EFFECT OF SILICA FOULING ON FLUORIDE REMOVAL BY ULTRA LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

Miss Ladawan Khankum

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

ผลของการอุดตันของซิลิกาที่มีต่อการบำบัดฟลูออไรด์โดยการใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำ

นางสาวลดาวัลย์ ขันคำ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

501511

Thesis Title	EFFECT OF SILICA FOULING ON FLUORIDE REMOVAL BY ULTRA LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE
By	Miss Ladawan Khankum
Field of Study	Environmental Management
Thesis Principal Advisor	Associate Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.

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

Vice President

.....Acting Dean of the Graduate School

(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairperson

(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

.....Thesis Principal Advisor

(Associate Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.)

.....Member

(Associate Professor Chart Chiemchaisri, D.Eng.)

.....Member

(Tawan Limpiyakorn, Ph.D.)

.....External Member

(Assistant Professor Thammarat Koottatep, D.Eng.)

ลดาวัลย์ ขันคำ : ผลของการอุดตันของซิลิกาที่มีต่อการบำบัดฟลูออไรด์โดยการใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำ. (EFFECT OF SILICA FOULING ON FLUORIDE REMOVAL BY ULTRA LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. สุรพงษ์ วัฒนะจีระ, 88 หน้า.

การอุดตันของซิลิกาบนผิวของเมมเบรนเป็นปัญหาที่พบมากในกระบวนการออสโมซิสย้อนกลับ (RO) ซึ่งมีผลทำให้เกิดการลดลงของอัตราการผลิตน้ำสะอาด ทำให้เมมเบรนเกิดการเสียหาย และนอกจากนี้ยังส่งผลทำให้มีการใช้พลังงานในการเดินระบบเพิ่มมากขึ้น อันเนื่องจากการสูญเสียความดันในระบบ งานวิจัยนี้เป็นการทดลองหาผลของการจับตัวของซิลิกาบนผิวของเมมเบรนที่มีต่อการบำบัดฟลูออไรด์โดยการใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำ โดยการทดลองเมมเบรนได้เดินระบบแบบครอสโฟล์และใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำ (UTC-70) โดยมีการควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 25 องศาเซลเซียส และแปรผันค่าความดันไว้จำนวน 3 ค่า คือ 0.1, 0.3 และ 0.5 เมกะปาสคาล โดยวัตถุประสงค์ในการทดลองครั้งนี้ได้แบ่งบอกเป็นสองหัวข้อคือ การทดลองเรื่องคอนเซนเตรชั่นโพลาไรเซชั่น ซึ่งจะทำโดยการสังเคราะห์น้ำฟลูออไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกันคือ 0, 10, 25 และ 50 มิลลิโมลาร์ และการทดลองเรื่องการจับตัวของซิลิกาที่ผิวของเมมเบรน ซึ่งน้ำเข้าระบบได้ถูกเตรียมโดยการผสมฟลูออไรด์ในปริมาณ 15 มก./ลิตร กับซิลิกาที่มีการแปรผันความเข้มข้นไว้ที่ 0, 100 และ 300 มก./ลิตร จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่าค่าอัตราการผลิตน้ำสะอาดที่ได้แปรผกผันกับค่าความดันและปริมาณความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในน้ำเข้าระบบ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การเคลื่อนย้ายของสารฟลูออไรด์ที่ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล เท่ากับ 4.79×10^{-5} และที่ 0.3 เมกะปาสคาล เท่ากับ 4.12×10^{-5} และ ที่ 0.5 เมกะปาสคาล เท่ากับ 3.24×10^{-5} เมตรต่อวินาที สำหรับการทดลองการอุดตันของซิลิกานั้นพบว่าค่าอัตราการผลิตน้ำสะอาดที่ได้แปรผันตามความดันและปริมาณความเข้มข้นของซิลิกาในน้ำเข้าระบบ โดยอัตราการผลิตน้ำสะอาดที่ได้จะลดลงเมื่อปริมาณความเข้มข้นของซิลิกาในน้ำเข้าระบบเพิ่มขึ้น จากการศึกษายังพบอีกว่าค่าอัตราการกำจัดฟลูออไรด์นั้นได้เพิ่มขึ้นที่ความเข้มข้นของซิลิกาเท่ากับ 100 มก./ลิตร และลดลงที่ความเข้มข้นของซิลิกาเท่ากับ 300 มก./ลิตร ซึ่งการทดลองครั้งนี้พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดของฟลูออไรด์โดยใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำนั้นอยู่ในช่วง 87.0 ถึง 98.7 % ที่ความดันในการเดินระบบเท่ากับ 0.3 และ 0.5 เมกะปาสคาล เมื่อน้ำเข้าระบบที่มีซิลิกาความเข้มข้น 100 มก./ลิตร พบว่าซิลิกาจับตัวกันแบบแน่น (polymerized silica fouling) และที่ความเข้มข้นซิลิกาในน้ำเข้าระบบเท่ากับ 300 มก./ลิตร ซิลิกาจะจับตัวกันแบบหลวม (colloidal silica fouling) ในขณะที่ใช้ความดันในการเดินระบบเท่ากับ 0.1 เมกะปาสคาล พบว่ามีซิลิกามีการจับตัวแบบแน่น (polymerized silica fouling) ทั้งที่ความเข้มข้นซิลิกาในน้ำเข้าระบบเท่ากับ 100 และ 300 มก./ลิตร

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....

ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

4989456220 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: CONCENTRATION POLARIZATION/ FOULING / REVERSE OSMOSIS / SILICA FOULING/ ULPRO

LADAWAN KHANKUM: EFFECT OF SILICA FOULING ON FLUORIDE REMOVAL BY ULTRA LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE. THESIS PRINCIPAL ADVISOR: ASSOC. PROF. SURAPHONG WATTANACHIRA, D.Eng., 88 pp.

The effects of silica fouling on fluoride removal by an ultra low pressure reverse osmosis (ULPRO) membrane were studied in cross-flow membrane test unit. The UTC-70, ULPRO membrane was studied under two operating conditions, namely, the concentration polarization experiment and silica fouling experiment at the operating transmembrane pressures of 0.1, 0.3, and 0.5 MPa. In the concentration polarization experiment, water containing various fluoride concentration of 0, 10, 25, and 50 mM were prepared as feed solutions under the controlled temperature of 25°C. The results showed that permeate flux of the membrane declined with the decreasing of operating transmembrane pressure and the increasing of fluoride concentration in feed water. The average mass transfer coefficient values of 0.1, 0.3, and 0.5 MPa were 4.79 x 10^{-5}, 4.12 x 10^{-5}, and 3.24 x 10^{-5} m/s, respectively. In the silica fouling experiment, water containing fluoride concentration of 15 mg/L combined with the different amount of silica concentration was prepared as feed solution. It was found that permeate flux slightly decreased with the increment of silica concentration in feed solution. However, fluoride rejection was higher during an increment of silica concentration between 0 and 100 mg/L. In contrast, a decrease in fluoride rejection was observed as silica concentration was increased from 100 to 300 mg/L. However, efficiencies of ULPRO membrane for defluoridation of between 87.0 and 98.7% were obtained. At 0.3 and 0.5 MPa, the formation of a polymerized silica fouled layer was found at the low silica concentration of 100 mg/L in feed water while the formation of colloidal silica fouled layer occurred at the high silica concentration of 300 mg/L. At 0.1 MPa, the polymerized silica fouled layer was present at both the low silica concentration and high silica concentration.

Field of Study: Environmental Management Student's signature Ladawan K.
Academic year: 2007 Principal Advisor's signature Suraphong.

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I wish to express my sincere gratitude to Assoc. Prof. Dr. Suraphong Wattanachira, my advisor, for his valuable suggestion, guidances, and a great encouragement during the thesis work.

I also thankful to Assist. Prof. Dr. Manaskorn Rachakornkij, Chairperson of the committee, Assoc. Prof. Dr. Chart Chiemchaisri, Dr. Tawan Limpiyakorn and Assist. Prof. Dr. Thammarat Koottatep, the committees, for their advice to the author to make this thesis admirably.

I gratefully acknowledge Mr. Aunnop Wongrueng, Ph.D. student of the Department of Urban Engineering, The University of Tokyo, Japan for his helpful suggestions and valuable comments.

My appreciation also goes to Mr. Supak Chaimongkol, Master student of the Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University and all the staff members of Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University for the use of their laboratory facilities and their warm support and helps over the entire period of this research.

Finally, I would like to express my deepest appreciation and gratitude to my family and all my friends for their support, love, and caring me as my inspiration and my encouragement during the entire work.

CONTENTS

page

Abstract (Thai)....iv
Abstract (English)....v
Acknowledgements....vi
Contents....vii
List of Tables....xi
List of Figures....xii
Nomenclatures....xiv

CHAPTER

I INTRODUCTION....1
1.1 Objectives of the study....2
1.2 Hypotheses....2
1.3 Scope of the study....2

II THEORECTICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS....3
2.1 Fluoride....3
2.1.1 Background....3
2.1.2 Fluoride in Lamphun province....3
2.1.3 Health effects of fluoride....6
2.1.3.1 Dental fluorosis....7
2.1.3.2 Skeletal fluorosis....8
2.2 Membrane Technology....10
2.2.1 Background....10
2.2.2 Membrane transport theory....12
2.2.2.1 Irreversible thermodynamic model....12
2.2.2.2 Solution-diffusion model....12
2.2.2.3 Charged model....13

page

CHAPTER

2.2.3 Ultra Low Pressure Reverse Osmosis (ULPRO) membrane 13
2.2.4 Specification of the UTC-70 membrane 15
2.2.5 Osmotic pressure 16
2.2.6 Concentration polarization 17
2.2.7 Effects of operating variables on RO separations 20
2.3 Membrane fouling 21
2.3.1 Background 21
2.3.1.1 Inorganic fouling/scaling 22
2.3.1.2 Particles/colloids fouling 22
2.3.1.3 Microbial fouling 22
2.3.1.4 Organic fouling 22
2.3.2 Silica fouling 22

III METHODOLOGY 27
3.1 Feed solution 27
3.1.1 Concentration polarization 27
3.1.2 Silica fouling 27
3.2 Material 27
3.2.1 feed tank 27
3.2.2 Temperature-controlling water bath 27
3.2.3 Membrane and Membrane Module 28
3.2.4 Pump 30
3.2.5 Pressure indicator 30
3.2.6 Valve 30
3.2.7 Flow meter 30
3.3 Membrane experimental procedure 30
3.4 Membrane experiment 32

page

CHAPTER

3.4.1 Concentration polarization..... 32
3.4.2 Silica fouling..... 33
3.5 Analytical method and instrument.....34

IV RESULTS AND DISCUSSION.....35
4.1 Concentration polarization.....35
4.1.1 Effect of operating transmembrane pressure and fluoride concentration in feed water on permeate flux.....35
4.1.2 Mass transfer coefficient (k).....39
4.1.3 Concentration polarization phenomenon.....43
4.1.4 Solute mass transfer coefficient (k_i)..... 46
4.2 Silica fouling..... 47
4.2.1 Effects of silica concentration and transmembrane membrane pressure on the permeate flux.....47
4.2.2 Flux decline..... 48
4.2.3 Fluoride rejection..... 48
4.2.4 Silica fouled layer.....49

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....52
5.1 Conclusions.....52
5.2 Recommendation for the management of defluoridation of the RO membrane plant in Lamphun province.....53
5.3 Recommendations for future research.....54

REFERENCES.....55

APPENDICES.....58
APPENDIX A.....59
APPENDIX B.....72

page

APPENDIX C....81
APPENDIX D....84
APPENDIX E....85
APPENDIX F....86
APPENDIX G....87

BIOGRAPHY....88

LIST OF TABLES

Table **page**

2.1 The capacity of the membrane plants in Lamphun province and their specifications..... 5

2.2 Fluoride concentrations in drinking water and the possible health effects..... 6

2.3 Comparing the five membranes: ULPRO, RO, NF, UF, and MF.....11

2.4 Specifications of the UTC-70 membrane..... 16

3.1 Concentration polarization experimental conditions..... 33

3.2 Silica fouling experimental conditions..... 34

4.1 Osmotic pressure and permeate flux results..... 42

4.2 The experimental results of the C_M, concentration polarization level (*f*), intrinsic rejection (R_{int}), and observed rejection (R_{obs})..... 43

4.3 Normalized flux at 1,000 ml of permeate water obtained..... 48

4.4 The fluoride concentrations in the permeate water, bulk solution, membrane surface, and gel layer..... 49

LIST OF FIGURES

Figure **page**

2.1 Fluoride concentrations in groundwater in Lamphun province.....4
2.2 Diagram of typical membrane plant.....6
2.3 Dental fluorosis.....7
2.4 Example of skeletal fluorosis in Lamphun province, Thailand.....9
2.5 Skeletal fluorosis in India.....10
2.6 Cross-section of thin film composite membrane.....14
2.7 The probable chemistry of the UTC-70 membrane.....15
2.8 Concentration profile of a solute in a concentration polarization model.....17
2.9 Effects of variables on RO separations.....20
2.10 Silica $(SiO_2)_n$ structure.....23
2.11 A schematic profile of fluoride concentrations in the bulk solution, gel layer, membrane surface, and permeate water.....25
3.1 Membrane module.....28
3.2 Equipment in the membrane module.....29
3.3 UTC-70 membrane.....29
3.4 A schematic diagram of the cross-flow filtration membrane experiment process.....31
3.5 Membrane experimental set up and membrane experimental apparatus.....32
4.1 Permeate flux as a function of operating time.....42
4.2 Permeate flux as a function of operating transmembrane pressure.....43
4.3 Average mass transfer coefficients of various operating transmembrane pressures.....48
4.4 C_M/C_B as a function of permeate flux at 1000 ml of permeate water obtained.....49

Figure **page**

4.5 C_M/C_B as a function of percent rejection..... 46

4.6 Permeate flux as a function of silica concentration..... 47

4.7 Fluoride concentration profile in bulk solution, on the surface of gel layer, on the membrane surface, and in the permeate solution..... 51

NOMENCLATURES

μm	Micro meter
$CaCO_3$	Calcium carbonate
CaF_2	Calcium fluoride
C_B	Solute concentration in bulk solution
C_G	Solute concentration on surface of gel layer
C_M	Solute concentration on membrane surface
C_P	Solute concentration in permeate solution
ESPs	Extracellular polymetric substances
H_4SiO_2	Monosilicic acid
HMWC	High molecular weight component
J_v	Permeate flux
k	mass transfer coefficient
k_i	solute mass transfer coefficient
LMWC	Low molecular weight component
m^2	Square meter
m^3/m^2-sec	Cubic meter per square meter per second
MF	Microfiltration
mg/L	Milligram per Liter
mM	Milli molar
MPa	Mega Pascal
MW	Molecular weight
MWCO	Molecular weight cut off
NaF	Sodium fluoride
NF	Nanofiltration
nm	Nano meter
NOM	Natural organic matter
^oC	Degree Celsius
^oK	Degree Kelvin
ppm	part per million

PVDF	Polyvinylidenedifluoride
R_{int}	Intrinsic rejection
RO	Reverse osmosis
R_{obs}	Observed rejection
SiO_2	Silica
TMP	Transmembrane pressure
UF	Ultrafiltration
ULPRO	Ultra low pressure reverse osmosis
UTC	Ultra Thin Composite
WHO	World Health Organization