

วิทยุญา คุณแก้ว : การตกตะกอนอาร์ซีเนตจากสารละลายเชิงซ้อนพอลิอิเล็กโทรไลต์-อาร์ซีเนต (ARSENATE PRECIPITATION FROM POLYELECTROLYTE-ARSENATE COMPLEX SOLUTIONS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.เค็นเนท เจ. แสลดอร์, 117 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการตกตะกอนของสารอาร์ซีเนตจากสารละลายเชิงซ้อนพอลิอิเล็กโทรไลต์-อาร์ซีเนตซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการนำพอลิอิเล็กโทรไลต์หรือควอท (QUAT) กลับจากกระแสของน้ำเสียจากกระบวนการฟิอียูเอฟ (PEUF) งานนี้เริ่มต้นจากการตกตะกอนของสารแบเรียม-อาร์ซีเนต พบว่าเฟสเดี่ยวสามแบบของสารแบเรียม-อาร์ซีเนต ประกอบด้วย แบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนตโมโนไฮเดรต ($BaHAsO_4 \cdot H_2O$) โซเดียมแบเรียมอาร์ซีเนตโนนาไฮเดรต ($NaBaAsO_4 \cdot 9H_2O$) และแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนต ($Ba_3Cl(AsO_4)_3$) และสารผสมเกิดขึ้นที่ค่าพีเอชอัตราส่วนโมลของแบเรียมต่ออาร์ซีเนตและความเข้มข้นของไอออนรวมที่ต่างกัน ผลจากการที่มีไอออนรวม และมีค่าพีเอชและอัตราส่วนโมลของแบเรียมต่ออาร์ซีเนตที่เหมาะสมในระบบส่งผลให้มีการเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบที่มีไอออนรวมเหล่านั้นเป็นองค์ประกอบและยับยั้งการเกิดของสารแบเรียมอาร์ซีเนต ($Ba_3(AsO_4)_2$) โดยสารกึ่งเสถียรของโซเดียมแบเรียมอาร์ซีเนตโนนาไฮเดรตและแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนตมักที่จะเกิดแทนที่สถานะเหล่านั้น เมื่อควอทรวมอยู่ในระบบการตกตะกอนส่งผลต่อรูปผลึกและขนาดของแบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนตโมโนไฮเดรตและแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนตในทางที่ยาวขึ้น การศึกษาการสลายของแบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนตโมโนไฮเดรต โซเดียมแบเรียมอาร์ซีเนตโนนาไฮเดรต และแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนตพบค่าคงที่ของการละลาย ($-\log K_{sp}$) ของแบเรียมไฮโดรเจนอาร์ซีเนตโมโนไฮเดรตเท่ากับ 5.60(5) ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่นที่ได้รายงานไว้ และเท่ากับ 10.77(30) และ 35.30(37) สำหรับโซเดียมแบเรียมอาร์ซีเนตโนนาไฮเดรตและแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนตตามลำดับ ทั้งสองค่าเป็นค่าใหม่ที่รายงานสำหรับสารกึ่งเสถียรทั้งสอง การละลายแบบไม่เป็นไปตามอัตราส่วนโมลเริ่มต้น (Incongruent dissolution) ได้เกิดขึ้นในระบบของโซเดียมแบเรียมอาร์ซีเนตโนนาไฮเดรตและแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนตซึ่งเกิดจากการเกิดของสารแบเรียมอาร์ซีเนตในระบบ การเกิดดังกล่าวยืนยันได้ด้วยค่าครุชนิคมอิมิตัวที่คำนวณได้ ข้อสังเกตนี้ชี้ว่าการตกตะกอนของสารแบเรียมอาร์ซีเนตสามารถที่จะเกิดได้แต่เนื่องจากมีโซเดียมและคลอไรด์ในระบบ สมดุลจึงผลักดันให้เกิดโซเดียมแบเรียมอาร์ซีเนตโนนาไฮเดรตและแบเรียมคลอไรด์อาร์ซีเนตแทน จากการศึกษาการตกตะกอนและการละลายของสารพบว่า การตกตะกอนของสารแบเรียมอาร์ซีเนตไม่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนอาร์ซีเนตจากกระแสของน้ำเสียจากกระบวนการฟิอียูเอฟ

การขจัดอาร์ซีเนตประสบความสำเร็จโดยการตกตะกอนร่วมกับสารแคลเซียมฟอสเฟตไฮดรอกซีอะพาไทท์ซึ่งมีค่าการละลายที่ต่ำ พบว่าประสิทธิภาพในการขจัดอาร์ซีเนตสูงถึงร้อยละ 99 จากสารละลายอาร์ซีนิกเข้มข้น 25 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ทั้งในระบบที่มีและไม่มีควอทอยู่ ประสิทธิภาพในการขจัดอาร์ซีนิกสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนโมลของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสและอาร์ซีนิก (Ca/(P+As)) และฟอสฟอรัสต่ออาร์ซีนิก (P/As) เพิ่มขึ้น โดยพบประสิทธิภาพสูงสุดที่อัตราส่วนโมลของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสและอาร์ซีนิกเท่ากับ 3 และฟอสฟอรัสต่ออาร์ซีนิกเท่ากับ 5 ค่าพีเอชของสารละลายเริ่มต้นไม่ส่งผลต่อการขจัดอาร์ซีนิกดังกล่าวอย่างมีนัยสำคัญ การตกผลึกแบบต่อเนื่องของกระบวนการดังกล่าวได้ถูกทำขึ้นเพื่อเชื่อมต่อกับระบบฟิอูเอฟเพื่อจุดประสงค์ในการนำกลับของพอลิอิเล็กโทรไลต์ พบว่าสารประกอบที่เกิดขึ้นเหมือนกับสารประกอบที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนแบบไม่ต่อเนื่องซึ่งรายงานไปก่อนหน้านี้ โดยสามารถยืนยันได้จากเทคนิค XRD และ TEM/EDX ซึ่งพบอาร์ซีนิกเป็นองค์ประกอบของสารดังกล่าว ทำให้คาดได้ว่าจะได้รับการขจัดอาร์ซีนิกในประสิทธิภาพที่สูงเช่นกัน จากวิธีการที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ อาร์ซีนิกสามารถที่จะถูกขจัดจากสารละลายเชิงซ้อนพอลิอิเล็กโทรไลต์-อาร์ซีเนต ทำให้ควอทเป็นอิสระและสามารถที่จะนำกลับไปใช้ซ้ำได้

WINYA DUNGKAEW : ARSENATE PRECIPITATION FROM
POLYELECTROLYTE-ARSENATE COMPLEX SOLUTIONS.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. KENNETH J. HALLER, Ph.D.

117 PP.

ARSENIC REMOVAL/BARIUM-ARSENATE PRECIPITATION/INCONGRUENT
DISSOLUTION/CALCIUM-ARSENATE-PHOSPHATE APATITE/PEUF

This research studied arsenate precipitation from aqueous solutions of polyelectrolyte-arsenate complex as a part of QUAT polyelectrolyte recovery from PEUF process retentate stream. Barium-arsenate is the first precipitation system studied in this work. Three single phases of $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBaAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ and their mixtures were formed as the dominant solid phases in different regions of pH, Ba/As molar ratio, and common/diverse ion concentration. The availability of sodium and chloride ions at suitable pH and Ba/As molar ratio in the system induces formation of $\text{NaBaAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ thereby inhibiting formation of $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ in such conditions. When QUAT is present during the precipitation, the $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ crystals were observed to change morphology by elongating and to increase the size of the crystals formed. Dissolution studies of $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBaAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ give $-\log K_{\text{SP}}$ values of 5.60(5) for $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comparable to the previous literature, while for $\text{NaBaAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ the previously unreported values are 10.8(3), and 35.3(4), respectively. Incongruent dissolution observed in $\text{NaBaAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ dissolution systems is demonstrated to be due to the formation of

$Ba_3(AsO_4)_2$ phase which is confirmed by saturation index calculation. Thus, while $Ba_3(AsO_4)_2$ may be the preferred phase in the absence of other ions at high pH, the presence of sodium and chloride ions in the system can shift the equilibrium to prefer $NaBaAsO_4 \cdot 9H_2O$ and/or $Ba_5Cl(AsO_4)_3$ to precipitate. Based on the precipitation and dissolution study results, barium-arsenate precipitation is not suitable for arsenate precipitation from PEUF retentate stream.

Arsenate can be successfully removed by coprecipitation with low solubility calcium phosphate hydroxyapatite. Up to 99% arsenic removal was achieved from 25 ppm initial As concentration in both the absence and presence of QUAT in the system. Higher Ca/(P+As) and P/As mole ratios gave higher arsenic removal efficiencies with the highest arsenic removal efficiency obtained at Ca/(P+As) = 3 and P/As mole ratio = 5. The pH of the initial anionic solution has no significant effect on arsenic removal by this process. Semi-batch crystallization produces similar products to the batch precipitation experiment as demonstrated by XRD characterization, and further confirmed by TEM/EDX examination which confirms an arsenic constituent in the precipitation product. This work provides a basis for removing arsenic from QUAT-arsenate complex solution, freeing the QUAT for reuse.

School of Chemistry

Academic Year 2010

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____