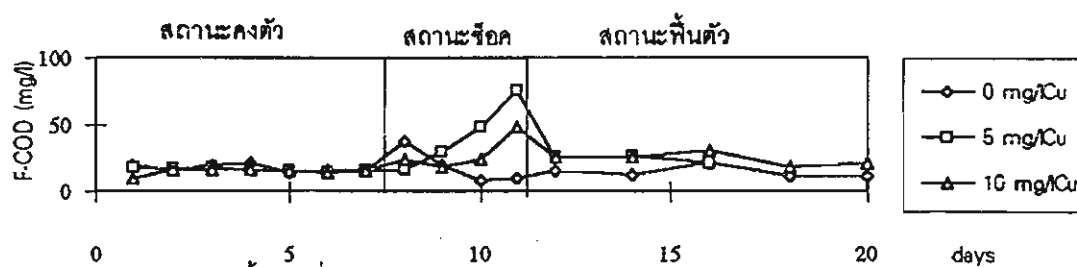
และ 73%ตามลำดับ จากผลที่ค่าCODสูงขึ้น (ทองแดง 5 มก./ล.) เนื่องมาจากเซลล์หลุดออกมาทำให้ค่าสารแขวนลอยในน้ำออกสูงขึ้นแสดงดังรูปที่ 4 ส่วนทดลองทองแดง 10มก./ล. ทองแดงมีผลต่อค่าสารแขวนลอยในช่วงช็อคคือทำให้ค่าสารแขวนลอยในน้ำออกสูงขึ้น เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะปกติระบบสามารถฟื้นตัวได้ ในระบบควบคุม(ทองแดง 0 มก./ล.)พบว่าทองแดงในช่วงช็อคและฟื้นตัวมีผลต่อค่าสารแขวนลอยเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

รูปที่ 5 ค่าออกซิเจนละลายในถังแอน็อกซิก ในระบบทดลองทองแดง 5 มก./ล.ในช่วงช็อคและฟื้นตัวค่าออกซิเจนละลายลดลง ส่วนทดลองที่ระบบควบคุมและทดลองทองแดงที่ 10 มก./ล. ไม่มีผลต่อค่าออกซิเจนละลาย แต่ในถังออกซิกค่าออกซิเจนละลายในช่วงช็อคลดลงอาจเนื่องมาจากแบคทีเรียที่ใช้ออกซิเจนถูกยับยั้งการทำงานไปชั่วขณะหนึ่ง ค่าไออาร์พี ในถังแอน็อกซิกในระบบควบคุม ทองแดง 5 และ 10 มก./ล. ในช่วงช็อคพบว่าทองแดงมีผลต่อการทำงานของดีไนตริไฟเออร์แบคทีเรียและคาร์บอนแบคทีเรีย เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อคในระบบควบคุมดีไนตริไฟเออร์แบคทีเรียและคาร์บอนแบคทีเรียสามารถทำงานได้ตามปกติ แต่ทดลองทองแดง 5 และ 10 มก./ล.ระบบไม่สามารถทำงานตามปกติได้ ในถังออกซิกในระบบควบคุม ทดลองทองแดง 5 และ 10 มก./ล. ในช่วงช็อคและฟื้นตัวพบว่าทองแดงไม่มีผลต่อการทำงานของแบคทีเรียที่ใช้ออกซิเจน

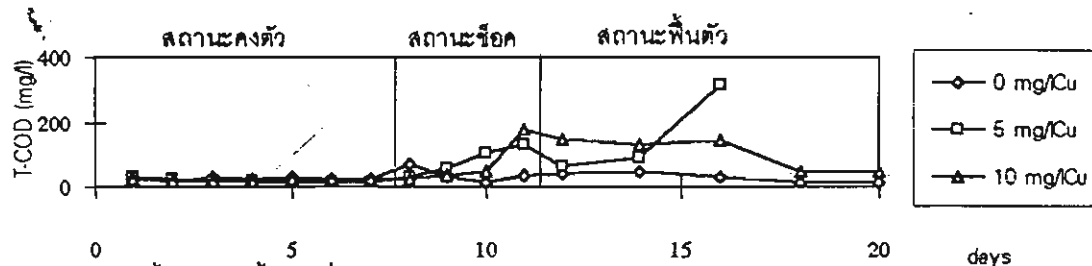
รูปที่ 6 แสดงค่าไนโตรเจนในรูปแบบต่างๆที่ความเข้มข้นของทองแดงต่างกัน ประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนทั้งหมดเท่ากับ 89% ถึง 96% ในสถานะคงตัวตลอดจนถึงสถานะช็อค ในระบบทองแดงที่ 5 และ 10 มก./ล. แต่เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อคประสิทธิภาพการกำจัดไนโตรเจนลดลงเหลือเพียง 63% และ 80% เท่านั้นแสดงดังรูปที่ 7 ในระบบทองแดงที่ 10 มก./ล.ค่าแอมโมเนียสูงกว่าค่าไนไตรท์และไนเตรทในถังถังออกซิกแสดงดังรูป 6ข. 6ง. 6จ. แสดงให้เห็นว่ากระบวนการไนตริฟิเคชันไม่เกิดขึ้นในระบบผลของทองแดงไปยับยั้งการทำงานของแบคทีเรีย จากที่ค่าแอมโมเนียสูงขึ้นและไนเตรทต่ำในถังออกซิกในช่วงช็อคแสดงให้เห็นว่าไนโตรแบคทีเรียแบคทีเรียทำงานได้ดีกว่าไนโตรโซโมแนสแบคทีเรีย ในถังแอน็อกซิกในระบบควบคุมพบว่าทองแดงในช่วงช็อคและฟื้นตัวมีผลทำให้ค่าไนไตรท์สูงขึ้นเป็นช่วงๆแสดงดังรูปที่ 6ค และ 6ฉ. เนื่องมาจากกระบวนการกำจัดไนเตรทหรือกระบวนการดีไนตริฟิเคชันเกิดขึ้นน้อย ส่วนทดลองทองแดง 5 มก./ล.ในช่วงช็อคทองแดงไม่มีผล ค่าแอมโมเนียในถังแอน็อกซิกและถังออกซิกสูงขึ้นในช่วงท้ายของการช็อคและฟื้นตัว ในช่วงช็อคค่าไนไตรท์ในถังแอน็อกซิกที่ภาวะควบคุมสูงขึ้นเป็นช่วงและต่อมาระบบสามารถทำงานได้ตามปกติ ส่วนทองแดง 5 มก./ล. ในถังแอน็อกซิกและถังออกซิกในช่วงช็อคไม่มีผลแต่เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อคค่าไนไตรท์สูงขึ้นส่วนทองแดง 10 มก./ล.ในถังแอน็อกซิกและถังออกซิกทองแดงไม่มีผลต่อค่าไนไตรท์ แต่ค่าไนเตรทลดลงในถังออกซิกในช่วงท้ายของการช็อคและฟื้นตัว ส่วนทองแดง 5 มก./ล. ก็เช่นเดียวกันแต่เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อคค่าไนเตรทสูงเล็กน้อย สำหรับภาวะควบคุมค่าไนเตรทในถังแอน็อกซิกทองแดงมีผลในช่วงช็อคและภาวะฟื้นตัวคือทำให้ค่าไนเตรทสูงขึ้นเป็นช่วงๆต่อมาระบบสามารถทำงานปกติ ในถังออกซิกค่าไนเตรทลดลงในช่วงช็อคและเมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะเดิมก่อนช็อคระบบสามารถทำงานได้แสดงดังรูป 6



ก. COD (กรอง) ในถัง Anoxic ที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน

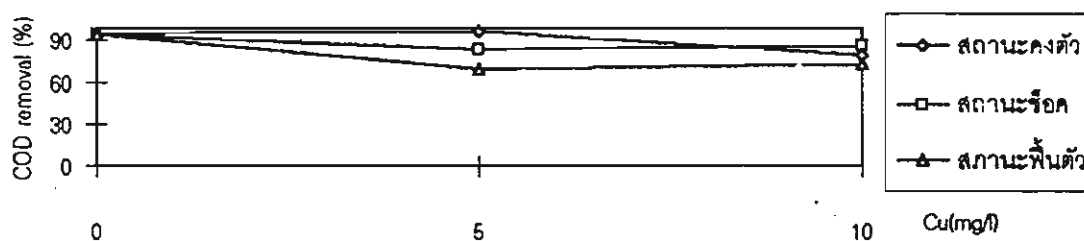


ค. COD (กรอง) ถังน้ำออก ที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน

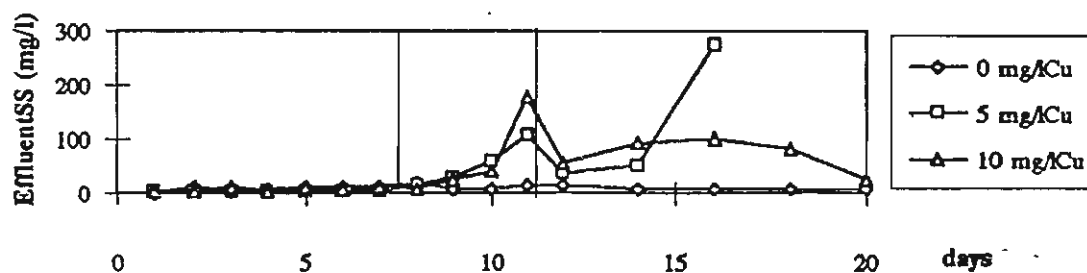


ข. COD (ทั้งหมด) ถังน้ำออก ที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน

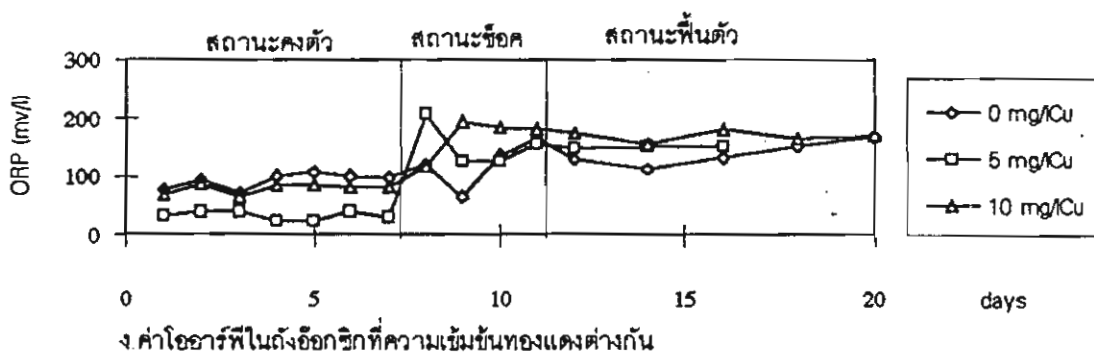
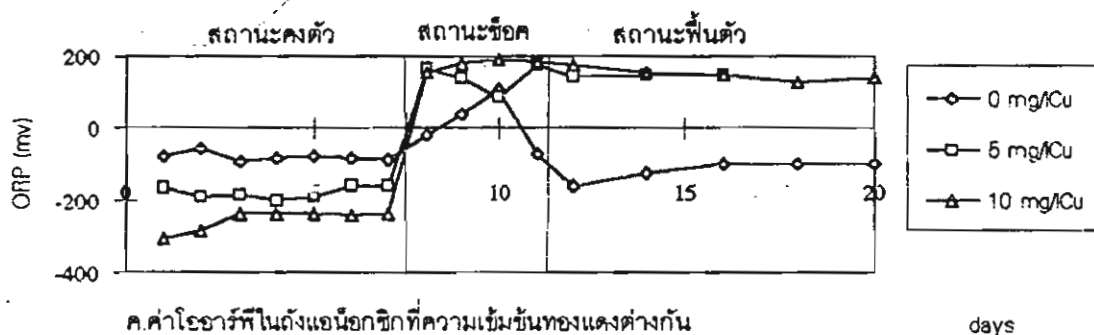
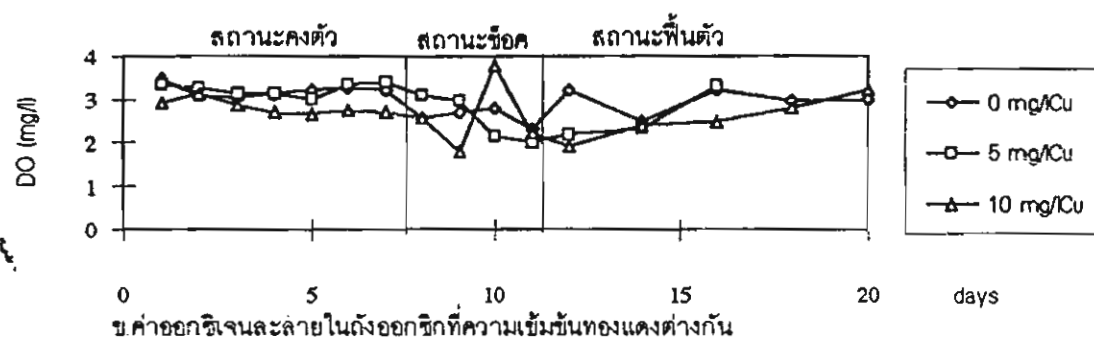
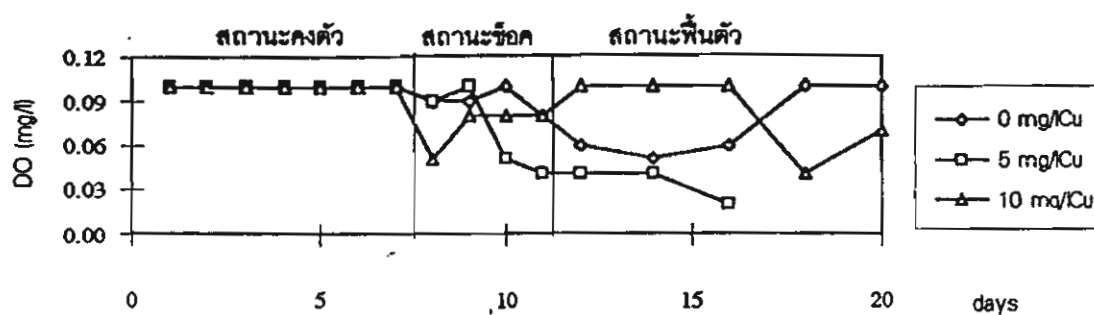
รูปที่ 2 ค่าซีโอดีในถังแอน็อกซิกและถังน้ำออก



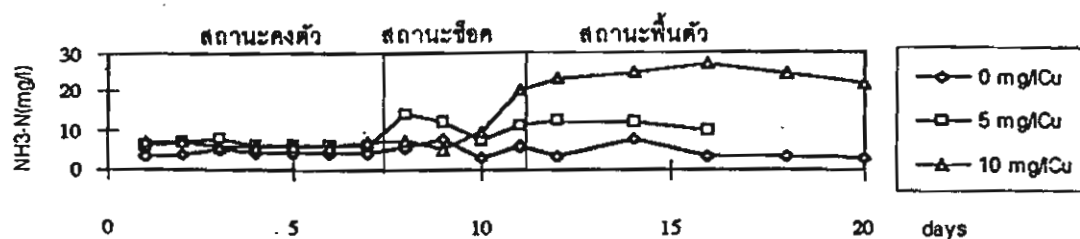
รูปที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัดซีโอดี (กรอง) ที่สถานะคงตัว, สถานะรีดอก และสถานะพื้นตัว



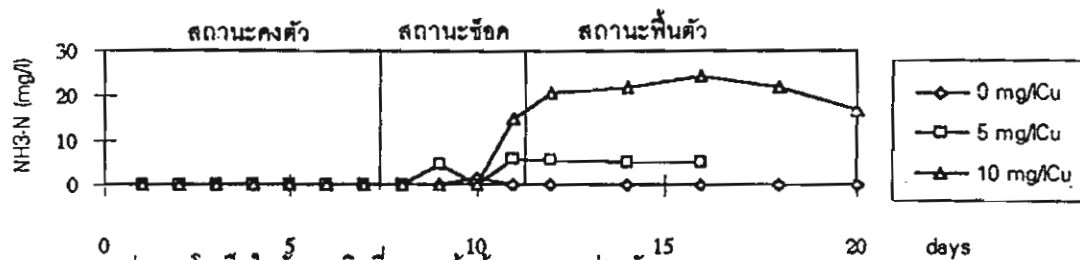
รูปที่ 4 ค่าสารแขวนลอยของถังน้ำออก ที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



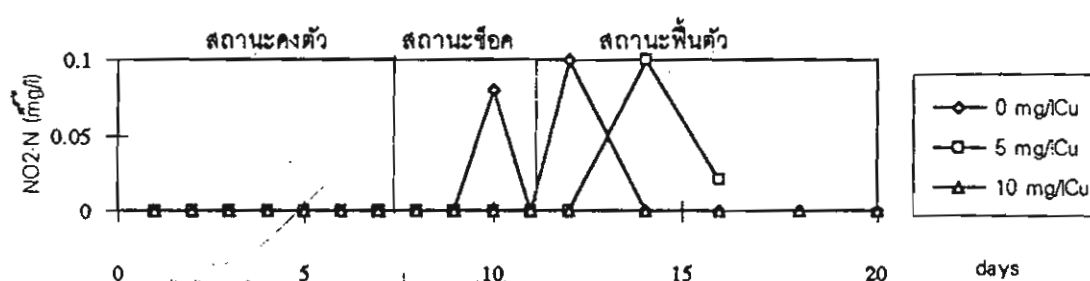
รูปที่ 5 ค่าออกซิเจนละลายและค่าโออาร์พีที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



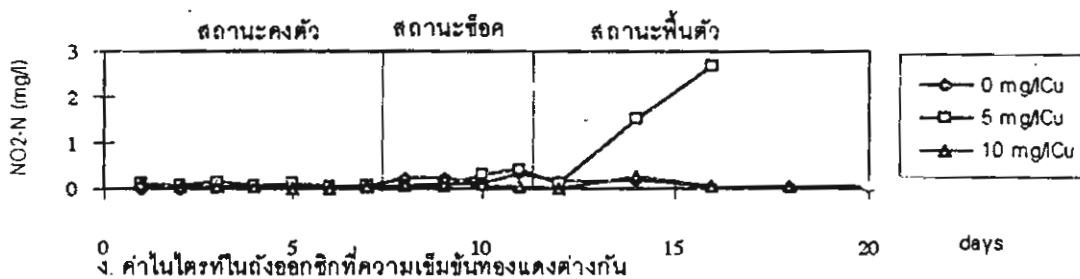
ก. ค่าแอมโมเนียในถังแอน็อกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



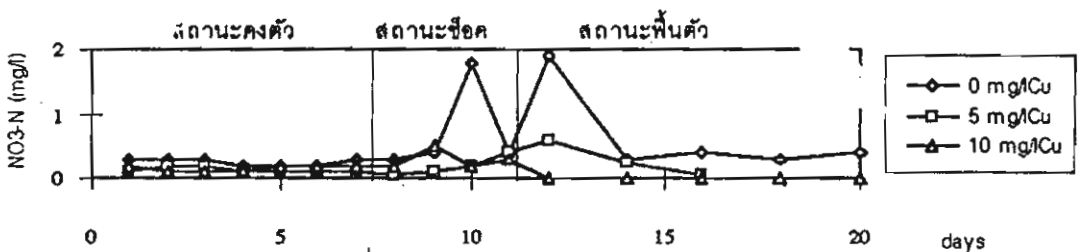
ข. ค่าแอมโมเนียในถังออกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



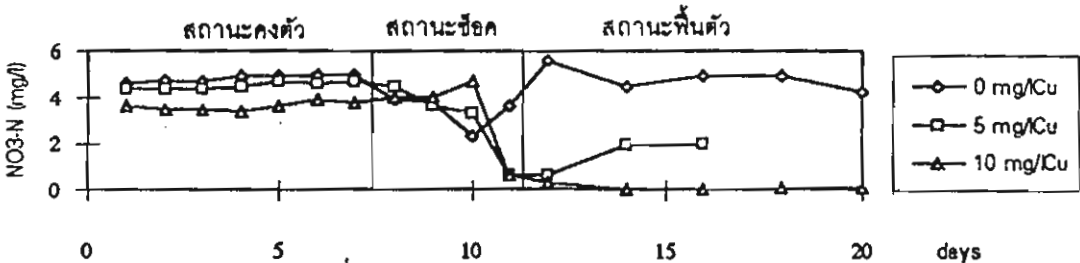
ค. ค่าไนไตรท์ในถังแอน็อกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



ง. ค่าไนไตรท์ในถังออกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน

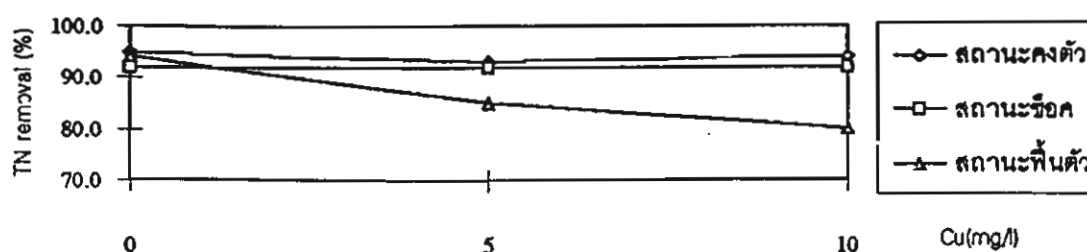


จ. ค่าไนเตรทในถังแอน็อกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



ฉ. ค่าไนเตรทในถังออกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน

รูปที่ 6 ค่าไนโตรเจนในถังแอน็อกและถังออกซิกที่ความเข้มข้นของแดงต่างกัน



รูปที่ 7 ประสิทธิภาพการกำจัดไนโตรเจนทั้งหมดที่สถานะคงตัว, สถานะช็อก และสถานะฟื้นตัว

ตารางที่ 2 แสดงถึงค่าเฉลี่ยของทองแดงที่นำออกมาจากระบบในช่วงภาวะคงตัวเท่ากับ 0.1 ถึง 0.2 มก./ล. ในช่วงช็อกเท่ากับ 0.8 ถึง 6.9 มก./ล. เมื่อปล่อยระบบเข้าสู่ภาวะปกติเท่ากับ 0.2 ถึง 10.4 มก./ล. ค่าทองแดงที่ออกมาคือน้ำที่นั่นเกินมาตรฐานซึ่งเท่ากับ 1 มก./ล.

ตารางที่ 2 ค่าความเข้มข้นของทองแดงในน้ำออก

ทองแดง (มก./ล.)	ภาวะคงตัว		ภาวะช็อก		ภาวะฟื้นตัว	
	ไม่กรอง	กรอง	ไม่กรอง	กรอง	ไม่กรอง	กรอง
0			0.8	0.21	0.2	0.01
5	0.04	0.1	6.9	1.8	10.4	2.5
10	0.05	0.2	5.4	1.5	6.5	3.3

สรุปผลการวิจัย

ถ้าแบคทีเรียมีความเคยชินต่อสภาวะที่มีทองแดงจะมีการปรับสภาพให้เข้าระบบได้และมีผลต่อระบบน้อยลง โดยระบบสามารถที่จะฟื้นสภาพได้ดีเกือบเท่าเดิม จากการทดลองทองแดงที่ 5 และ 10 มก./ล. จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการกำจัดซีโอดีเท่ากับ 69% และ 73% เมื่อเทียบกับสถานะคงตัวซึ่งเท่ากับ 97% และ 80% ส่วนประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนทั้งหมดเท่ากับ 63% และ 80% เมื่อเทียบกับสถานะคงตัวซึ่งเท่ากับ 94% และ 89% และเมื่อพิจารณาในแต่ละพารามิเตอร์พบว่าถ้าเปรียบเทียบความสามารถในการทำงานของแบคทีเรียแต่ละชนิดนั้นพบว่าไนโตรเจนแบคทีเรียสามารถรับสภาพช็อกได้ดีกว่าคาร์บอนแบคทีเรีย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] Barth, E.F. , Ettinger, M.B., Salotto, B.V. and McDermott, G.N. (1965). Summary Reports on the Effect of Heavy Metals on the Biological Treatment Process. JWPCF 58, 88-96.
- [2] Leaster, J.N. (1987) Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes. 2 CRC Press, Inc., Florida.
- [3] Nurdan yurt beyenal, Tulay A. Ozbelge (Baszer) and H. Onder Ozbelge (1997) Combined Effect of Cu^{2+} and Zn^{2+} on Activated Sludge Process. Wat. Res. 31, 699-704.
- [4] Paolo manatella, Donatella davoli, Gessica gorbi and Luciano vescovi (1996) Toxic Effect of Heavy Metals on the Activated Sludge Protozoan Community Wat. Res. 30, 135-141.
- [5] Waara, K.O. (1992). Effect of Copper, Cadmium, Lead and Zinc. Wat. Res. 26, 3, 355-364.

ผลกระทบของคลอไรด์ความเข้มข้นสูงที่มีต่อสมรรถนะภาพของ
กระบวนการแอนแอโรบิก-แอนีอกซิก-แอโรบิก

HIGH SALINITY EFFECTS ON THE PERFORMANCE OF
AN ANAEROBIC-ANOXIC-AEROBIC PROCESS

ชฎารัตน์ อนันต์

นิสิตปริญญาโท

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

CHADARUT ANAN

Graduate Student

Environmental Engineering

Chulalongkorn University, Bangkok 10330

บทคัดย่อ

ปัจจุบันในบางพื้นที่ เช่นแถบชายฝั่งทะเล น้ำจืดเป็นแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่ขาดแคลน และต้องใช้
อย่างประหยัดเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด ดังนั้นจึงได้มีการนำน้ำทะเลมาใช้ร่วมกับน้ำจืด เช่นใช้ในการซัก
โครก การล้างพื้น เป็นต้น แต่ทั้งนี้ต้องใช้อย่างระมัดระวังไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อการทำงานของระบบบำบัดทาง
ชีววิทยา นอกจากนี้ยังน้ำเสียจากโรงงานบางประเภทก็มีคลอไรด์สูงเช่นกัน ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาถึงผลของ
คลอไรด์ที่มีต่อการกำจัดธาตุอาหารโดยใช้ระบบแอนแอโรบิก-แอนีอกซิก-แอโรบิก ซึ่งในการศึกษาได้ควบคุม
เวลากักน้ำของถังแอนแอโรบิก แอนีอกซิก และแอโรบิก เท่ากับ 2, 2 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ และใช้น้ำ

เสียสังเคราะห์ให้ค่าซีโอดีเท่ากับ 500 มก./ล. ไนโตรเจน 25 มก./ล. และฟอสฟอรัส 15 มก./ล. โดยควบคุมอายุสัณฐานของระบบเท่ากับ 10 วัน รวมทั้งแปรค่าความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์เป็น 0 (ควบคุม), 5, 10, 20 และ 30 ก./ล. จากการทดลองพบว่า เมื่อระบบเข้าสู่สถานะคงตัว ค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ที่เพิ่มขึ้นตามลำดับนั้นมีผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดคาร์บอนอินทรีย์ในรูปซีโอดีลดลงจากร้อยละ 97 เป็น 87, 86, 75 และ 68 ตามลำดับ ส่วนการกำจัดไนโตรเจนก็ลดลงจากร้อยละ 88 เป็น 83, 78, 70 และ 68 เช่นเดียวกับการกำจัดฟอสฟอรัสที่ลดลงจากร้อยละ 48 เป็น 42, 40, 36 และ 30 ตามลำดับของความเค็มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลของการวัดอัตราไนตริฟิเคชันและดีไนตริฟิเคชันจำเพาะก็สอดคล้องกับประสิทธิภาพการกำจัดไนโตรเจนที่พบ กล่าวคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไนตริฟิเคชันจำเพาะก็ลดลงเช่นกันเมื่อคลอไรด์เพิ่มขึ้น คือลดลงจาก 2.94 เป็น 1.88, 1.75, 1.49 และ 1.46 มก./ก.ของแข็งแขวนลอย/ชม. สำหรับอัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะ (SOUR) นั้นกลับมีค่าเพิ่มขึ้นโดยเพิ่มจาก 6.06 เป็น 6.20, 6.39, 6.63 และ 6.84 มก./ก.ของแข็งแขวนลอย/ชม. ตามลำดับ

Abstract

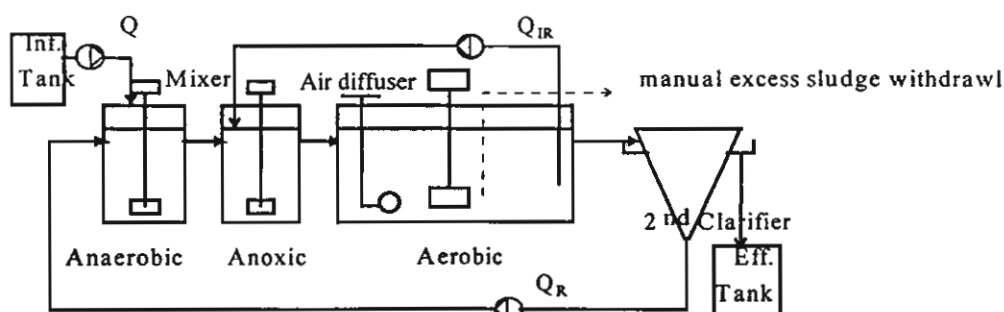
In some coastal areas, sea water is one another choice for saving fresh water consumption. That water is used for toilet flushing in some cities. It does the high salt concentration wastewater that can be harmful to the bioactivity in any biological treatment process, some factories, i.e., tanning, pickling, canned seafood, etc., do too. An anaerobic-anoxic-aerobic process of 2-2-12 hours, respectively, and the sludge age of 10 days was used for study this effects. A synthetic wastewater with the ratio of COD:N:P of 500:25:15 mg/l and the sodium chloride dosage of 0 (control), 5, 10, 20 or 30 g/l were fed to the process. When the salinity concentration increased from 0 to 30 g/l of NaCl, the COD removal efficiency decreased from 97 to 87, 86, 76 and 68 percent and the T-N removal efficiency decreased from 88 to 83, 78, 70 and 68 percent, respectively. The phosphorus removal in this study was not as high as reported elsewhere, probably decreased from 48 to 42, 40, 36 and 30 percent, respectively. The decreasing of specific nitrification and denitrification rate confirmed the decreasing of T-N removal efficiency. But the specific oxygen uptake rate (SOUR) was adverse increased from 6.06 to 6.20, 6.39, 6.63 and 6.84 mg/g MLSS.hr, respectively, to survive under such condition.

บทนำ

ในปัจจุบันซึ่งเป็นยุคที่ขาดแคลนน้ำจืดที่จะใช้ในการอุปโภคบริโภค ดังนั้นในหลายๆพื้นที่จึงได้หาหนทางหลายวิธีเข้ามาแก้ปัญหา ไม่ว่าจะเป็นการประหยัดน้ำใช้ การรักษาสภาพแหล่งน้ำจืดเพื่อใช้เป็นแหล่งน้ำดิบ หรือการรีไซเคิลน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดแล้วมาใช้ในการอุปโภค เช่นเดียวกันในพื้นที่แถบชายฝั่งทะเลหลายๆพื้นที่ก็เลือกที่จะนำน้ำทะเลมาใช้ร่วมกับน้ำจืดในการอุปโภค เช่นใช้ในการล้างพื้นหรือชักโครก แต่ปัญหาที่ตามมาคือ น้ำเสียที่เกิดขึ้นจะมีความเค็มสูง ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพที่ใช้ ดังนั้นจึงได้นักวิจัยหลายท่านทำการศึกษาถึงผลกระทบที่เกิดขึ้น (Lawton และ Eggert, 1957; Stewart และ คณะ, 1962; Kincannon และ Gaudy, 1966; Tokuz และ Eckenfelder, 1979; Matsuo และ Hosobora, 1988 รวมทั้ง Hamoda และ Al-Attar, 1995) แต่ระบบบำบัดและสภาพน้ำเสียที่ใช้นั้นจะแตกต่างกับที่ใช้ในการวิจัยนี้

วัตถุประสงค์และวิธีการวิจัย

ในการวิจัยนี้ทำการทดลองในห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยระบบบำบัดจำลองที่ใช้ประกอบด้วยถังแอนแอโรบิก แอน็อกซิก และแอโรบิก ที่มีปริมาตรเท่ากับ 1.7, 1.7 และ 10 ลิตร โดยที่เวลากักน้ำเท่ากับ 2, 2 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ ลักษณะการติดตั้งระบบแสดงดังรูปที่ 1 น้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งมีองค์ประกอบดังตารางที่ 1 จะถูกเติมเข้าสู่ถังแอนแอโรบิกด้วยอัตราไหล 20 ลิตร/วัน จากนั้นน้ำเสียจะผ่านไปสู่อ็อกซิกและถังแอโรบิก แล้วน้ำเสียจากถังแอโรบิกที่มีในเทรตสูงจะถูกเวียนกลับเข้าสู่ถังแอน็อกซิกด้วยอัตรา 40 ลิตร/วัน น้ำที่บำบัดแล้วจะไหลเข้าสู่ถังตกตะกอน และสลัดจ์ที่จมตัวอยู่ก้นถังตกตะกอนนั้นจะถูกเวียนกลับสู่อ็อกซิกอีกครั้งด้วยอัตรา 8 ลิตร/วัน สำหรับระบบนี้จะควบคุมเวลากักพักของแข็งเท่ากับ 10 วัน โดยการทิ้งน้ำสลัดจ์ที่นำมาจากถังแอโรบิกปริมาตร 1.34 ลิตรต่อวัน ซึ่งจะถูกปล่อยให้ตกตะกอน 30 นาทีแล้วจึงทิ้งสลัดจ์ที่ตกตะกอนนั้น ส่วนน้ำใสส่วนบนจะถูกเทกลับเข้าระบบอีกครั้งทั้งนี้เพื่อป้องกันผลกระทบของเวลากักน้ำ นอกจากนี้ก็ควบคุมปริมาณของแข็งแขวนลอยเริ่มต้นในแต่ละการทดลองให้เท่ากันประมาณ 2500 มก./ล.



รูปที่ 1 การติดตั้งเครื่องมือทดลอง

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบของน้ำเสียสังเคราะห์

ส่วนประกอบ	ความเข้มข้น (มก./ล.)	ส่วนประกอบ	ความเข้มข้น (มก./ล.)
1. น้ำตาล	301 (350 มก./ล. as COD)	5. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	31.25
2. Acetic acid	0.133 cc./L (150 มก./ล. as COD)	6. FeCl_3	1.0
3. KH_2PO_4	65.8 (15 มก./ล. as P)	7. Ca(OH)_2	85
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	53.6 (25 มก./ล. as N)		

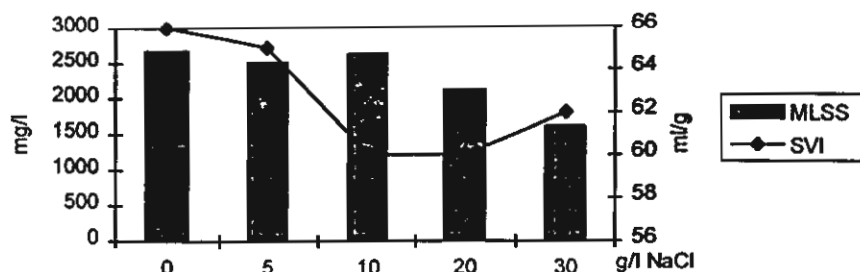
หมายเหตุ : เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ ด้วยความเข้มข้น 5, 10, 20 และ 30 ก./ล.

น้ำเสียสังเคราะห์ ในแต่ละการทดลองจะถูกแปรค่าความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์เป็น 0 (ควบคุม) 5, 10, 20, และ 30 ก./ล. โดยการละลายรวมกับน้ำเสียสังเคราะห์ในแต่ละวัน ส่วนหัวเชื้อที่ใช้ นั้นเป็นหัวเชื้อที่มาจากระบบบำบัดน้ำเสียที่ไม่มีความเค็มมาก่อน โดยที่เมื่อสิ้นสุดในแต่ละการทดลอง หัวเชื้อที่ใช้ก็จะถูกเปลี่ยนใหม่ทุกครั้ง

ตัวอย่างน้ำเสียเก็บมาเพื่อวิเคราะห์หาพารามิเตอร์ต่างๆ คือของแข็งแขวนลอย เอสบีไอ ซีไอดี ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส อัตราการเกิดปฏิกิริยาไนตริฟิเคชันและดีไนตริฟิเคชันจำเพาะ รวมถึงอัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะ (SOUR) ด้วย ซึ่งวิธีในการวิเคราะห์นั้นปฏิบัติตามวิธีมาตรฐาน (APHA, 1995) โดยค่าซีไอดีใช้วิธีฟลักซ์แบบปิดที่เติมปรอทซัลเฟตเพื่อแก้ปัญหารบกวนของคลอไรด์ด้วย ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$ เท่ากับ 10:1 (ในกรณีนี้ได้ทำการทดลองมาก่อนแล้ว ได้ค่าความคลาดเคลื่อนไม่เกินร้อยละ 15 ที่ความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์ 0 ถึง 30 ก./ล.และไม่เกินร้อยละ 27 ที่ความเข้มข้น 70 ก./ล.) ส่วนไนโตรวัดโดยใช้เครื่องมือของบริษัท Merck รุ่น SQ118 Spectroquant และสำหรับอัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะวัดโดยใช้หัววัดออกซิเจนของเครื่อง YSI 52 DO Meter ในขวดบีไอดี

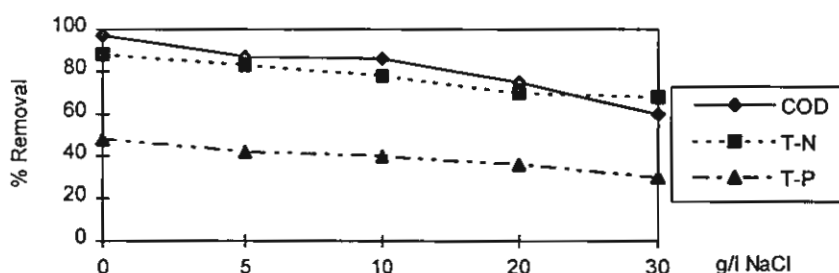
ผลการทดลอง

ค่าของแข็งแขวนลอยในระบบซึ่งแสดงดังรูปที่ 2 จะเห็นได้ว่าผลกระทบจากความเค็มที่ความเข้มข้นต่ำ (0-10 ก./ล.) มีต่อแบคทีเรียจะไม่มากนัก โดยที่ค่า MLSS ของระบบจะมีค่าเท่ากับ 2670, 2500 และ 2600 ตามลำดับ เนื่องจากแบคทีเรียเหล่านั้นยังสามารถปรับตัวเข้ากับความเค็มนั้นได้ แต่ที่ความเข้มข้นของเกลือสูงขึ้น (20-30 ก./ล.) พบว่า MLSS ลดลงเหลือเพียง 2100 และ 1600 มก./ล. เท่านั้น และเมื่อพิจารณาค่า SVI จะเห็นได้ว่ามีค่าไม่สูงมาก (60-66 มล./ก.) เมื่อสังเกตดูด้วยตา ก็จะเห็นว่าสลัดจ์สามารถตกตะกอนได้ดี และค่อนข้างแน่นทีเดียว



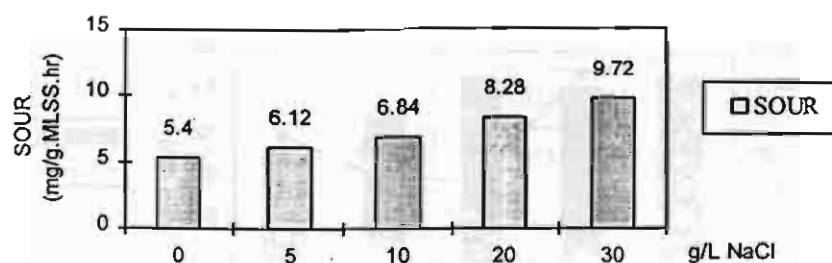
รูปที่ 2 ของแข็งแขวนลอยและเอสวีไอของระบบ

รูปที่ 3 แสดงประสิทธิภาพการกำจัดของระบบที่ใช้ ในรูปการกำจัดซีไอดี ไนโตรเจน และ ฟอสฟอรัส ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่อเกลือโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น (จาก 0 เป็น 30 ก./ล.) ประสิทธิภาพในการกำจัดของระบบจะลดลง โดยค่าซีไอดีลดลงจากร้อยละ 97 เป็น 87, 86, 75 และ 60 ไนโตรเจนจะลดลงจากร้อยละ 88 เป็น 83, 78, 70 และ 68 ส่วนฟอสฟอรัสก็ลดลงเช่นกัน โดยลดจากร้อยละ 48 เป็น 42, 40, 36 และ 30 ตามลำดับของความเค็มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลที่ได้จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพที่ลดลงของการกำจัดซีไอดีจะมากกว่าการกำจัดไนโตรเจน แสดงว่าคาร์บอนแบคทีเรียมีความสามารถในการรับสภาพความเค็มได้ดีต่ำกว่าไนโตรเจนแบคทีเรีย ส่วนผลการกำจัดฟอสฟอรัสเมื่อคลอไรด์เพิ่มขึ้นนั้นพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดไม่มากเท่ากรณีของการกำจัดไนโตรเจนและซีไอดี ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากแบคทีเรียที่สามารถเก็บกักฟอสฟอรัสได้เป็นพิเศษ (phosphate accumulating bacteria, PAB) เกิดขึ้นไม่มากนัก ทำให้การกำจัดฟอสฟอรัสทำได้น้อยอยู่แล้ว



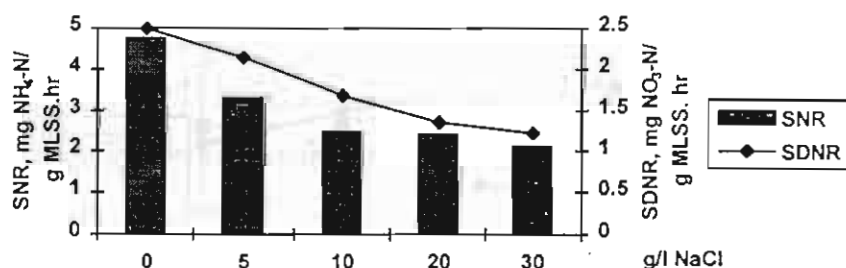
รูปที่ 3 ประสิทธิภาพการกำจัดของระบบ

สำหรับอัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะ (SOUR) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4 นั้นพบว่าค่าอัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะมากขึ้นเมื่อความเค็มเพิ่มขึ้น ซึ่งไม่สอดคล้องกับประสิทธิภาพการกำจัดซีไอดีที่ลดลงเมื่อคลอไรด์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความเค็มที่สูงขึ้นมีผลให้เกิดแรงดันออสโมติก ทำให้เซลล์เกิดการสูญเสียน้ำภายในเซลล์ ดังนั้นเพื่อรักษาน้ำภายในเซลล์ให้เซลล์ดำรงชีพอยู่ได้จึงต้องใช้พลังงานมากขึ้น ซึ่งก็ได้มาจากการดึงออกซิเจนมาใช้มากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4 อัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะของระบบ

ผลจากการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนตริฟิเคชันจำเพาะ (specific nitrification rate, SNR) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีนิตริฟิเคชัน (specific denitrification rate, SDNR) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 5 เป็นการยืนยันว่าความเค็มมีผลให้การทำงานของไนโตรเจนแบคทีเรียในระบบลดลง ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อเกลือโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 30 ก./ล. นั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาไนตริฟิเคชันจำเพาะที่ได้ก็จะลดลงจาก 4.76 เป็น 2.14 $\text{mg NH}_4\text{-N/g MLSS.hr}$ ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีนิตริฟิเคชันนั้นก็เช่นเดียวกัน กล่าวคือ ลดลงจาก 2.50 เป็น 1.22 $\text{mg NO}_3\text{-N/g MLSS.hr}$ และเมื่อเปรียบเทียบอัตราทั้งสองแล้ว ก็จะได้เห็นว่าไนตริฟายอิงแบคทีเรียนั้นสามารถทำงานได้ดีกว่าดีนิตริฟายอิงแบคทีเรีย กล่าวคือแบคทีเรียจะเปลี่ยนแอมโมเนียไนโตรเจนเป็นไนเตรตได้มากกว่าเปลี่ยนไนเตรตเป็นก๊าซไนโตรเจน นอกจากนี้ไนตริฟายอิงแบคทีเรียยังสามารถปรับตัวรับสภาพความเค็มได้ดีกว่าอีกด้วย โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อความเค็มเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาไนตริฟิเคชันจะลดลงน้อยกว่า



รูปที่ 5 อัตราการเกิดปฏิกิริยาไนตริฟิเคชันและดีนิตริฟิเคชันจำเพาะของระบบ

สรุปผลการวิจัย

ในการศึกษาถึงผลของความเค็มที่มีต่อการประสิทธิภาพการกำจัดของระบบครั้งนี้พบว่า ความเค็มที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดลดลง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการรับสภาพความเค็มของแบคทีเรียแต่ละชนิดก็จะเห็นได้ว่าไนโตรเจนแบคทีเรียจะทนได้ดีที่สุด โดยไนตริฟายเออร์แบคทีเรียจะ

ทำงานได้ดีกว่าดีไนตริฟายเออร์แบบที่เรีย รองลงมาก็คือคาร์บอนแบบที่เรียและ PAB ตามลำดับ ซึ่งเมื่อสังเกตจากผลการทดลองที่ได้ก็สามารถกล่าวได้ว่าระบบจะยังคงสามารถทำงานได้ดีเมื่อค่าความเค็มของเกลือโซเดียมคลอไรด์ต่ำกว่า 10 ก./ล. ส่วนอัตราการใช้ออกซิเจนจำเพาะของแบคทีเรียในระบบเมื่อความเค็มเพิ่มขึ้นจากการวิจัยครั้งนี้ก็จะเห็นได้ว่ามีอัตราการใช้ออกซิเจนมากขึ้นไปอีกถึงแม้ประสิทธิภาพการกำจัดออกซิเจนจะลดลง ทั้งนี้เพื่อนำพลังงานที่ได้มาใช้ในการดำรงชีพของเซลล์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation (1995), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., Washington, D.C.
- [2] Hamoda, M. F. and Al-Attar, I. M. S. (1995). Effect of High Sodium Chloride Concentration on Activated Sludge Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 31, 61-72.
- [3] Kincannon, D. F., and Gaudy, A. F. (1966). Some Effect of High Salt Concentrations Activated Sludge. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 38, 1148-1159.
- [4] Lawton, G. W. and Eggert, E. (1957). Effect of High Sodium Chloride Concentrations on Tricking Filter Slimes. *Sew. Ind. Wastes*, 29, 1228-1237.
- [5] Matsuo, Y. and Hosobora, K. (1988). An Experiment study on Anaerobic Aerobic Sludge Process Characteristic of the Phosphorus Uptake Reaction. The 3rd WPCF/JSWA Joint Technical Seminar on Sewage Treatment Technology, Tokyo.
- [6] Stewart, M. J., Ludwig, H. F. and Kearns, W. H. (1962). Effect of Varying Salinity on Extended Aeration Process. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, 34, 1161-1177.
- [7] Tokuz, R. Y. and Eckenfelder, W. W. Jr. (1979). The Effect of Inorganic Salts on the Activated Sludge Process Performance. *Wat. Res.*, 13, 99-104.

ความสามารถในการฟื้นตัวของระบบบำบัดน้ำเสียแบบแอกทิเวเต็ดสลัดจ์
ชนิดแอน็อกซิก-ออกซิกเมื่อเกิดภาวะช็อกจากสังกะสี

Recovery Period After Shocked with High Zinc Dosage of
an Anoxic - Oxic process

ปัญญรัตน์ ผลพุกษา

นิสิตปริญญาโท

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ

Panyarat Polprucksas

Graduate Student

Department of Environmental Engineering

Chulalongkorn University

บทคัดย่อ

ในการศึกษาความสามารถในการฟื้นตัวของระบบบำบัดน้ำเสียชนิดแอน็อกซิก-ออกซิกแบบแอกทิเวเต็ดสลัดจ์เมื่อช็อกด้วยสังกะสีที่มีความเข้มข้นสูงถึง 300 มก./ล. เป็นเวลา 4 วัน โดยการทดลองได้แบ่งออกเป็น 2 ชุดทดลอง คือ ชุด A. ใช้น้ำเสียสังเคราะห์ปกติที่มีซีโอดี 500 มก./ล. ที่เคเอ็น 40 มก./ล.