RECOVERY OF POLYELECTROLYTE FROM POLYELECTROLYTE-ENHANCED ULTRAFILTRATION BY PRECIPITATION PROCESS

Ms. Chalothorn Soponvuttikul

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2003

ISBN 974-17-2266-4

Thesis Title	:	Recovery of Polyelectrolyte from Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration by Precipitation Process
By	:	Chalothorn Soponvuttikul
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. John F. Scamehorn
		Assoc. Prof. Chintana Saiwan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

K. Bunyakiat. College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

K. Bunyakiat.

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

John Scamehorn

(Prof. John F. Scamehorn)

Chintana Saiwan

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

Kenneth J. Haller

(Assoc. Prof. Kenneth J. Haller)

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

ABSTRACT

4184001063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Chalothorn Soponvuttikul: Recovery of Polyelectrolyte from Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration by Precipitation Process. Thesis Advisors: Prof. John F. Scamehorn and Assoc. Prof. Chintana Saiwan, 85 pp. ISBN 974-17-2266-4
Keywords : Chromate/ Membrane process/ Particle technology/ Polyelectrolyte/ Precipitation/ Separation processes/ Ultrafiltration/ Water treatment

The recovery of polyelectrolyte from polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) for chromate removal was studied as equilibrium experiments in a laboratory scale and batch and continuous operations in a pilot scale crystallizer. PEUF is a membrane separation process, which can be used in the removal of chromate anion from wastewater. In the process, a water-soluble cationic polyelectrolyte is added to bind to chromate. The bound chromate-polymer is ultrafiltered from the solution, resulting in the purified water (permeate), which contains very low chromate concentration passing through the membrane. For an economical operation, the retentate solution not passing through the membrane can be treated to separate the polyelectrolyte and chromate ions to permit reuse of the polyelectrolyte and/or concentrate the pollutant ions for disposal. In the regeneration step, barium chloride can be added to the retentate to precipitate chromate anion as compact barium chromate solid waste. The solution containing the concentrated polymer can be directly recycled after the solid barium chromate is separated from the solution. Gravity settling is much less expensive than filtration or centrifugation, so this study investigates the abilities to recover polyelectrolyte and to separate barium chromate solid from the solution in a crystallizer/settler. The effects of the residence time or feed flow rate, height of the column, polymer to chromate ratio, and other parameters were studied. Compositions of the batch and continuous crystallization effluent streams are compared to that estimated at equilibrium. The highest percentage of polymer recovery is obtained from the equilibrium precipitation followed by the batch crystallizer operation and the continuous crystallizer operation, respectively.

The dispersion of barium chromate particles stabilized by the cationic polyelectrolyte leads to poor separation efficiency in the crystallizer. To develop and to understand a crystallization/settling process for separation of chromate from polyelectrolyte in a PEUF retentate solution, a fundamental study on the effect of cationic polyelectrolyte on barium chromate dispersion was carried out. The effect of barium to chromate ratio, polyelectrolyte concentration, temperature, and added electrolyte on particle size distribution, sedimentation rate, viscosity, crystal morphology, and zeta potential of particle in the barium chromate crystallization process was determined. Polymer adsorption leading to a decreased particle size, as well as increased solution viscosity, causes sedimentation rate to decrease with increasing polyelectrolyte concentration. At any polyelectrolyte concentration, the increased residence time in a batch crystallizer results in decreased carry-over barium chromate particles or better solid separation.

บทคัดย่อ

ชโลทร โสภณวุฒิกุล : การนำพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับคืนจากอุลตร้าฟิลเตรชั่นที่มีพอลิอิเล็กโตรไลต์เพิ่มการกรองโดยใช้กระบวนการตกตะกอน (Recovery of Polyelectrolyte from Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration by Precipitation Process) อ. ที่ปรึกษา: ศ. ดร. จอห์น สเกมีฮอร์น และ รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ์ 85 หน้า ISBN 974-17-2266-4

กระบวนการตกตะกอนเพื่อนำสารพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับคืนจากกระบวนการกำจัดโครเมทออกจากน้ำเสียโดยการกรองแบบอุลตร้าฟิลเตรชั่นที่มีพอลิอิเล็กโตรไลต์เพิ่มการกรองได้มีการศึกษาทั้งการตกตะกอนขนาดเล็บสเกลและการตกตะกอนแบบกะและแบบต่อเนื่องในเครื่องตกผลึกขนาดนำร่อง กระบวนการกรองแบบอุลตร้าฟิลเตรชั่นที่มีพอลิอิเล็กโตรไลต์เพิ่มการกรองเป็นกระบวนการแยกโดยอาศัยเยื่อเลือกผ่านซึ่งสามารถใช้กำจัดโครเมทอิออนออกจากน้ำเสีย ในกระบวนการมีการเติมสารละลายพอลิอิเล็กโตรไลต์ชนิดประจุบวกเพื่อจับกับโครเมทอิออนที่มีประจุลบ ส่วนที่สามารถไหลผ่านเยื่อเลือกผ่านได้คือน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วซึ่งมีความเข้มข้นของโครเมทต่ำ ส่วนที่ถูกกักโดยเยื่อเลือกผ่านนั้นประกอบด้วยพอลิอิเล็กโตรไลต์ที่จับอยู่กับโครเมทอิออนที่มีความเข้มข้นสูงจึงต้องทำการแยกสารพอลิอิเล็กโตรไลต์ออกจากโครเมทเพื่อนำพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับคืนมาใช้ใหม่เพื่อความประหยัดและทำให้โครเมทมีความเข้มข้นสูงขึ้นเพื่อนำไปกำจัดทิ้งต่อไป ในกระบวนการนำพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับคืนนั้นจะเติมแบเรียมคลอไรด์ในส่วนที่ถูกกักโดยเยื่อเลือกผ่านเพื่อตกตะกอนโครเมทอิออนให้อยู่ในรูปของตะกอนแบเรียมโครเมทที่อัดแน่น หลังจากแยกตะกอนออกจากสารละลายแล้วสามารถนำสารละลายพอลิอิเล็กโตรไลต์ความเข้มข้นสูงกลับไปใช้ใหม่ การแยกตะกอนโดยวิธีการตกตะกอนโดยอาศัยแรงโน้มถ่วงถูกกว่าการแยกด้วยวิธีการกรองและการแยกโดยอาศัยแรงเหวี่ยง ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาความสามารถในการนำพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับมาใช้ใหม่และความสามารถในการแยกตะกอนแบเรียมโครเมทออกจากสารละลายโดยเครื่องตกผลึกหรือเครื่องตกตะกอน โดยศึกษาผลกระทบของระยะเวลาของตะกอนในเครื่องตกผลึกหรืออัตราการป้อนของสาร ความสูงของเครื่องตกผลึก อัตราส่วนความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโตรไลต์ต่อโครเมทและตัวแปรอื่นๆ ผลการทดลองคือส่วนประกอบในสารละลายขาออกของเครื่องตกผลึกนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการศึกษาขนาดเล็บสเกล พบว่าสัดส่วนการนำพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับคืนจากการทดลองขนาดเล็บสเกลมีปริมาณสูงสุดและการทดลองแบบกะให้ผลการนำพอลิอิเล็กโตรไลต์กลับคืนมากกว่าแบบต่อเนื่องในเครื่องตกผลึก นอกจากนั้นยังพบว่าสารพอลิอิเล็กโตรไลต์ประจุบวกมีผลทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคแบเรียมโครเมทซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแยกตะกอนในเครื่องตกผลึกต่ำ ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาเกี่ยวกับ

ผลกระทบของพอลิอิเล็กโตรไลต์ประจุบวกต่อการกระจายตัวของแบเรียมโครเมทเพื่อให้เกิดความเข้าใจและพัฒนากระบวนการตกผลึกหรือตกตะกอนสำหรับแยกโครเมทออกจากพอลิอิเล็กโตรไลต์จากสารที่ถูกกักโดยเยื่อเลือกผ่าน โดยได้ศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนความเข้มข้นแบเรียมต่อโครเมท ความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโตรไลต์ อุณหภูมิและการเติมอิเล็กโตรไลต์ต่อการกระจายของขนาดอนุภาค อัตราการตกตะกอน ความหนืด รูปร่างลักษณะของผลึก ศักย์ซีต้าของอนุภาคแบเรียมโครเมทในกระบวนการตกผลึกแบเรียมโครเมท ทั้งนี้พบว่าการดูดซับของพอลิอิเล็กโตรไลต์บนอนุภาคแบเรียมโครเมทเป็นผลทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลงและเมื่อความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโตรไลต์เพิ่มขึ้น ความหนืดของสารละลายจะเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้อัตราการตกตะกอนลดลง ดังนั้นที่ความเข้มข้นใดๆของพอลิอิเล็กโตรไลต์ การเพิ่มเวลาในการตกตะกอนในเครื่องตกผลึกแบบกะทำให้การแยกตะกอนดีขึ้นหรือทำให้อนุภาคแบเรียมโครเมทถูกพาออกมากับสารละลายพอลิอิเล็กโตรไลต์น้อยลง

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to express my sincere thanks to the Thailand Research Fund (TRF) for financial support under two sources: the Royal Golden Jubilee Ph.D. program and the Basic Research Grant for Royal Golden Jubilee Ph.D. Program.

Moreover, I would like to express my deepest appreciation for the assistance of the following people in this research work.

Prof. John F. Scamehorn who always provides me a constant support, endless encouragement, invaluable guidance throughout the course of my graduate work. Without his insight knowledge, this research might not be accomplished. His discussion and criticism are greatly useful. I am extremely grateful for his patience working on several papers. My writing skills are developed by his kind help. Moreover, I really appreciate his hospitality during my visits at The University of Oklahoma.

Assoc. Prof. Chintana Saiwan provided me a TRF-Ph.D. scholarship. I also wish to thank for her attempting to train me to be an instrumental expert and treat me as a Post-doctoral student. Invaluable experiences received from working with her are not only analytical skills but also interpersonal skills. My intelligence quotient (IQ) have been developed as well as my emotional quotient (EQ), while I was working with her. Her unique working style brought me to be a creative, responsible and patient researcher.

Dr. Edwin E. Tucker and Dr. Sherril D. Christian at the Department of Chemistry of the University of Oklahoma (OU) gave technical assistance, very precious guidance and suggestion while I was at OU.

Assoc. Prof. Kenneth J. Haller at the School of Chemistry, Institute of Science of Suranaree University of Technology (SUT) gave invaluable comments on my work, as he is a crystallographer. He is also kind to be my outside thesis committee.

I would like to give my thankfulness to Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Asst. Prof. Pomthong Malakul for being my thesis committee. I always receive worthwhile suggestions from them every time we have a meeting.

Unforgettable thanks are forwarded to PPC faculties for their guidance; PPC staffs for their contributions especially C.P.O. Poon Arjpru and Mr. Sanit Prinakorn. Gratitude is also passed to my friends: Dr. Siriphong Roatluechai, Dr. Apanee Luengnaruemitchai, Dr. Punjaporn Trakultamupatam (at PPC), Dr. Preeyaporn Pookrod (at SUT), Dr. Napaporn Komesvarakul (at OU) and my PPC classmate of year 1998 for their sincere friendship, love, and encouragement. I also would like to acknowledge Mr. Prapas Lohateeraparp for his kind helps and suggestions when I started doing my research work.

Finally, I would like to express my deep grateful to my lovely parents, and my dearest sister. Without their love, support and understanding, I would not be able to achieve my goal. I also wish to thank my boyfriend who has never given up encouraging me throughout my study.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		v
Acknowledgement		vii
Table of Contents		ix
List of Tables		xi
List of Figures		xii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**RECOVERY OF POLYELECTROLYTE FROM POLYELECTROLYTE-ENHANCED ULTRAFILTRATION (PEUF) BY CRYSTALLIZATION PROCESS: EQUILIBRIUM PRECIPITATION AND OPTIMIZATION**	6
	Abstract	7
	Introduction	8
	Experimental	10
	Results and Discussion	12
	Acknowledgements	15
	References	16
III	**A POLYMER RECOVERY PROCESS IN POLYELECTROLYTE-ENHANCED ULTRAFILTRATION (PEUF) FOR CHROMATE WASTEWATER TREATMENT: BATCH AND CONTINUOUS CRYSTALLIZERS**	21
	Abstract	22
	Introduction	23

CHAPTER		PAGE
	Experimental	25
	Results and Discussion	28
	Conclusions	31
	Acknowledgements	32
	References	33
IV	**AQUEOUS DISPERSION BEHAVIOR OF BARIUM CHROMATE CRYSTALS: EFFECT OF CATIONIC POLYELECTROLYTE**	39
	Abstract	40
	Introduction	41
	Experimental	44
	Results	48
	Discussion	54
	Acknowledgements	58
	References	59
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	75
	REFERENCES	79
	CURRICULUM VITAE	84

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	Chapter IV	
1	Summary of dispersion stability results	62
2	Zero-shear relative viscosity of particulate-free QUAT solutions.	63

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	Chapter II	
1	Schematic diagram of PEUF and polyelectrolyte regeneration processes to remove chromate from water	18
2	Fraction of chromate in precipitation at different [QUAT]/[CrO_4^{2-}] ratios	19
3	Fraction of chromate in precipitate at different [NaCl]	19
4	Added barium in crystallizer/chromate in feed at different chromate removal levels	20
5	Barium concentration/chromate concentration in purified water at different chromate removal levels	20
	Chapter III	
1	Schematic diagram of PEUF and polyelectrolyte regeneration processes to remove chromate from water	34
2	Experimental setup of the batch crystallizer	35
3	Experimental setup of the continuous crystallizer	35
4	Fraction of chromate in precipitate at different QUAT to chromate ratios and at various barium to chromate ratios (○) 0.8, (◇) 0.9, (□) 1.0, (△) 1.1, (✳) 1.2	36
5	Fraction of QUAT in solution at different QUAT to chromate ratios at various residence times (○) 30 min, (□) 60 min, (△) 120 min	36
6	Fraction of QUAT in solution at different QUAT to chromate ratios at various outlet heights (○) 23 cm, (□) 73 cm	37
7	Fraction of barium chromate in solution at different QUAT to chromate ratios at various outlet heights and residence times (○) 23 cm/30 min , (□) 23 cm/60 min, (△) 23 cm/120 min, (●) 73 cm/30 min, (■) 73 cm/60 min, (▲) 73 cm/120 min	37

FIGURE **PAGE**

8 Fraction of QUAT in solution at different QUAT to chromate ratios at various feed flow rates. (○) 4 mL/min, (□) 8 mL/min, (△) 12 mL/min, (◇) 16 mL/min. 38

9 Fraction of barium chromate solid in solution at different QUAT to chromate ratios and at various feed flow rates (○) 4 mL/min, (□) 8 mL/min, (△) 12 mL/min, (◇) 16 mL/min. 38

Chapter IV

1 Rate of barium chromate sedimentation in the absence of QUAT at various temperatures. (□) 10°C, (○) 25°C, (△) 50°C. 64

2 Rate of barium chromate sedimentation in the presence of 0.1 M QUAT at various temperatures. (□) 10°C, (○) 25°C, (△) 50°C. 64

3 Rate of barium chromate sedimentation at 50°C at various QUAT concentrations. (□) 0 M, (○) 0.1 M, (△) 0.2 M, (◇) 0.3 M, (✳) 0.4 M. 65

4 Rate of barium chromate sedimentation in the absence of QUAT at 50°C at various [barium] to [chromate] ratios. (□) 0.5, (○) 1.0, (△) 2.0, (◇) 5.0, (✳) 10.0. 65

5 Rate of barium chromate sedimentation in the presence of 0.2 M QUAT at 50°C at various [barium] to [chromate] ratios. (□) 0.5, (○) 1.0, (△) 2.0, (◇) 5.0, (✳) 10.0 66

6 Rate of barium chromate sedimentation in the absence of QUAT at 50°C at various NaCl concentrations. (□) 0 M, (○) 0.01 M, (△) 0.05 M, (✳) 0.10 M NaCl 66

7 Rate of barium chromate sedimentation in the presence of 0.2 M QUAT at 50°C at various NaCl concentrations. (□) 0 M, (○) 0.01 M, (△) 0.05 M, (✳) 0.10 M NaCl. 67

8 Effect of [barium] to [chromate] ratio on zeta potential of barium chromate particles. 67

FIGURE **PAGE**

9 Barium chromate particle size distribution at 50°C at a low QUAT concentration range. (●) 0 mM, (◇) 1 mM, (□) 5mM, (△) 10 mM, (○) 50 mM, (✳) 100 mM. 68

10 Barium chromate particle size distribution at 50°C at a high QUAT concentration range. (✳) 0 M, (◇) 0.1 M, (□) 0.2 M, (△) 0.3 M, (○) 0.4 M 68

11 Barium chromate particle size distribution in the absence of QUAT at various temperatures. (○) 10°C, (●) 50°C. 69

12 Barium chromate particle size distribution in the presence of 0.1 M QUAT at various temperatures. (□) 10°C, (○) 25°C, (△) 50°C. 69

13 Barium chromate particle size distribution in the absence of QUAT at 50°C at various [barium] to [chromate] ratios. (○) 0.5, (△) 1.0, (◇) 2.0, (✳) 5.0, (□) 10.0. 70

14 Barium chromate particle size distribution in the presence of 0.2 M QUAT at 50°C at various [barium] to [chromate] ratios. (◇) 0.5, (□) 2.0, (△) 5.0, (○) 10.0. 70

15 Barium chromate particle size distribution in the absence of QUAT at 50°C at various NaCl concentrations. (✳) 0 M, (◇) 0.01 M, (□) 0.05 M, (△) 0.10 M NaCl 71

16 Barium chromate particle size distribution in the presence of 0.2 M QUAT at 50°C at various NaCl concentrations. (✳) 0 M, (□) 0.01 M, (△) 0.05 M, (○) 0.10 M NaCl. 71

17 Adsorption isotherm of QUAT on barium chromate in water and in 0.1 M NaCl at various [barium] to [chromate] ratios. (□) 0.5 in water, (△) 1.0 in water, (✳) 1.5 in water, (○) 1.0 in 0.1 M NaCl. 72

18 Effect of QUAT concentration on barium chromate sedimentation, barium chromate particle size, polymer adsorption, and relative viscosity of polymer solution. (✳) sedimentation rate (cm/min), (△) average particle diameter (μm), (○) QUAT adsorption

FIGURE **PAGE**

($mg(gBaCrO_4)^{-1}$), (□) relative viscosity. 72

19 SEM views of barium chromate crystals in the absence of QUAT. Magnification (A) 2000X, (B) 10000X, (C) 30000X. 73

20 SEM views of barium chromate crystals in the presence of 0.2 M QUAT. Magnification (A) 2000X, (B) 10000X, (C) 30000X. 74