

การกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสียจากการปรับสภาพผิวเหล็กกล้าไร้สนิม
ด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส

นางสาวอัญชลี สุวรรณอำมรงค์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM STAINLESS STEEL SURFACE TREATMENT
WASTEWATER BY ELECTRODIALYSIS PROCESS

Miss Anchalee Suwantammarong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Science

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

501182

อัญชลี สุวรรณธำมรงค์ : การกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสียจากการปรับสภาพผิวเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส. (REMOVAL OF HEAVY METALS FROM STAINLESS STEEL SURFACE TREATMENT WASTEWATER BY ELECTRODIALYSIS PROCESS) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.ปกรณ วรานุศุภากุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม: อ.ดร.ภัสสรพล งามอุโฆษ, 86 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนเหล็กจากน้ำเสียจากการปรับสภาพผิวเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส โดยการศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า ความเข้มข้นของกรดเริ่มต้นในน้ำเสีย และอิทธิพลของโลหะหนักอื่นๆ ในน้ำเสียต่อการกำจัดไอออนเหล็ก โดยการศึกษาแบบกะพบว่า ที่ความต่างศักย์สูงจะส่งผลให้ระยะเวลาในการกำจัดไอออนโลหะเร็วขึ้น ในการศึกษาที่ความต่างศักย์ต่างๆ อัตราการไหลของน้ำเสียอาจมีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านเมมเบรน โดยอัตราการไหลของน้ำเสียที่เร็ว ไอออนสามารถถูกเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนเร็วกว่าอัตราการไหลของน้ำเสียที่ช้า ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 5 โวลต์ สามารถกำจัดไอออนเหล็กได้ประมาณ 98% ภายในเวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของกรดเริ่มต้นในน้ำเสียก็มีผลต่อระยะเวลาในการกำจัด โดยที่ความเข้มข้นของกรดที่สูงจะทำให้ระยะเวลาที่ใช้ในการกำจัดไอออนเหล็กเพิ่ม และผลของโลหะหนักอื่นๆ ในน้ำเสีย ไม่ค่อยมีผลต่อการกำจัดไอออนเหล็ก เนื่องจากเติมปริมาณเล็กน้อย นิกเกิล และโครเมียม ที่มีอยู่ในน้ำเสียสามารถถูกกำจัดด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ ประสิทธิภาพกระแสที่ใช้ในการกำจัดไอออนเหล็กลดลง และพลังงานที่ใช้ในการกำจัดไอออนเหล็กเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนของไอออนเพิ่มขึ้น ประการสุดท้ายศึกษา การกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ เหล็ก นิกเกิล และโครเมียมในน้ำเสียจริงแบบกะ พบว่า ค่าความเข้มข้นของเหล็ก นิกเกิล และโครเมียมในน้ำเสียที่ผ่านกระบวนการอิเล็กโทรไดอะไลซิส คือ 4.33, 0.03 และ 0.09 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรมที่กำหนดโดยกรมส่งเสริมคุณภาพสิ่งแวดล้อม แต่ค่าที่เขตกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงไม่ควรปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมแต่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ซึ่งจะช่วยลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการปรับสภาพผิวเหล็กกล้าไร้สนิม และลดค่าใช้จ่ายด้านสารเคมี

สหสาขาวิชา...วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม...ลายมือชื่อนิสิต..... อัญชลี สุวรรณธำมรงค์.....
 ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4889172920 : MAJOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEY WORD: ELECTRODIALYSIS / ION EXCHANGE MEMBRANE / STAINLESS STEEL / HEAVY METALS

ANCHALEE SUWANTAMMARONG: REMOVAL OF HEAVY METALS FROM STAINLESS STEEL SURFACE TREATMENT WASTEWATER BY ELECTRODIALYSIS PROCESS. THESIS ADVISOR: ASST.PROF. PAKORN VARANUSUPAKUL, Ph.D., THESIS COADVISOR: PASSAPOL NGAMUKOT, Ph.D., 86 pp.

In this research, the removal of iron ions from stainless steel surface treatment wastewater using electro dialysis process in batch mode operation was studied. In batch mode operation, several operational conditions such as electric potential, initial acid concentration and other elements in the wastewater were also investigated. The results found that high electric potential the period of the removal of metals ions were increased. As various applied electric potentials were studied, the flow rate might have influenced the transportation of ions. The ions could be faster transported through the membrane at faster flow rate than at slower flow rate. At the electric potential of 5.0 V, about 98% of the Fe^{2+} could be removed within 2 hours. The initial acid concentration had affected with the removal iron ion. At the high initial acid concentration, the period of the removal of iron ion was increased. The presence of other heavy metals ions in the wastewater was not much affected the removal of iron ion due to it was present in very little amount. Furthermore, the current efficiency was decreased and the specific power consumption (SPC) was increased in the removal of Fe^{2+} when the amount of ions was increased. Finally, the removal of Fe^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} in real wastewater in batch mode was studied. The concentrations of Fe^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} after treated by the electro dialysis process were 4.33, 0.03 and 0.09 mg L⁻¹ respectively which were lower than those allowed by the industrial effluent standard regulated by the Department of Environmental Quality Promotion. However, the pH value was lower than the allowed by the industrial effluent standard. Thus, it could not be released to the environment but reused or recycled as a makeup feed in the metal surface treatment process and the production cost could be reduced.

Field of study.....Environmental Science.....Student's signature.....*Anchalee Suwamtammarong*
 Academic year.....2007.....Advisor's signature.....*Pakorn Varanusupakul*
 Co-advisor's signature.....*Passapol Ngamukot*

ACKNOWLEDGEMENTS

The success of the research can be attributed to the extensive support and assistance from my advisor, Assistant Professor Dr. Pakorn Varanusupakul and my co-advisor, Dr. Passapol Ngamukot, for suggestions, assistance and encouragement. I would like to extend my appreciation to Associate Professor Dr. Somchai Pengprecha, Associate Professor Dr. Kejvalee Pruksathorn, and Dr. Wit Soontaranun for their valuable suggestions as my thesis committees.

This work cannot be completed without kindness and helps of many people. I would like to thank Stainless Steel Home Equipment Manufacturing Co., Ltd for the wastewater sample. Next, I would like to thank people in the Environmental Analysis Research Unit for their friendship and the good supports. My thank is also extended to Thesis Support Fund by the Graduate School, Chulalongkorn University.

Finally, I am grateful to my family for their support, entirely care, encouragement and love.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATION.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTON.....	1
1.1 Statement of the problems.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scopes of this research.....	3
1.4 Benefits of this research.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Surface treatment process.....	4
2.1.1 Pre-cleaning process.....	4
2.1.2 Removal of rust process.....	4
2.1.2.1 Stainless steel.....	4
2.2 Toxicity of heavy metals.....	8
2.2.1 Chromium (Cr).....	8
2.2.2 Iron (Fe).....	9
2.2.3 Nickel (Ni).....	9
2.3 Wastewater treatment process.....	10
2.3.1 Chemical precipitation.....	10
2.3.2 Ion exchange.....	11

	page
2.3.3 Membrane separation processes.....	12
2.3.1 Filtration processes.....	13
2.3.2 Dialysis.....	15
2.3.3 Electrodialysis process.....	15
2.4 Electrodialysis process.....	16
2.4.1 Principle of electrodialysis (ED).....	16
2.4.2 Ion exchange membranes.....	17
2.4.3 Types of electrodialysis process.....	18
2.4.4 Evaluation of electrodialysis process.....	20
2.4.4.1 Current density (i).....	20
2.4.4.2 Current efficiency (η).....	21
2.4.4.3 Specific power consumption (SPC).....	22
2.5 Literature Reviews.....	22
CHAPTER III EXPERIMENTAL SECTIONS.....	26
3.1 Instruments and apparatus.....	26
3.1.1 Electrodialysis system.....	26
3.1.2 Flame atomic absorption spectrometer.....	28
3.1.3 UV-Vis spectrophotometer.....	28
3.1.4 Glassware and apparatuses.....	29
3.2 Chemicals and Reagents.....	30
3.3 Preparation of solutions.....	31
3.4 Analytical methods.....	33
3.4.1 Acid concentration.....	33
3.4.2 Heavy metals.....	34
3.4.3 Sulfate.....	34

	page
3.5 The removal of heavy metals ions by the electro dialysis process.....	35
3.5.1 Batch mode operation.....	35
3.5.1 Effect of electric potential on the removal of iron ions.....	36
3.5.2 Effect of initial acid concentration on the removal of iron ions.....	36
3.5.3 Effect of other elements on the removal of iron ions.....	37
3.5.2 Evaluation of experimental data.....	37
3.6 Electro dialysis process for removal of metal ions from the real sulfuric wastewater sample.....	39
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	40
4.1 Analysis of components in real sulfuric wastewater sample.....	40
4.2 The removal of heavy metal ions by the electro dialysis process.....	41
4.2.1 Preliminary study.....	41
4.2.2 Effect of electric potential on the removal of iron ion by the ED process	43
4.2.3 Effect of initial acid concentration on the removal of iron ion by the ED process.....	50
4.2.4 Effect of other elements on the removal of iron ion by the ED process...	53
4.3 Electro dialysis process of the real wastewater sample.....	59
 CHAPTER V CONCLUSION.....	64
 REFERENCES.....	66
 APPENDICES.....	71
 VITA.....	86

LIST OF TABLES

Table		page
2-1	The membrane filtration processes characteristics.....	13
3-1	Description of the electrode end plates.....	27
3-2	Characteristics and specifications of the membrane stack.....	27
3-3	The operation conditions for FAAS.....	28
3-4	The chemicals and reagents used for this thesis.....	30
4-1	Parameters of the several compositions in the wastewater sample.....	40
4-2	Concentration in the wastewater sample before treatment and after treatment by electro dialysis process.....	63
A-1	The industrial effluent standards.....	72
A-2	Parameters of the several compositions in the real sulfuric wastewater sample.....	78
A-3	Effect of electric potential at 2.5 V on the removal (%) of the synthetic sulfuric wastewater sample with time.....	79
A-4	Effect of electric potential at 5.0 V on the removal (%) of the synthetic sulfuric wastewater sample with time.....	80
A-5	Effect of electric potential at 7.5 V on the removal (%) of the synthetic sulfuric wastewater sample with time.....	81
A-6	Effect of initial acid concentration at 0.04 N on the removal (%) of the synthetic sulfuric wastewater sample with time.....	82
A-7	Effect of initial acid concentration at 0.10 N on the removal (%) of the synthetic sulfuric wastewater sample with time.....	83
A-8	Effect of other elements on the removal (%) of the synthetic sulfuric wastewater sample with time.....	84
A-9	The removal (%) of heavy metal ions in the real sulfuric wastewater sample with time.....	85

LIST OF FIGURES

Figure		page
2-1	A diagram of the removal of rust process for stainless steel.....	6
2-2	A diagram of the surface treatment process from the Stainless steel Home Equipment Manufacturing Co., Ltd.....	7
2-3	The principal types of membranes.....	13
2-4	The membrane filtration processes characteristics.....	14
2-5	A diagram of the principle of the electro dialysis process.....	16
2-6	The characteristics of AEM and CEM.....	18
2-7	Diagrams of the batch mode operation and the continuous mode operation.....	19
3-1	A diagram of the components of Electro dialysis Cell Unit (PCCell ED 64-4).....	26
3-2	A diagram of the batch mode electro dialysis process.....	36
4-1	A diagram of the initial set up of batch mode electro dialysis process...	41
4-2	The migration of ionic species in the initial setup of the electro dialysis cell unit.....	42
4-3	The migration of ionic species in the electro dialysis cell unit (after cation ion exchange membrane and spacer nearby the cathode was taken off).....	43
4-4	Effect of electric potential on the removal (%) of iron ions with time.....	44
4-5	The current density (i) with time at various applied electric potentials...	45
4-6	The current efficiency for removal of iron ion with time at various applied electric potentials.....	46
4-7	The current efficiency for removal of iron ion with the removal of iron ion at various applied electric potentials.....	46
4-8	The specific power consumption (SPC) with time at various applied electric potentials.....	48

Figure		page
4-9	The pH of acid with time at various applied electric potentials.....	49
4-10	The concentration of sulfate with time at various applied electric potentials.....	49
4-11	Effect of initial acid concentration on the removal (%) of iron ion with time.....	50
4-12	The current density (i) with time at different initial acid concentrations..	51
4-13	The specific power consumption (SPC) with time at different initial acid concentrations.....	52
4-14	The conductivity of solution with time at different initial acid concentrations.....	52
4-15	The current efficiency for removal of iron ion with time at different Initial acid concentration.....	53
4-16	Effect of other elements on the removal (%) of iron ion with time.....	54
4-17	The current density (i) with time for synthetic waste solution with Ni and Cr added and without Ni and Cr added.....	55
4-18	The conductivity of solution with time for synthetic waste solution with Ni and Cr added and without Ni and Cr added.....	56
4-19	The current efficiency for removal of iron ion with time for synthetic waste solution with Ni and Cr added and without Ni and Cr added.....	56
4-20	The specific power consumption (SPC) with time for synthetic waste solution with Ni and Cr added and without Ni and Cr added.....	57
4-21	Removal (%) of heavy metal ions with time.....	58
4-22	Comparison of the real wastewater sample with the synthetic sulfuric wastewater sample on the removal (%) of iron ion with time.....	59
4-23	The current density (i) with time for the synthetic sulfuric wastewater sample and the real sulfuric wastewater sample.....	60
4-24	The conductivity of solution with time for the synthetic sulfuric Wastewater sample and the real sulfuric wastewater sample.....	61

Figure		page
4-25	The current efficiency for removal of iron ion with time for the synthetic sulfuric wastewater sample and the real sulfuric wastewater sample.....	61
4-26	The specific power consumption (SPC) with time for the synthetic sulfuric wastewater sample and the real sulfuric wastewater sample...	62

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

ED	Electrodialysis
IEM	Ion exchange membrane
CEM or K	Cation exchange membrane
AEM or A	Anion exchange membrane
MF	Microfiltration
UF	Ultrafiltration
NF	Nanofiltration
RO	Reverse osmosis
DD	Diffusion dialysis
R_r	removal rate (%)
C_0	initial concentration of diluate tank solution
C	concentration of diluate tank solution during time interval
I	current
A_m	active membrane area
i	current density
M^+	Cation
A^-	Anion
V	Voltage
η	current efficiency
z	charge of the ion
F	Faraday constant
Q	Flow rate in diluate tank ($L s^{-1}$)
N	number of cell pairs
SPC	Specific power consumption
E	Applied stack potential
VD	diluate stream volume

L hr^{-1}	Liter per hour
kW h m^{-3}	kilowatt - hour per cubic meter
m^3	cubic meter