

Acknowledgments

I would like to thank Thailand Research Fund for the Royal Golden Jubilee scholarship and Basic Research Grant to support this project.

Acknowledgments

I would like to thank Thailand Research Fund for the Royal Golden Jubilee scholarship and Basic Research Grant to support this project.

Abstract

Project Code: BGJ4480007

Project Title: Removal of Arsenate from Aqueous Solutions by Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration and Precipitation

Investigators:

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Assoc. Prof. Dr. Kenneth J. Haller | Suranaree University of Technology |
| 2. Prof. Dr. John F. Scamehorn | University of Oklahoma |
| 3. Ms. Preeyaporn Pookrod | Suranaree University of Technology |

E-mail address

1. haller@ccs.sut.ac.th
2. scamehorn@ou.edu
3. ppookrod@yahoo.com

Project Period: 1 year

Polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF), using cationic polyelectrolyte poly(diallyldimethyl ammonium chloride) or QUAT was used to investigate the removal of arsenic(V) from dilute aqueous solutions. In PEUF a water-soluble polyelectrolyte of opposite charge to that of the target ion binds the charged arsenate complex. The solution is then treated by ultrafiltration with membrane pore sizes small enough to block the polymer. Only the residual unbound arsenate at the concentration in the retentate (solution not passing through the membrane) is present in the permeate solution passing through the membrane. Arsenic rejections as high as 99.95% are obtained, and rejections increase with increasing polymer concentration and decrease with increasing ionic strength (added salt concentration). Arsenic rejection increases with increasing pH (pH of 6.5 to 8.5) as the $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ratio in solution increases, improving arsenate binding to the polymer. The gel point concentration (polymer concentration at which the flux becomes zero) was found to be 655 to 665 mM, (approximately 5.98 to 6.07 wt%) consistent with previous PEUF studies. These high gel points mean that high water recoveries (> 99%) are achievable in this separation process.

To enhance the economic competitiveness of this PEUF process, polymer recovery from the retentate by addition of divalent metal ion to precipitate the arsenate was studied. The QUAT causes an increased dispersion stability (decreased sedimentation rate) of barium hydrogen arsenate monohydrate particles due to barriers

to coalescence due to polymer adsorption and to increased viscosity. The adsorption of polyelectrolyte on the particles increases with increasing polymer concentration, decreasing ionic strength, and decreasing barium to arsenate concentration ratio. The sedimentation rate of the crystals increases with decreasing polymer concentration, increasing electrolyte concentration, and increasing temperature. The viscosity of the supernatant solution increases with increasing polymer concentration, decreasing ionic strength, decreasing temperature, and decreasing barium to arsenate concentration ratio. The barium hydrogen arsenate monohydrate crystallizes with a plate morphology. The average particle size increases with increasing polymer concentration, increasing salt concentration, increasing temperature, and decreasing barium to arsenate concentration ratio. When QUAT is present during formation of the particles the entire size distribution shifts to larger particles, implying faster sedimentation. However, the very fine particles are stabilized as a dispersion by QUAT absorption and the increased viscosity leading to longer settling times for the total particulate material.

The adsorption of QUAT on copper arsenate particles increases with increasing polymer concentration, decreasing ionic strength, and decreasing copper to arsenate concentration ratio. The copper arsenate forms more spherical crystal agglomerates than the barium hydrogen arsenate monohydrate. Copper arsenate in the absence of QUAT shows bimodal particle size distributions, while particles in the presence of QUAT show multimodal distributions. The average particle size decreases with increasing polymer concentration, increasing salt concentration, decreasing temperature, and decreasing copper to arsenate concentration ratio. The smaller size in the absence of QUAT leads to slow sedimentation while the larger size in the presence of QUAT gives higher sedimentation rates despite higher solution viscosities due to the QUAT. The sedimentation rate of the crystals increases with increasing polymer concentration, increasing electrolyte concentration, increasing temperature, and increasing copper to arsenate concentration ratio. The viscosity of the supernatant solution increases with increasing polymer concentration, decreasing ionic strength, decreasing temperature, and decreasing copper to arsenate concentration ratio.

Keywords: polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, arsenic removal, metal arsenate

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ BGJ4480007

ชื่อโครงการ การแยกสารหนูออกจากสารละลายน้ำโดยใช้อัลตราฟิลเตรชันที่มีพอลิอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกรองและการตกตะกอน

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1. รศ. ดร. เค็นเนท เจ แฮลเลอร์ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |
| 2. ศ. ดร. จอห์น เอฟ สเคมมีฮอร์น | มหาวิทยาลัยโอคราโฮมา |
| 3. นส. ปรียาภรณ์ พุกรอด | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |

E-mail address

1. hallen@ccs.sut.ac.th
2. scamehorn@ou.edu
3. ppookrod@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ 1 ปี (1 พฤษภาคม 2544 ถึง 30 เมษายน 2545)

อัลตราฟิลเตรชันที่มีพอลิอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพการกรอง (PEUF) ด้วยพอลิไดแอลลิวโดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์หรือ QUAT ซึ่งเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีประจุบวก ได้ถูกใช้ในการทดลองแยกสารหนูออกจากสารละลายน้ำ ในระบบ PEUF พอลิอิเล็กโทรไลต์ซึ่งละลายน้ำได้และมีประจุตรงกันข้ามสามารถจับกับไอออนสารหนูได้เป็นสารเชิงซ้อนอาร์ซีเนทที่มีประจุ หลังจากนั้นสารละลายได้ถูกแยกออกโดยอัลตราฟิลเตรชันที่เป็นแผ่นเยื่อที่มีช่องเล็กที่พอลิเมอร์ไม่สามารถผ่านไปได้ มีเพียงอาร์ซีเนทที่ไม่ได้จับกับพอลิเมอร์ซึ่งอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงของรีเทนเทท (สารละลายที่ไม่สามารถผ่านแผ่นเยื่อได้) สามารถแทรกผ่านเยื่อแผ่นไปได้ สารหนูถูกแยกออกได้สูงถึง 99.95 เปอร์เซ็นต์ โดยเปอร์เซ็นต์การแยกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ และลดลงเมื่อค่าความแรงของไอออนเพิ่มขึ้น (ซึ่งทำโดยการใส่เกลือลงไป) ค่าในการแยกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH จาก 6.5 ถึง 8.5) เนื่องจากจากอัตราส่วนของสารหนูในรูปของ HAsO_4^{2-} ต่อ H_2AsO_4^- ในสารละลายเพิ่มขึ้นจึงเป็นการส่งเสริมให้สารหนูในรูปของอาร์ซีเนทจับกับพอลิเมอร์มากขึ้น จุดที่เป็นเจล (จุดที่ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ซึ่งค่า η_{sp}/c เป็นศูนย์) พบว่ามีค่า 655 ถึง 665 มิลลิโมลาร์ (ประมาณ 5.98 ถึง 6.07 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากระบบ PEUF ที่ได้ศึกษามาก่อนหน้านี้ จุดที่เจลมีค่าสูงนี้หมายถึงในการนำเอาน้ำกลับคืนมาได้สูง (มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์)

เพื่อให้มีการประหยัดมากขึ้นสำหรับกระบวนการแยกสารหนูโดยอัลตราฟิลเตรชันที่มีพอลิอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพการกรอง จึงได้ศึกษาการนำพอลิเมอร์จากส่วนรีเทนเททกลับมาใช้ใหม่โดยการตกตะกอนอาร์ซีเนทด้วยไอออนโลหะที่มีประจุบวกสอง ผลการทดลอง

พบว่า QUAT ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของเสถียรภาพการกระจาย (อัตราเร็วในการตกตะกอนช้าลง) ของอนุภาคแบบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนทโมโนไฮเดรตเนื่องมาจากการดูดซับของพอลิเมอร์และความหนืดที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการรวมกันของอนุภาคยากขึ้น การดูดซับของพอลิอิเล็กโทรไลต์บนอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ ลดความแรงของไอออนและลดอัตราส่วนความเข้มข้นของแบบเรียมต่ออาร์ซีเนทลง อัตราเร็วในการตกตะกอนเพิ่มขึ้นเมื่อลดความเข้มข้นของพอลิเมอร์ลง เพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์และเพิ่มอุณหภูมิ ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ ลดความแรงของไอออน ลดอุณหภูมิและลดอัตราส่วนความเข้มข้นของแบบเรียมต่ออาร์ซีเนทลง ผลึกแบบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนทโมโนไฮเดรตที่ได้มีลักษณะรูปร่างเป็นแผ่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ เพิ่มความเข้มข้นของเกลือ เพิ่มอุณหภูมิและลดอัตราส่วนความเข้มข้นของแบบเรียมต่ออาร์ซีเนทลง เมื่อใส่ QUAT ในระหว่างการเกิดอนุภาคมีผลทำให้การกระจายของขนาดอนุภาคเคลื่อนไปทางอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้ตะกอนตกเร็วขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม อนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก ๆ มีเสถียรภาพในการกระจายไปในสารละลายเนื่องจากถูกดูดซับโดย QUAT ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นจึงทำให้ต้องใช้ระยะเวลาในการตกตะกอนนานมากขึ้น

การดูดซับ QUAT บนอนุภาคของคอปเปอร์อาร์ซีเนทเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ ลดความแรงของไอออน และลดอัตราส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ต่ออาร์ซีเนทลง ผลึกของคอปเปอร์อาร์ซีเนทมีลักษณะรวมกันเป็นลักษณะก้อนค่อนข้างกลมมากกว่าแบบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนทโมโนไฮเดรต คอปเปอร์อาร์ซีเนทที่ไม่มี QUAT มีการกระจายของขนาดอนุภาคเป็นแบบสองช่วงซึ่งแตกต่างจากอนุภาคของคอปเปอร์อาร์ซีเนทที่มี QUAT มีการกระจายอนุภาคเป็นแบบหลายช่วง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ เพิ่มความเข้มข้นของเกลือ ลดอุณหภูมิและลดอัตราส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ต่ออาร์ซีเนทลง คอปเปอร์อาร์ซีเนทที่มีอนุภาคขนาดเล็กที่ไม่มี QUAT อยู่ด้วยจะทำให้การตกตะกอนช้าลง ขณะที่การมีอนุภาคขนาดใหญ่และมี QUAT อยู่ด้วยช่วยให้อัตราเร็วในการตกตะกอนสูงขึ้นแม้ว่าความหนืดจะเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการมี QUAT อยู่ด้วย อัตราเร็วในการตกตะกอนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ เพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ เพิ่มอุณหภูมิและเพิ่มอัตราส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ต่ออาร์ซีเนท ส่วนความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ ลดความแรงของไอออน ลดอุณหภูมิและลดอัตราส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ต่ออาร์ซีเนทลง

คำหลัก: อัตราฟิลเตรชันที่มีพอลิอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกรอง การแยกสารหนูโลหะอาร์ซีเนท