POLYELECTROLYTE-ENHANCED ULTRAFILTRATION (PEUF) OF CHROMATE–SULFATE MIXTURE

Mr. Ekkarin Siripattananont

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
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 974-14-2281-8

I28376419

Thesis Title :	Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration (PEUF) of Chromate– Sulfate Mixture
By :	Mr. Ekkarin Siripattananont
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 requirement for the Degree of Master of Science.

K. Bunyakiat

..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

John Scamehorn

(Prof. John F. Scamehorn)

Chintana Saiwan

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

Kenneth J. Haller

(Assoc. Prof. Kenneth Haller)

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

บทคัดย่อ

เอกรินทร์ ศิริพัฒนานนท์: พอลิอิเล็กโตรไลท์เพิ่มการกรองแบบอัลทราฟิลเทรชั่น (พี อี ยู เอฟ) เพื่อกำจัดอิออนของสารผสมโครเมตและซัลเฟต (Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration of Chromate–Sulfate Mixture) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. จินตนา สายวรรณ์ และ ศ. จอห์น เอฟ สเคมีฮอร์น (Prof. John F. Scamehorn), 84 หน้า ISBN 974-14-2281-8

น้ำเสียที่ประกอบด้วยอิออนของโครเมตสามารถบำบัดโดย พอลิอิเล็กโตรไลท์เพิ่มการกรองแบบอัลทราฟิลเทรชั่น (พี อี ยู เอฟ) ซึ่งเป็นกระบวนการแยกแบบใช้เยื่อกรองในการประยุกต์ใช้งานหลายแบบรวมทั้ง การกำจัดอิออนของโครเมต และซัลเฟต ในกระบวนการนี้ได้เติมพอลิเมอร์ที่ละลายน้ำได้ หรือพอลิอิเล็กโตรไลท์ประจุบวก, พอลิไดอัลลิวไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ หรือควอเทอนารี แอมโมเนียมคลอไรด์ (ควอท) ลงในสารละลายน้ำเพื่อทำการจับอิออนของโครเมตและซัลเฟต โดยเยื่อกรองแบบอัลทราฟิลเทรชั่นทำการกรองน้ำด้วยช่องผ่านที่มีขนาดเล็กเพียงพอที่จะกักกันพอลิเมอร์ที่จับอิออนประจุลบไว้ได้ ในการศึกษานี้ ทำการวิเคราะห์ค่าการกักกันของโครเมตและอัตราการไหลสัมพัทธ์ต่อเวลาพร้อมกัน โดยการใช้สารผสมที่ประกอบด้วยอิออนของโครเมตและซัลเฟตที่อัตราส่วนความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโตรไลท์ ต่อ โครเมต ต่อ ซัลเฟต ต่างๆ ผลการศึกษาพบว่า ค่าการกักกันของโครเมตเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโตรไลท์ ต่อ อิออนประจุลบทั้งหมดเพิ่มขึ้น อัตราการไหลสัมพัทธ์มีค่าลดลงทีละน้อยเมื่อความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโตรไลท์ในรีเทนเทตเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสะสมของพอลิอิเล็กโตรไลท์บนผิวหน้าของเยื่อกรอง การศึกษาการนำพอลิอิเล็กโตรไลท์กลับมาใช้ใหม่เพื่อความประหยัดทางเศรษฐกิจที่อัตราส่วนความเข้มข้นต่างๆ ของ แบเรียม ต่อ โครเมต ต่อ ซัลเฟต โดยเติมแบเรียมคลอไรด์เพื่อตกตะกอนอิออนของโครเมตและซัลเฟต ในรูปของแบเรียมโครเมต และแบเรียมซัลเฟต พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นอิออนของแบเรียม และลดความเข้มข้นอิออนของโครเมต และ/หรือ ซัลเฟต ทำให้ตกตะกอนแบเรียมโครเมตได้มากขึ้น

ABSTRACT

4471009063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Ekkarin Siripattananont: Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration (PEUF) of Chromate–Sulfate Mixture.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Prof. John F. Scamehorn, 84 pp. ISBN 974-14-2281-8
Keywords: Ultrafiltration/ Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration/ Equilibrium Precipitation/ Chromate/ Sulfate

Wastewater containing carcinogenic chromate anions can be treated by polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF), a membrane separation process used in many applications including chromate and sulfate removal. In this process, water-soluble polymer or cationic polyelectrolyte, poly(diallyldimethyl ammonium chloride) or quarternary ammonium chloride (QUAT), is added to the aqueous stream to bind with chromate and sulfate anions. The treated water is then passed through an ultrafiltration membrane having pore sizes small enough to reject the polymer with the bound target anions. In this work, chromate rejection and relative flux were simultaneously investigated using mixtures containing chromate and sulfate ions at various specific concentration ratios of [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate]. It was found that chromate rejection increased with increasing concentration ratio of QUAT to total anions. Relative flux gradually decreased with increasing QUAT concentration in retentate due to the accumulation of QUAT on the membrane surface. The recovery of QUAT was also studied for economical feasibility at various concentration ratios of [Barium]:[Chromate]:[Sulfate]. Barium chloride was added to precipitate both chromate and sulfate as barium chromate and barium sulfate. It was found that higher concentrations of barium ions and lower concentrations of chromate and/or sulfate ions precipitated more barium chromate.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work cannot be successful without these following people.

Out of a sense of gratefulness, I would like to express my gratitude to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Thai advisor, who encouraged the author with helpful recommendations, creative discussions and patience.

I would like to sincerely thank Prof. John F. Scamehorn, U.S. advisor, who provides encouragement and useful recommendations.

I would also like to thank Assoc. Prof. Kenneth Haller and Asst. Prof. Pomthong Malakul for kind advice and for being on the thesis committee.

Unforgettable thank is forwarded to Miss Chalothorn Soponvuttikul, Ph.D. candidate, for the useful guidance and suggestion on the experiments.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

All staff members of the Petroleum and Petrochemical College were always helpful to the author.

Additionally, all of my friends have been enjoyable, cheerful and helpful.

Finally, I would like to express my whole-hearted gratitude to my parents for their forever love, encouragement, and measureless support.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Ultrafiltration	3
	2.2 Polyelectrolytes	5
	2.3 Gel Polarization	7
	2.4 Chromium	8
	2.5 Sulfate	9
	2.6 Chromate and Sulfate Removal by PEUF	9
III	**EXPERIMENTAL**	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Purification	12
	3.3 Analysis Methods	13
	3.3.1 Determination of Chromate Ion	13
	3.3.2 Determination of Total Organic Carbon	13

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	16
	4.1 Rejection of Chromate Anion	16
	4.2 Effect of Concentration Polarization on relative flux	17
	4.3 Equilibrium Precipitation	35
	4.3.1 Effect of barium(II) ion on equilibrium precipitation	35
	4.3.2 Effect of chromate on equilibrium precipitation	35
	4.3.2 Effect of sulfate on equilibrium precipitation	35
V	**CONCLUSIONS**	40
	REFFERENCES	41
	APPENDICES	43
	Appendix A Experimental data for PEUF studies	43
	Appendix B Experimental data for Equilibrium Precipitation Studies	82
CURRICULUM VITAE		84

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Characteristics of common membrane separaition process	4
2.2	Selected classes of polyelectrolytes	7
2.3	Structures of ionic sites of polyelectrolytes	7
A1	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 5:1:1	43
A2	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 10:1:1	46
A3	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:1	49
A4	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:2:1	52
A5	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:4:1	55
A6	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:6:1	58
A7	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:8:1	61
A8	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:10:1	64
A9	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:2	67
A10	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:4	70
A11	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:6	73
A12	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:8	76

TABLE **PAGE**

A13	Experimental data of chromate rejection studies [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:10	79
B1	Equilibrium precipitation studies of initial Ba^{2+} concentration at a [Chromate]:[Sulfate] of 1	82
B2	Equilibrium precipitation studies of initial chromate concentration at a [Barium]:[Sulfate] of 2	83
B3	Equilibrium precipitation studies of initial sulfate concentration at a [Barium]:[Chromate] of 2	83

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Chemical structure of (a) sodium polystyrene sulfonate and (b) poly(diallyldimethylammonium chloride).	7
4.1	Chromate rejection as a function of QUAT concentration in retentate.	19
4.2	Effect of initial [Chromate] at a [QUAT]/[Sulfate] of 20.	20
4.3	Effect of initial [Sulfate] at a [QUAT]/[Chromate] of 20.	21
4.4	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 5:1:1.	22
4.5	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 10:1:1.	23
4.6	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:1.	24
4.7	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:2:1.	25
4.8	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:4:1.	26
4.9	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:6:1.	27
4.10	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:8:1.	28
4.11	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:10:1.	29
4.12	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:2.	30
4.13	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:4.	31
4.14	Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:6.	32

FIGURE **PAGE**

4.15 Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:8. 33

4.16 Relative flux as a function of QUAT concentration in retentate at ratio [QUAT]:[Chromate]:[Sulfate] = 20:1:10. 34

4.17 Effect of initial barium (II) ion as a function of fraction of chromate precipitated at [Chromate]:[Sulfate] = 1. 37

4.18 Effect of initial chromate as a function of fraction of chromate precipitated at [Barium]:[Sulfate] = 2. 38

4.19 Effect of initial sulfate as a function of fraction of chromate precipitated at [Barium]:[Chromate] of 2. 39