การสกัดแยกเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

นางสาวธนพร วรรณโชติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

THE EXTRACTION OF PRASEODYMIUM VIA HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE

Miss Thanaporn Wannachod

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสกัดแยกเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง
โดย	นางสาวธนพร วรรณโชติ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. อุรา ปานเจริญ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา
	ดร. สิรินาฏ เลาหะโรจนพันธ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

……………………………………….. คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

………………………………………… ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติศุภกร)

……………………………………….. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. อุรา ปานเจริญ)

…………………………………………อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา)

…………………………………………อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร. สิรินาฏ เลาหะโรจนพันธ์)

………………………………………… กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

…………………………………………กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

ธนพร วรรณโชติ : การสกัดแยกเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง (THE EXTRACTION OF PRASEODYMIUM VIA HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. อุรา ปานเจริญ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา, ดร. สิรินาฎ เลาหะโรจนพันธ์, 80 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมจากสารละลายผสมของโลหะหายากด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงในระดับปฏิบัติการ ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน (สารละลายผสมของโลหะหายาก) ชนิดของสารสกัด (Cyanex 301, Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid หรือ Cyanex 272 และ Aliquat 336) ที่ละลายในตัวทำละลายเคโรซีน ความเข้มข้นของสารสกัด ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ และเวลาในการสกัด สารละลายนำกลับที่ใช้คือกรดไฮโดรคลอริก

ผลการวิจัยพบว่า Cyanex 272 มีความเหมาะสมในการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมจากสารละลายผสมของโลหะหายากที่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนเท่ากับ 5.5 ความเข้มข้นของสารละลาย Cyanex 272 10% โดยปริมาตร ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากับ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ค่าร้อยละของการสกัดและนำกลับเท่ากับ 81 และ 69 ตามลำดับ และพบว่าเมื่อเวลาในการสกัดถึง 250 นาที ค่าร้อยละของการสกัดและนำกลับเพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 91 และ 75 ตามลำดับ

นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (D) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม เท่ากับ 4.68 และค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) เท่ากับ 6.37×10^{-2} เซนติเมตร/วินาที ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมภายในสารละลายป้อน (k_i) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมภายในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) เท่ากับ 0.013 และ 0.788 เซนติเมตร/วินาที สังเกตได้ว่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลภายในเยื่อแผ่นเหลวมีค่าสูงกว่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลภายในสารละลายป้อน แสดงว่าขั้นตอนการควบคุมอัตราการถ่ายเทมวล คือการถ่ายเทมวลผ่านชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและสารละลายเยื่อแผ่นเหลว

ภาควิชา……วิศวกรรมเคมี……ลายมือชื่อนิสิต..
สาขาวิชา… .วิศวกรรมเคมี……ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก……………………….
ปีการศึกษา …2554…………..ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม………………………..
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม………………………...

5171472721: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: PRASEODYMIUM / EXTRACTION / RARE EARTH / HFSLM

THANAPORN WANNACHOD: THE EXTRACTION OF PRASEOEYMIUM VIA HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. URA PANCHAROEN, D. Eng. Sc., THESIS CO-ADVISORS: ASST. PROF. DR. WEERAWAT PATTHAVEEKONGKA, D. Eng. and DR. SIRINART LAOHAROJANAPHAND, Ph. D 80 pp.

The separation of praseodymium from the solution of mixed rare earths via a lab-scale hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) was examined. The studied parameters were the pH of feed solution (the solution of mixed rare earths), type of the extractant or carrier (Cyanex 301, Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid or Cyanex 272 and Aliquat 336) in kerosene, concentration of the extractant and stripping solution, flow rates of feed and stripping solutions and the separation time through the hollow fiber module. Hydrochloric acid solution was used as the stripping solution

Cyanex 272 was found to be the most suitable extractant in extraction and stripping of praseodymium from the solution of mixed rare earths. Of about 81% extraction and 69% stripping were obtained at a pH of feed solution of 5.5, 10% (v/v) of Cyanex 272 in kerosene, 6 M HCl and equal volumetric flow rates of feed and stripping solutions of 100 mL/min. The maximum percentages of extraction and stripping of 91 and 75, respectively were attained at 250 min.

The distribution ratio (D) of 4.68 and the permeability (P) of 6.37×10^{-2} cm/s were obtained. The aqueous-phase mass transfer coefficient (k_i) and the organic-phase mass transfer coefficient (k_m) were 0.013 and 0.788 cm/s, respectively. Since k_m is much larger than k_i, it is indicated that the rate controlling step is the diffusion of praseodymium ions through the film layer between feed solution and liquid membrane.

Department : Chemical..Engineering	Student's Signature ....
Field of Study : Chemical..Engineering	Advisor's Signature ....
Academic Year : 2011	Co-advisor's Signature ....
	Co-advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

หลังจากที่ได้มุมานะพากเพียรกับการเรียนและทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วง ความสำเร็จนี้จะเกิดขึ้นไม่ได้หากไม่ได้รับความช่วยเหลือจากหลายท่านที่มีพระคุณ แม้ว่าแต่ละท่านจะมีภาระการงานมาก แต่ทุกท่านก็ให้ความกรุณาเสียสละเวลาอันมีค่ายิ่งเพื่อให้คำชี้แนะและสั่งสอน ข้าพเจ้าได้รับประสบการณ์ในการแก้ไขอุปสรรค และปัญหาต่างๆ ได้เห็นแบบอย่างที่ดีและเรียนรู้ถึงการมีวินัย ความขยัน และความอดทน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณทุกท่านที่มีรายนามข้างล่างเป็นอย่างสูง รวมทั้งคณาจารย์ผู้ประสิทธิ์ประสาทวิชา โดยเฉพาะรองศาสตราจารย์ ดร. อุรา ปานเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาผู้ให้โอกาสในการศึกษาต่อและเป็นผู้วางรากฐานความคิดด้านวิศวกรรมเคมีคนแรกของข้าพเจ้า

1.	รศ.ดร. อุรา ปานเจริญ	อาจารย์ที่ปรึกษา
2.	ดร. สิรินาฎ เลาหะโรจนพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
3.	ผศ.ดร. วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
4.	ศ.ดร. ไพศาล กิตติศุภกร	ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
5.	รศ.ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ	กรรมการ
6.	รศ.ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์	กรรมการ
7.	ผศ.ดร. ณัฐชนัญ ลีพิพัฒน์ไพบูลย์	
8.	คุณกัลยา ช่างเครื่อง	ผู้ช่วยเหลือในเรื่องเครื่องมือวิเคราะห์
9.	ว่าที่ร้อยโท ปัญญา พรหมอาภากร	

นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว. (TRF-MRG-WII515E052) จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ“ทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย” จากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภชจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รุ่นที่ 9 (2/2552) ศูนย์วิจัยและพัฒนาธาตุหายาก สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ และบุคลากรในหน่วยงานทุกท่านที่ได้ให้ความอนุเคราะห์แรร์เอิร์ทออกไซด์ รวมทั้งการใช้เครื่องมือต่างๆ ในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดาและมารดาที่ได้ให้กำเนิด คอยดูแล อบรม สั่งสอน ให้กำลังใจ และสนับสนุนส่งเสริมการศึกษาของข้าพเจ้ามาตลอด คุณูปการใดที่เกิดขึ้นจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ขอมอบแด่บุพการีและผู้มีพระคุณทุกท่าน

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ
กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ
สารบัญ ..... ช
สารบัญตาราง ..... ฎ
สารบัญภาพ ..... ฐ
คำอธิบาย สัญลักษณ์และคำย่อ ..... ฒ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย 1
1.2 การนำธาตุหายากไปใช้ประโยชน์ 2
1.3 งานวิจัยที่ผ่านมา 4
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 5
1.5 ขอบเขตของงานวิจัย 5
1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 5
1.7 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย 6
บทที่ 2 ทฤษฎี 7
2.1 การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว 7
2.2 เยื่อแผ่นเหลวชนิดที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง 9
2.3 ชนิดของสารสกัด 10
2.3.1 สารสกัดชนิดกรด 10
2.3.2 สารสกัดชนิดเบส 11
2.3.3 สารสกัดชนิดซอลเวท 13
2.4 ปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 13
2.4.1 สมการการสกัดไอออนของเพรซีโอดิเมียมด้วยสารสกัด TOA 13
2.4.2 สมการการสกัดไอออนของเพรซีโอดิเมียมเมื่อใช้สารสกัด Cyanex 272 .. 14
2.4.3 สมการการสกัดไอออนของเพรซีโอดิเมียมเมื่อใช้สารสกัด
Cyanex 272 และ TOA 15

หน้า

2.5 กลไกการถ่ายเทมวล 16
2.5.1 การถ่ายเทมวลแบบสวนทาง 16
2.5.2 การถ่ายเทมวลแบบไปทางเดียวกัน 17
2.6 การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ 18
2.7 ทฤษฎีการคำนวณค่าคงที่ในการถ่ายเทมวลและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ 21
2.7.1 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 21
2.7.2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย 22
2.7.3 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน 22
2.7.4 ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวล 23
2.7.5 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการแยกไอออนเพรซีโอดิเมียม ผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง 25
บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีทดลอง 29
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 29
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 30
3.3 วิธีการทดลอง 32
3.3.1 ศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 33
3.3.2 ศึกษาผลของชนิดของสารสกัด 33
3.3.3 ศึกษาการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ด้วยสารสกัด TOA และผลของความเข้มข้นของ TOA 34
3.3.4 ศึกษาผลของอัตราส่วนความเข้มข้นของสารสกัดหลักและสารสกัด TOA 34
3.3.5 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด 34
3.3.6 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ 35
3.3.7 ศึกษาอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่เหมาะสม 35
3.3.8 ศึกษาเวลาในการสกัด 36
3.4 ขั้นตอนการทำความสะอาดมอดูลเส้นใยกลวง 36

หน้า

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล 37
4.1 ผลการทดลอง 37
4.1.1 ผลของความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนต่อการตกตะกอนไอออนซีเรียม 37
4.1.2 ผลของชนิดของสารสกัด 38
4.1.3 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด TOA 39
4.1.4 ผลของความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA 39
4.1.5 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 41
4.1.6 ผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก 42
4.1.7 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ 42
4.1.8 ผลของเวลาในการสกัด 43
4.2 การประยุกต์แบบจำลองของการถ่ายเทมวลกับผลการทดลอง 44
4.2.1 การคำนวณค่าคงที่สมดุล และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 44
4.2.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 45
4.2.3 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลไอออนเพรซีโอดิเมียมของสารละลายป้อนและค่าสัมประสิทธิ์ของถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลวของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 47
4.2.4 การคำนวณความเข้มข้นไร้หน่วยในวัฏภาคสารละลายนำกลับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 47
4.2.5 การคำนวณค่าแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 50
5.1 สรุปผลการทดลอง 50
5.2 ข้อเสนอแนะ 51

หน้า

รายการอ้างอิง 52
ภาคผนวก 57
ภาคผนวก ก 57
ภาคผนวก ข 68
ภาคผนวก ค 75
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 80

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 การใช้ประโยชน์ธาตุหายากในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ 3
ตารางที่ 1.2 ราคาธาตุหายาก 3
ตารางที่ 1.3 ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัด 4
ตารางที่ 2.1 สารสกัดชนิดกรด 11
ตารางที่ 2.2 สารสกัดชนิดเบส 12
ตารางที่ 2.3 สารสกัดชนิดซอลเวท 13
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 29
ตารางที่ 3.2 ลักษณะเฉพาะของมอดูลเส้นใยกลวงที่ใช้ในการทดลอง 32
ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมที่สมดุล ที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1.0-10.0% (v/v) 45
ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม ที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1.0-10.0% (v/v) 46
ตารางที่ 5.1 ตัวแปรที่ใช้ในการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมในงานวิจัยนี้ 50
ตารางที่ ข-1 ไอออนโลหะหายากในสารละลายป้อนที่ค่าความเป็นกรด-เบส 69
ตารางที่ ข-2 ผลของชนิดของสารสกัดต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม 69
ตารางที่ ข-3 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด TOA ต่อการสกัดและการนำกลับ ไอออนเพรซีโอดิเมียม 69
ตารางที่ ข-4 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ต่อการสกัดและการนำกลับ ไอออนเพรซีโอดิเมียม 70
ตารางที่ ข-5 ผลของความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOAในเคโรซีน ต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม 70
ตารางที่ ข-6 ผลของความเข้มข้นสารละลายนำกลับ HCl ต่อการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม .. 71
ตารางที่ ข-7 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ ต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม 71
ตารางที่ ข-8 ผลของเวลาในการสกัดต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม 72
ตารางที่ ข-9 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายและค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออน เพรซีโอดิเมียมที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1.0-10.0% (v/v) ... 72

หน้า

ตารางที่ ข-10 ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียม ในสารละลายป้อนและค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของ ไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว 73
ตารางที่ ข-11 ความเข้มข้นไร้หน่วยของไอออนเพรซีโอดิเมียม ในวัฏภาคสารละลายนำกลับ 73
ตารางที่ ข-12 ค่าแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 74

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 การเคลื่อนที่ของไอออนในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวจากวัฏภาคสารละลายป้อนผ่านเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับ 8

รูปที่ 2.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง 9

รูปที่ 2.3 กลไกการถ่ายเทมวลแบบสวนทางของ Pr^{3+} โดยการใช้สารสกัด Cyanex 272 15

รูปที่ 2.4 ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบสวนทาง 17

รูปที่ 2.5 ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบไปทางเดียวกัน 18

รูปที่ 3.1 โครงสร้างสารสกัด 30

รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบกะ (Batch) การไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 31

รูปที่ 3.3 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบต่อเนื่อง (Continuous) การไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 31

รูปที่ 3.4 มอดูลเส้นใยกลวง Celgard® X-30 240 Microporous polypropylene hollow fiber 32

รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายไนเตรตที่ความเป็นกรด-เบส 1, 3.5, 4.5, 5.5 37

รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายไนเตรตที่ pH 5.5 38

รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับชนิดของสารสกัด 38

รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับความเข้มข้นของสารสกัด TOA ในช่วงความเข้มข้น 0.2-12% (v/v) 39

รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมกับความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA ที่อัตราส่วน 1) 2:2, 2) 5:2, 3) 7:2, 4) 10:2, 5) 13:2 และ 6) 15:2 % (v/v) 40

รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมกับความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น 1-15 % (v/v) 41

หน้า

รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1-0.8 โมลต่อลิตร โดยใช้ Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) 42
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับโดยใช้ Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) และสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.6 M 43
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับเวลาในการสกัดโดยใช้ Cyanex 272 ความเข้มข้น 10% (v/v) และสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.6 M 44
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นและสุดท้ายของสารสกัด Cyanex 272 ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมเมื่อเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวง 1.0-10.0% (v/v) 45
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \cdot \ln(C_f/C_{f,0})$ ของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนกับเวลาเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวง 1.0-10.0% (v/v) (pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 5.5) 46
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/P กับ $1/[HR]^3/[H^+]^3$ เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลเส้นใยกลวง ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 ความเข้มข้นของ Cyanex 272 10 % (v/v) ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก 0.6 M. 47
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นไร้หน่วยในวัฏภาคสารละลายนำกลับกับเวลาในการสกัดแยกไอออนเพรซีโอดิเมียม 48
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมเทียบกับเวลา 49

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

สัญลักษณ์	ความหมาย
A	พื้นที่การถ่ายเทมวล
C_f	ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลา t
$C_{f,0}$	ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลาเริ่มต้น
C_{feed}	ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนขาเข้า
C_{raf}	ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนขาออก
D	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย
D_e	Effective diffusivity ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว
D^*	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
E_s	ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายนำกลับในเทอมไร้หน่วย
% E	ร้อยละการสกัด
$[H^+]$	ความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเนียม
$J_{extract}$	ฟลักซ์ของการสกัด
$J_{recovery}$	ฟลักซ์ของการนำกลับ
k	ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวล
k_{1j}	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของปฏิกิริยาการสกัด
k_{2j}	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของปฏิกิริยานำกลับ
k_{-1j}	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการสกัด
k_{-2j}	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยานำกลับ
k_i	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน
k_m	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว
k_s	ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายนำกลับ
K_{ex}	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัด
K_{e1j}	อัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้ากับค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้อนกลับในเทอมไร้หน่วย

สัญลักษณ์	**ความหมาย**
K_f	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มสารละลายป้อนในเทอมไร้หน่วย
K_s	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มสารละลายนำกลับในเทอมไร้หน่วย
l_{if}	ความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว
l_{is}	ความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ
L	ความยาวของเส้นใยกลวง
M	ความเข้มข้นของไอออนโลหะ
M_f	ความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายป้อน
M_{if}	ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว
M_{is}	ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับ
M_s	ความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายนำกลับ
N	จำนวนเส้นใยกลวงในมอดูล
P	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน
P_m	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว
Q	อัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารละลายป้อน
Q_f	อัตราการไหลของสารละลายป้อน
r	รัศมีโมเลกุลของสารที่แพร่ผ่าน
r_i	รัศมีภายในของเส้นใยกลวง
r_{lm}	รัศมี Log-mean ของเส้นใยกลวง
r_o	รัศมีภายนอกของเส้นใยกลวง
S	สารสกัดชนิดซอลเวท
% S	ร้อยละการนำกลับ
t	เวลา
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์ของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว
V	ปริมาตรของชุดทดลองของเส้นใยกลวง
V_f	ปริมาตรของสารละลายป้อน
V_s	ปริมาตรของสารละลายนำกลับ
x	ระยะความหนาใดๆ ของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว

สัญลักษณ์	**ความหมาย**
x_0	ความหนาของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว
อักษรกรีก	
ε	ความพรุนของเส้นใยกลวง
τ	Tortuosity
τ'	เวลาในเทอมไร้หน่วย
η	ความหนืดของตัวทำละลาย
α	แฟกเตอร์การแยก
γ_f	พื้นที่ผิวสัมผัสของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวภายในท่อ
γ_s	พื้นที่ผิวสัมผัสของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวที่ชั้นเปลือก
π	ค่าคงที่ในสมการของ Stokes และ Einstein เท่ากับ 3.1416
ตัวห้อย	
f	สารละลายป้อน
if	ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว
is	ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับ
lm	Log-mean
Ln	ไอออนโลหะหายาก
m	สารละลายเยื่อแผ่นเหลว
Pr	ไอออนเพรซีโอดิเมียม
s	สารละลายนำกลับ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ธาตุหายาก 17 ธาตุ เป็นกลุ่มธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ (Lanthanide series) 15 ธาตุ ที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 57-71 (Enghag, 2004) ได้แก่ แลนทานัม (Lanthanum, La) ซีเรียม (Cerium, Ce) เพรซีโอดิเมียม(Praseodymium, Pr) นีโอดิเมียม (Neodymium, Nd) โพรมีเทียม (Promethium, Pm) ซาแมเรียม (Samarium, Sm) ยูโรเพียม (Europium, Eu) แกโดลิเนียม (Gadolium, Gd) เทอร์เบียม (Terbium, Tb) ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy) โฮลเมียม (Holmium, Ho) เออร์เบียม (Erbium, Er) ทูเลียม (Thulium, Tm) อิตเทอร์เบียม (Ytterbium, Yb) และ ลูทีเซียม (Lutetium, Lu) และอีก 2 ธาตุ คือ สแกนเรียม (Scandium, Sc) และ อิตเทรียม (Yttrium,Y)

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของแร่โมนาไซต์ซึ่งเป็นหางแร่จากเหมืองแร่ดีบุก พบว่ามียูเรเนียม (Uranium, U) ทอเรียม (Thorium, Th) และธาตุหายาก เช่น Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb ในธรรมชาติธาตุหายากจะเกิดรวมกันและสามารถแยกออกมาในรูปของออกไซด์ แต่เนื่องจากธาตุหายากเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Lanthanide contraction จึงมีขนาดเล็กลงเมื่อเลขอะตอมสูงขึ้น ทำให้ธาตุหายากมีโครงสร้างและสมบัติทางเคมีที่ใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นการแปรสภาพแร่เพื่อแยกธาตุหายากเฉพาะตัวให้มีความบริสุทธิ์สูงจึงทำได้ยาก (กัลยา ช่างเครื่อง, 2549)

วิธีการแยกธาตุหายากที่ทำอยู่ในปัจจุบัน (Enghag, 2004; Sheng et al., 2004) เช่น

- การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ซึ่งผลการแยกยังไม่ดีนัก เพราะธาตุหายากแต่ละตัวมีสมบัติคล้ายคลึงกันการแยกจะออกมาปนกัน และมีกำลังผลิตต่ำ
- การสกัดด้วยของเหลว (Solvent extraction) ถึงแม้วิธีนี้จะเป็นเทคนิคที่ง่ายต่อการปฏิบัติและมีกำลังการผลิตสูงเหมาะในภาคอุตสาหกรรม แต่วิธีนี้ก็มีข้อจำกัด คือ มีหลายขั้นตอนมีค่าการเลือกสกัดจำกัด และอัตราเร็วในการสกัดช้ามาก ทำให้ต้องใช้สารสกัดและพื้นที่ในการถ่ายเทมวลมาก อีกทั้งยังใช้สารเคมีและพลังงานสูงเพื่อให้การแยกมีประสิทธิภาพ
- การแยกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง (Hollow fiber supported liquid membrane) เป็นกระบวนการที่เหมาะสมสำหรับสกัดไอออนที่มีความเข้มข้นต่ำ

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสกัดเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง เนื่องจากเป็นธาตุที่มีปริมาณน้อยมีการใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1.1 และมีราคาสูงเมื่อเทียบกับธาตุหายากชนิดอื่นที่อยู่ในแร่โมนาไซต์ ดังแสดงใน

ตารางที่ 1.2 และการสกัดด้วยตัวทำละลายทำได้ยากเนื่องจากกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายต้องใช้สารตั้งต้นที่มีปริมาณมากๆ จึงจะได้ผลการสกัดที่ดี นอกจากนี้การสกัดด้วยตัวทำละลายมีหลายขั้นตอนทำให้ต้องใช้สารสกัดและพลังงานเป็นจำนวนมาก เทคนิคเยื่อแผ่นเหลวเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมในการสกัดเนื่องจากมีข้อดี คือ มีความสามารถในการคัดเลือกสูง มีอัตราการถ่ายเทมวลสูง และใช้สารสกัดปริมาณน้อย สามารถลดค่าใช้จ่ายได้เมื่อใช้กับสารสกัดที่มีราคาแพง (ประกร รามกุล, 2554; Sheng et al., 2004) ในงานวิจัยนี้ใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงซึ่งเป็นรูปแบบที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานมากกว่าเยื่อแผ่นเหลวรูปแบบอื่นเนื่องจากมีพื้นที่ในการถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง และสามารถฟื้นฟูสภาพเยื่อแผ่นเหลวที่เสื่อมสภาพจากการใช้งานได้ง่ายโดยการเติมเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปใหม่ ด้วยข้อดีหลายประการเทคนิคนี้จึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้แยกไอออนเพรซีโอดิเมียมออกจากสารละลายผสมไอออนของธาตุหายากชนิดอื่นได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งสามารถลดขั้นตอนในการสกัดให้น้อยลง เพราะสามารถรวมขั้นตอนการสกัดและนำกลับไว้ในขั้นตอนเดียวกัน สารตั้งต้นที่ใช้ คือ แร่โมนาไซต์ที่ทำการย่อยแร่และสกัดธาตุยูเรเนียมและทอเรียมออกแล้ว และนำมาละลายด้วยกรดไนตริกที่อยู่ในรูปของสารละลายแรร์เอิร์ทไนเทรต ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยที่ศึกษาการสกัดไอออนของธาตุหายากจากสารตั้งต้นสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ด้วยสารสกัดผสมสองชนิดที่อัตราส่วนต่างๆ และจำนวนรอบของการสกัดเพื่อต้องการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมให้ได้ปริมาณและความบริสุทธิ์มากขึ้น

1.2 การนำธาตุหายากไปใช้ประโยชน์

การนำธาตุหายากมาใช้ประโยชน์ในปัจจุบัน ทั้งในรูปของธาตุที่มีความบริสุทธิ์สูง และในรูปของสารประกอบต่างๆ สรุปในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 การใช้ประโยชน์ธาตุหายากในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ (กัลยา ช่างเครื่อง, 2549)

ประเภทของอุตสาหกรรม	ธาตุหายากที่นำไปใช้
อุตสาหกรรมกระจก	ซีเรียม
โลหะอัลลอยด์ผสม (Mischmetal)	ซีเรียม แลนทานัม และนิโอดีเมียม
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ซีเรียม
อุตสาหกรรมแก้ว	นีโอดีเมียม เพรซีโอดิเมียม
อุตสาหกรรมเซรามิก	อิตเทรียม
Magnetic refrigeration	แกโดลิเนียม
หลอดภาพ และหลอดไฟฟลูออเรสเซนต์	ยูโรเพียม
แม่เหล็กถาวร	นีโอดีเมียม ซาแมเรียม
แม่เหล็ก	เทอร์เบียม
ตัวนำยิ่งยวด	อิตเทรียม
อัญมณีเทียม	อิตเทรียม นีโอดีเมียม

ตารางที่ 1.2 ราคาธาตุหายาก (ทศพร สุภาจรูญ, 2550)

Rare earth oxides	ความบริสุทธิ์ (%)	ราคา (US$ / 100 g)	ราคา (บาท / 100 g)
Yttrium oxide	99.99	175	5,540.50
Lanthanum oxide	99.8	70	2,216.20
Cerium oxide	99.5	65	2,057.90
Praseodymium oxide	99.995	105	3,324.30
Neodymium oxide	99.5	110	3,482.60
Samarium oxide	99.9	75	2,374.50
Europium oxide	99.999	195	6,173.70
Gadolinium oxide	99.99	85	2,691.10
Dysprosium Oxide	99.95	95	3,007.70
Ytterbium oxide	99.99	205	6,490.30

1.3 งานวิจัยที่ผ่านมา

ตารางที่ 1.3 ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัด

การสกัดด้วยตัวทำละลาย					
ปี	ชื่อผู้ทำวิจัย	ศึกษา	สารสกัด	ตัวทำละลาย	สารละลายนำกลับ
2005	Xiaobo, S. et al.	Y	Cyanex 272	นอร์มอล-เฮปเทน	-
2007	Li, W. et al.	Rare earth	Sec-octylpnenoxy Acetic acid (CA-12) และ tri-n-butyl phosphate Isooctanol	เคโรซีน	HCl
การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว					
ปี	ชื่อผู้ทำวิจัย	ศึกษา	สารสกัด	ตัวทำละลาย	สารละลายนำกลับ
2003	Gaikwad, A. G. et al.	Y	TBP และ Aliquat 336	เคโรซีน	EDTA
2003	Ramakul, P. et al.	La และ Nd	HTTA และ TOA	เบนซิน	HNO_3 0.5 M
2004	Ramakul, P. et al.	Cu, Cr และ Zn	LIX 84- I และ Aliquat 336	เคโรซีน	H_2SO_4 และ NaOH
2005	Pancharoen, U. et al.	Ce และ La	TOA	เคโรซีน	Na_2HCO_3
2005	Ramakul, P. et al.	แยกไอออนของธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ชนิด Trivalent (ประจุ 2^+) ออกจาก [Nd^{3+}] Tetravalent (ประจุ$^{4+}$) [Ce^{4+}]	TOA	เคโรซีน	Na_2HCO_3
2009	Ramakul, P. et al.	Y	Cyanex 272 และ TBP	เคโรซีน	HNO_3

1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมออกจากสารละลายผสมไอออนธาตุหายากชนิดอื่นในอนุกรมแลนทาไนด์ด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

2. เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

1.5 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงดังนี้

   1.1 ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน

   1.2 ชนิดของสารสกัด Cyanex 272, Cyanex 301 และ Aliquat 336 ในตัวทำละลายเคโรซีน

   1.3 ความเข้มข้นของสารสกัด TOA ระหว่าง 2-12% (v/v) ในตัวทำละลายเคโรซีน

   1.4 ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ระหว่าง 1-15% (v/v) ในตัวทำละลายเคโรซีน

   1.5 อัตราส่วนของความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และTOA เท่ากับ 2:2, 5:2, 7:2, 10:2, 13:2 และ 15:2 % (v/v) ในตัวทำละลายเคโรซีน

   1.6 ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกระหว่าง 0.1-0.8 โมลต่อลิตร

   1.7 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ

2. ศึกษาผลของเวลาในการสกัด

1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวกับไอออนเพรซีโอดิเมียม และไอออนของธาตุหายากชนิดอื่นในอนุกรมแลนทาไนด์ ข้อมูลการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (Synergistic extraction) ฯลฯ

2. ศึกษาวิธีการทดลอง เตรียมสารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทดลอง

3. ทดลองสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง สารสกัดที่ใช้ คือ Cyanex 272, Cyanex 301 และ Aliquat 336 และสารละลายผสมระหว่าง Cyanex 272 และTOA ในตัวทำละลายเคโรซีน

4. ศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน ชนิดและความเข้มข้นของสารสกัด อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารสกัดผสม ความเข้มข้นสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก และอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ และเวลาในการสกัด

5. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

1.7 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1. ทราบวิธีการและกลไกการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

2. ทราบตัวแปรและภาวะที่เหมาะสมในการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

3. ทราบผลของการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ของสารสกัดผสมระหว่าง Cyanex 272 และ TOA ในตัวทำละลายเคโรซีน

4. ทราบผลของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก

5. ทราบผลของการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงมอดูลเดียว และผลของเวลาในการสกัด

บทที่ 2

ทฤษฎี

เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยตัวรองรับ (Supported liquid membrane) หรือ Immobilize liquid membrane ใช้พอลิเมอร์ที่มีรูพรุนเป็นตัวยึดเยื่อแผ่นเหลวเอาไว้ในรูพรุนด้วยแรงแคปิลลารี (Capillary force) (Marr et al., 1982; Schultz, 1988) เพื่อให้เยื่อแผ่นเหลวมีความเสถียรมากขึ้นและไม่มีการเคลื่อนที่ จึงสามารถหลีกเลี่ยงการใช้ตัวประสานที่จะทำให้เกิดการแยกเฟสและเป็นปัญหาของกระบวนการสกัด (Fermandez et al., 1987) รูพรุนจุลภาคของเยื่อแผ่นเหลวที่ใช้เป็นตัวรองรับแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ชนิดชอบน้ำ ซึ่งจะยอมให้วัฏภาคที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเคลื่อนผ่านหรือยึดติดอยู่ในรูพรุน และชนิดไม่ชอบน้ำซึ่งจะยอมให้วัฏภาคที่มีน้ำมันเป็นตัวทำละลายเคลื่อนผ่านหรือถูกยึดติดอยู่ในรูพรุน ตัวรองรับมีหลายชนิด ได้แก่ ชนิดแผ่นบาง (Flat sheet) ชนิดแผ่นม้วน (Spiral wound) และชนิดเส้นใยกลวง (Hollow fiber) ข้อได้เปรียบของเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยตัวรองรับ คือ การเตรียมไม่ยุ่งยาก และใช้สารสกัดปริมาณน้อย (O’ Hara et al., 1989; Shiau et al., 1993)

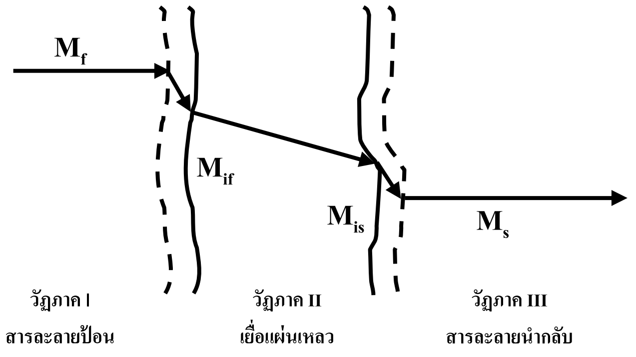
2.1 การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลว (Liquid membrane process) ส่วนที่เป็นเยื่อแผ่นเหลวจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับส่วนของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ (Stripping solution) ดังนั้นเมื่อนำเยื่อแผ่นเหลวมากั้นระหว่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ ไอออนขององค์ประกอบที่ต้องการแยกจะทำปฏิกิริยากับสารสกัดในเยื่อแผ่นเหลวที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนละลายในเยื่อแผ่นเหลว (นิสิต สุไลมาน, 2543) จากนั้นไอออนเชิงซ้อนจะแพร่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวไปยังผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับที่ฝั่งตรงข้าม ไอออนขององค์ประกอบที่ต้องการแยกซึ่งอยู่ในรูปของไอออนเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยากับสารละลายนำกลับ และแยกออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับ ดังนั้นจึงสามารถถ่ายเทองค์ประกอบที่ต้องการแยกจากสารละลายป้อนผ่านเยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลว ประกอบด้วย 3 ส่วนได้แก่

1. สารละลายป้อน (Feed phase) เป็นส่วนที่มีองค์ประกอบที่ต้องการแยกละลายอยู่
2. เยื่อแผ่นเหลว (Liquid membrane phase) ประกอบด้วยสารสกัด (Extractant) ที่ละลายในตัวทำละลาย ส่วนนี้จะอยู่ในรูปของสารละลายของน้ำมัน

3. สารละลายนำกลับ (Stripping phase) ทำหน้าที่รับองค์ประกอบที่ต้องการแยกจากสารละลายป้อนซึ่งถ่ายเทผ่านเยื่อแผ่นเหลว



รูปที่ 2.1 การเคลื่อนที่ของไอออนในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวจากวัฏภาคสารละลายป้อนผ่านเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับ

ขั้นตอนการถ่ายเทมวลของไอออนผ่านเยื่อแผ่นเหลวแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน (เอกพิชญ์ ทรงคุณ, 2548; Kumar et al., 2000)

1. การแพร่ของไอออนที่ต้องการแยกที่อยู่ในสารละลายป้อนไปยังผิวของเยื่อแผ่นเหลว
2. การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนในสารละลายป้อนกับสารสกัดเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว
3. การแพร่ของไอออนเชิงซ้อนจากผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลวไปยังผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับ
4. การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของไอออนเชิงซ้อนกลับเป็นไอออนที่ต้องการแยกที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับ
5. การแพร่ของไอออนที่ต้องการแยกไปยังสารละลายนำกลับ ส่วนสารสกัดจะแพร่กลับไป ยังด้านสารละลายป้อนเพื่อไปทำปฏิกิริยากับไอออนที่ต้องการแยกอีก

จากรูป M_f = ความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการแยกด้านสารละลายป้อน เช่น ไอออนโลหะ (โมลต่อลิตร)

M_{if} = ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)

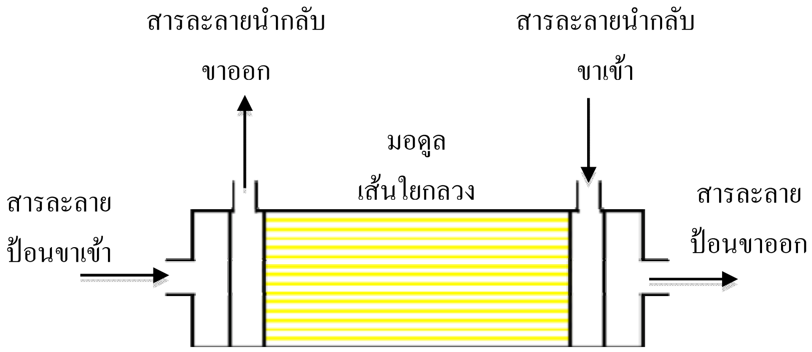
M_{is} = ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ (โมลต่อลิตร)

M_s = ความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายนำกลับ (โมลต่อลิตร)

2.2 เยื่อแผ่นเหลวชนิดที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

(Hollow fiber supported liquid membrane: HFSLM)

ตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวงประกอบด้วยเส้นใยกลวงจำนวนมากที่เรียงในแนวขนานกัน แล้วบรรจุลงในมอดูลรูปทรงกระบอก จากนั้นจึงปิดปลายทั้งสองด้านของมอดูลด้วยเรซิน ในงานวิจัยนี้เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับจะไหลภายในฝั่งท่อ (Tube side) และฝั่งเปลือก (Shell side) ของมอดูล ตามลำดับ สำหรับเยื่อแผ่นเหลวจะฝังอยู่ภายในเส้นใยกลวงซึ่งอยู่ระหว่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ ลักษณะการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับทำได้ 2 แบบ คือ แบบไหลทางเดียวกัน และแบบสวนทางกัน ในงานวิจัยนี้เป็นการไหลแบบสวนทางกัน รูปที่ 2.2 แสดงมอดูลเส้นใยกลวงและการไหลแบบสวนทางกันของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ



รูปที่ 2.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

การเตรียมเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวงทำโดยเคลือบฝังเยื่อแผ่นเหลวไว้บนตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวง เกิดเป็นแผ่นฟิล์มของเยื่อแผ่นเหลว เมื่อนำตัวรองรับนี้มากั้นระหว่างสารละลายสองชนิดที่ไม่ละลายกับเยื่อแผ่นเหลว ตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นเยื่อแผ่นเหลวเพื่อถ่ายเทไอออนที่ต้องการแยกจากสารละลายป้อนไปยังสารละลายนำกลับ ตัวรองรับที่ใช้แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ พอลิเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดไม่ชอบน้ำซึ่งเยื่อแผ่นเหลวที่นำมาเคลือบฝังจะเป็นสารละลายอินทรีย์ และพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดชอบน้ำซึ่งเยื่อแผ่นเหลวที่นำมาเคลือบฝังต้องเป็นวัฏภาคสารละลายของน้ำ ตัวอย่างข้อดีของกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบมีตัวรองรับ (ประกร รามกุล, 2544) ดังนี้

- มีสัมประสิทธิ์การแยกสูง
- มีอัตราการถ่ายเทมวลสูงเมื่อเทียบกับขนาดของระบบ
- มีการคัดเลือกไอออนที่ต้องการแยกสูง
- สามารถเพิ่มความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของไอออนที่ต้องการแยก
- สามารถที่จะใช้แยกไอออนที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ได้
- อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีค่าสูง
- สามารถใช้กับระบบที่มีของแข็งแขวนลอยได้
- มูลค่าการลงทุนและการดำเนินการต่ำ
- สามารถดัดแปลงและขยายขนาดได้ง่าย

ตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวงเป็นรูปแบบที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานมากกว่าตัวรองรับรูปแบบอื่นเนื่องจากมีพื้นที่การถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง (Yang et al., 1986; Dahuron et al., 1988) และเยื่อแผ่นเหลวที่เสื่อมสภาพสามารถปรับปรุงคุณสมบัติได้ง่ายโดยการเติมเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปใหม่ (Danesi et al., 1986; Nakano et al., 1987; Tanigaki et al., 1988) จึงใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้

2.3 ชนิดของสารสกัด

สารสกัดที่ใช้ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของสารสกัด (Tavlarides et al., 1987) ซึ่งแบ่งเป็น สารสกัดชนิดกรด (Acidic extractant) สารสกัดชนิดเบส (Basic extractant) และสารสกัดชนิดซอลเวท (Solvating extractant) หรือสารสกัดชนิดกลาง (Neutral extractant)

2.3.1 สารสกัดชนิดกรด

สารสกัดชนิดนี้แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ สารสกัดชนิดกรด (Acidic extractant) และสารสกัดชนิดคีเลต (Chelate extractant)

- สารสกัดชนิดกรด ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น –COOH, =P(O)OH, $–SO_3H$

- สารสกัดชนิดคีเลต ได้แก่ สารสกัดที่ประกอบด้วยหมู่ที่ให้ไอออนลบ (Donor groups) ซึ่งสามารถที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนไบเดนเทต (Bidentate complexes) กับไอออนโลหะ สารสกัดชนิดนี้จะทำปฏิกิริยาคีเลชัน (Chelation) กับไอออนโลหะชนิดที่มีประจุบวก

ตารางที่ 2.1 สารสกัดชนิดกรด

สารสกัดชนิดกรด	บริษัท	ชื่อทางการค้า
Di-2-ethylhexyl phosphoric acids	Merck Ltd.	D2EHPA
Thenoyltrifluoroacetone	Merck Ltd.	HTTA
Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid	Cytec Inc. USA	Cyanex 272
Bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid	Cytec Inc. USA	Cyanex 301
Trioctylphosphineoxides	Cytec Inc. USA	Cyanex 921
Trialkylphosphineoxides	Cytec Inc. USA	Cyanex 923
2-Hydroxy-5-nonylacetophenoneoximes	Cognis Inc. USA	LIX84-IC
5-Nonylsalicylaldoxime	Cognis Inc. USA	LIX860N-I

สารสกัดชนิดกรดและสารสกัดชนิดคีเลตจะเกิดไอออนเชิงซ้อนที่เป็นกลางที่สามารถละลายได้ดีในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ ดังสมการ 2.1

$$M^{n+} + nRH \rightleftharpoons MR_n + nH^+ \qquad (2.1)$$

สมการนี้แสดงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุบวกระหว่างไอออนโลหะกับไอออนไฮโดรเนียมในสารสกัด ความสามารถในการสกัดไอออนโลหะขึ้นกับค่าความเป็นกรด-เบสของวัฏภาคสารละลายอินทรีย์และธรรมชาติของไอออนโลหะนั้นๆ ความสามารถในการสกัดสูงเมื่อวัฏภาคสารละลายอินทรีย์เป็นกรดและไอออนโลหะมีประจุบวก (Tavlarides et al., 1987)

2.3.2 สารสกัดชนิดเบส

เป็นสารสกัดอินทรีย์ซึ่งเกิดเป็นรูปของเกลือในขณะที่สัมผัสกับสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดได้ดี สารสกัดชนิดเบสที่ใช้เชิงพาณิชย์จะเป็นพวกเอมีนและแอมโมเนียมเฮไลด์ชนิดจตุภูมิ (Quaternary ammonium halides) มีการพัฒนากระบวนการใช้เอมีนของเกลือแอมโมเนียม (Ammonium salt) ชนิดปฐมภูมิ (Primary: RNH_2) ชนิดทุติยภูมิ (Secondary: R_2NH) ชนิดตติยภูมิ (Tertiary: R_3N) และชนิดจตุภูมิ (Quaternary: R_4N^+)

ตารางที่ 2.2 สารสกัดชนิดเบส

สารสกัดชนิดเบส	บริษัท	ชื่อทางการค้า
Tri-n-octylamine	Cognis Inc. USA	Alamine 300 (TOA)
Methyltrioctyl ammonium chloride	Cognis Inc. USA	Aliquat 336
Ammonium salt	Cognis Inc. USA	Aliquat 100
Ammonium salt	Cognis Inc. USA	Aliquat 100S
Ammonium salt	Cognis Inc. USA	Aliquat 134

เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุกับไอออนโลหะ สารสกัดเอมีนต้องเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเกลือเอมีนที่เหมาะสม ดังสมการที่ 2.2

$$R_3N + HA \rightleftharpoons R_3N^+HA^- \qquad (2.2)$$

ประสิทธิภาพของการสกัดไอออนโลหะด้วยสารสกัดเอมีนขึ้นกับความสามารถในการรวมตัวของไอออนโลหะประจุลบ (Anionic ion) ที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายของน้ำ ปฏิกิริยาการสกัดไอออนโลหะด้วยสารสกัดชนิดเบส แสดงดังสมการที่ 2.3

$$MY^{n-} + n(R_3N^+HA^-) \rightleftharpoons (R_3N^+H)_n MY^{n-} + nA^- \qquad (2.3)$$

จากสมการที่ 2.2 สารสกัดเอมีนจะรวมตัวกับกรดเป็นเกลือของเอมีนซึ่งมีขั้ว $R_3N^+HA^-$ ในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ และเมื่อตัวทำละลายอินทรีย์นี้สัมผัสกับสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วยไอออนโลหะ MY^{n-} จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุดังสมการที่ 2.3

ปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการสกัดไอออนโลหะด้วยสารสกัดเอมีน คือการรวมตัวของเอมีนที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ ซึ่งการรวมตัวจะขึ้นกับสมบัติของตัวทำละลายและธรรมชาติของแอมโมเนียที่มีประจุบวกและประจุลบ (Ammonium cation และ Ammonium anion) การรวมตัวของเกลือเอมีนทำให้เกิดวัฏภาคที่สาม $(R_3N^+ HA^-)_2$ ดังสมการที่ 2.4

$$R_3N + HA^- + R_3N + HA \rightleftharpoons (R_3N^+ HA^-)_2 + R_3N^+HA^- \rightleftharpoons \ldots.(R_3N^+HA^-)_n \qquad (2.4)$$

วัฏภาคที่สามจะทำให้วัฏภาคสารละลายอินทรีย์แยกตัวออกเป็นสองส่วนซึ่งเป็นปัญหาสำคัญของการนำสารสกัดชนิดนี้มาใช้แต่สามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารปรับปรุงสภาพ (Modifier) เช่น Long-chain aliphatic alcohol (Tavlarides et al., 1987)

2.3.3 สารสกัดชนิดซอลเวท

สารสกัดชนิดซอลเวทหรือสารสกัดชนิดกลาง เป็นสารสกัดที่มีเฉพาะหมู่ที่ให้ไอออนลบ ไอออนโลหะในวัฏภาคของสารละลายของน้ำจะถูกสกัดและเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เป็นกลาง ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารสกัดชนิดนี้ขึ้นกับความสามารถของไอออนโลหะใน การเปลี่ยนรูปเป็นไอออนเชิงซ้อนในวัฏภาคสารละลายของน้ำเช่นเดียวกับกรณีของสารสกัดชนิด เบส การสกัดเป็นการรวมกันของอะตอมโลหะที่อยู่ตรงกลาง (Central metal atom) ของไอออน เชิงซ้อน หรือรวมกับโปรตอนในกรณีของการเกิดไอออนเชิงซ้อนของกรด ดังสมการที่ 2.5

$$M_nX + yS \rightleftharpoons MX_nS_y \tag{2.5}$$

เมื่อ S เป็นสารสกัดชนิดซอลเวท ความสามารถในการละลายของสารอนินทรีย์ซึ่งอยู่ใน ในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้นได้โดยการทำปฏิกิริยารวมกันกับสารสกัดชนิดซอลเวท แสดงดังสมการที่ 2.6

$$HMX_{n+1} + xS \rightleftharpoons (HS_n)^+(MX_{n+1})^- \tag{2.6}$$

ตารางที่ 2.3 สารสกัดชนิดซอลเวท

สารสกัดชนิดซอลเวท	บริษัท	ชื่อทางการค้า
Tri-n-butylphosphate	Merck Ltd.	TBP
Tri-n-octylphosphineoxide	Cytec Inc. USA	TOPO

2.4 ปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

ในงานวิจัยนี้กระบวนการของการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมมีถ่ายเทมวลแบบควบคู่ชนิด การถ่ายเทมวลแบบสวนทางกัน (Coupled facilitated counter-transport) โดยมีสมการการเกิด ปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนดังนี้

2.4.1 สมการการสกัดไอออนของเพรซีโอดิเมียมด้วยสารสกัด TOA (Gajda et al., 2007)

ไอออนของเพรซีโอดิเมียมที่ศึกษาในงานวิจัยนี้อยู่ในวัฏภาคสารละลายป้อนในสารละลาย ไนเทรต ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับสารสกัด TOA ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาค สารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลวเกิดเป็นไอออนของไอออนเชิงซ้อน $Pr(TOA)_3$ ในวัฏภาค

เยื่อแผ่นเหลวและไอออนไฮโดรเนียมในวัฏภาคสารละลายป้อน และจะเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเรื่อยๆ จนกว่าจะเข้าสู่สมดุลแสดงได้ดังสมการ

$$Pr(NO_3)_3 + 3TOA + H^+ \rightleftharpoons Pr(TOA)_3 + 3NO_3^- + H^+ \quad (2.7)$$

โดยมีค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังนี้

$$K_{ex} = \frac{[Pr(TOA)_3][NO_3^-]^3[H^+]}{[Pr(NO_3)_3][TOA]^3[H^+]} \quad (2.8)$$

ในทำนองเดียวกันที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวกับวัฏภาคสารละลายนำกลับจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วยแรงขับของไอออนไฮโดรเนียม จนปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและมีค่าคงที่สมดุลค่าเดียวกันกับปฏิกิริยาไปข้างหน้า (และถึงแม้ว่าความเข้มข้นของไอออนของเพรซีโอดิเมียมทางด้านสารละลายนำกลับขณะนี้จะมีค่าสูงกว่าทางด้านสารละลายป้อน ไอออนของเพรซีโอดิเมียมจากสารละลายป้อนก็ยังถูกสกัดและแพร่มาทางด้านสารละลายนำกลับได้ เพราะความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเนียมทางด้านสารละลายนำกลับสูงกว่าด้านสารละลายป้อน)

2.4.2 สมการการสกัดไอออนของเพรซีโอดิเมียมเมื่อใช้สารสกัด Cyanex 272 (Ying et al., 2006)

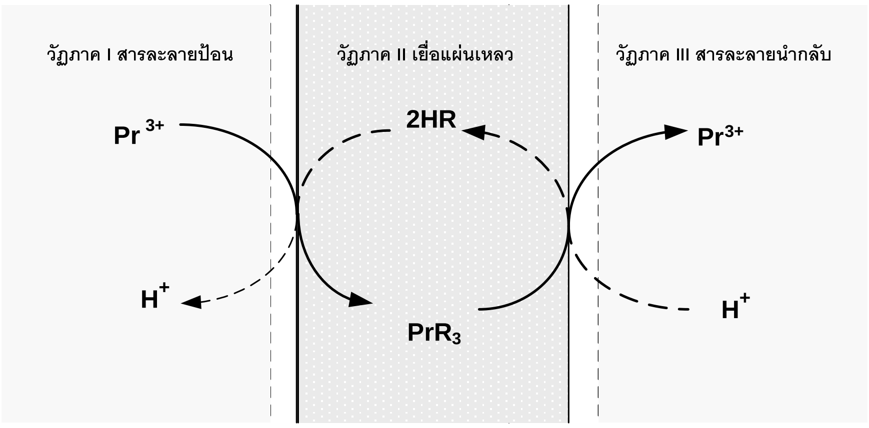
ไอออนของเพรซีโอดิเมียมที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายป้อนในรูปสารละลายไนเทรตจะทำปฏิกิริยากับสารสกัด Cyanex 272 (HR) ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน PrR_3 ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว และไอออนไฮโดรเนียมในวัฏภาคสารละลายป้อน ดังกลไกการถ่ายเทมวลในรูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาจะเกิดไปข้างหน้าเรื่อยๆ จนเข้าสู่สมดุล ดังสมการที่ 2.9

$$Pr^{3+} + 3HR \rightleftharpoons PrR_3 + 3H^+ \quad (2.9)$$

โดยมีค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังนี้

$$K_{ex} = \frac{[PrR_3]\cdot[H^+]^3}{[Pr^{3+}]\cdot[HR]^3} \quad (2.10)$$

ในทำนองเดียวกันที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวกับวัฏภาคสารละลายนำกลับจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วยแรงขับของไอออนไฮโดรเนียมจนปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและมีค่าคงที่สมดุลค่าเดียวกันกับปฏิกิริยาไปข้างหน้า



รูปที่ 2.3 กลไกการถ่ายเทมวลแบบสวนทางของ Pr^{3+} โดยการใช้สารสกัด Cyanex 272

2.4.3 สมการการสกัดไอออนของเพรซีโอดิเมียมเมื่อใช้สารสกัด Cyanex 272 และ TOA (Gajda et al., 2007)

ในขั้นตอนแรกไอออนของเพรซีโอดิเมียมที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายป้อนในรูปสารละลายไนเทรตจะทำปฏิกิริยากับสารสกัดในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว คือ Cyanex 272 (HR) เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน PrR_3 และจากนั้นจะทำปฏิกิริยากับสารสกัด TOA ที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน $PrR_3 \cdot 3TOA$ สมการการสกัดด้วยสารสกัด Cyanex 272 แสดงดังสมการที่ 2.9 และสมการการสกัดด้วยสารสกัด TOA ดังสมการที่ 2.7 ที่ได้กล่าวมา เมื่อนำสมการที่ 2.7 รวมกับสมการที่ 2.9 จะได้สมการการสกัดรวม คือ

$$Pr^{3+} + 3HR + 3TOA \rightleftharpoons PrR_3 \cdot 3TOA + 3H^+ \qquad (2.11)$$

โดยมีค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังนี้

$$K_{ex1+2} = \frac{[PrR_3 \cdot 3TOA][H^+]^3}{[Pr^{3+}][HR]^3[TOA]^3} \qquad (2.12)$$

ที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวกับวัฏภาคสารละลายนำกลับจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วยแรงขับของไอออนไฮโดรเนียม จนปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและมีค่าคงที่สมดุลค่าเดียวกันกับปฏิกิริยาไปข้างหน้า

2.5 กลไกการถ่ายเทมวล

การถ่ายเทมวลในกระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวในงานวิจัยนี้เป็นการถ่ายเทมวลแบบควบคู่ (Coupled facilitated transport) คือ กระบวนการถ่ายเทมวลของไอออนสองชนิดพร้อมกันผ่านเยื่อแผ่นเหลว เพื่อถ่ายเทองค์ประกอบที่ต้องการแยกจากด้านสารละลายป้อนไปยังด้านสารละลายนำกลับ ซึ่งแรงขับของการถ่ายเทมวลคือผลต่างของความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ดังนั้นจึงสามารถแยกองค์ประกอบที่ต้องการได้เรื่อยๆ แม้ว่าความเข้มข้นของไอออนโลหะทางด้านของสารละลายนำกลับจะสูงกว่าด้านสารละลายป้อน (อุรา ปานเจริญ, 2551)

การถ่ายเทมวลแบบควบคู่แบ่งเป็น 2 แบบ ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนไฮโดรเนียม (H^+) ในสารละลายป้อน และไอออนเชิงซ้อนของไอออนโลหะในเยื่อแผ่นเหลว

2.5.1 การถ่ายเทมวลแบบสวนทาง (Counter-transport)

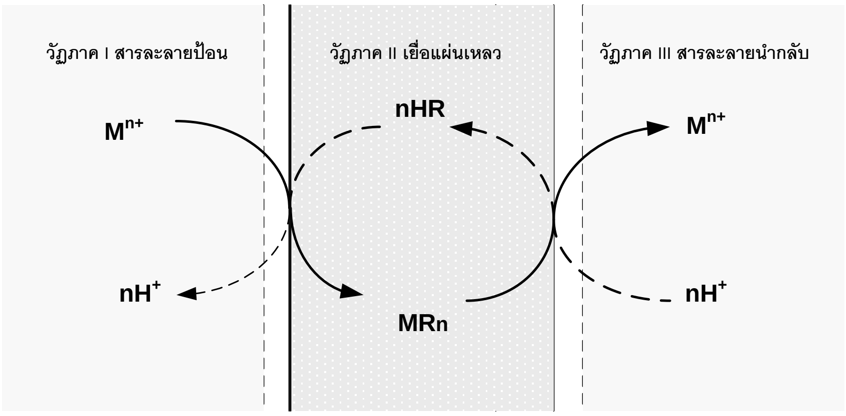
การถ่ายเทมวลแบบสวนทางเป็นการเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวแบบสวนทางของไอออนเชิงซ้อน (MR_n) ที่เกิดขึ้นในเยื่อแผ่นเหลวจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะ (M^{n+}) ในสารละลายป้อนและสารสกัดกรด (HR) ในเยื่อแผ่นเหลว ดังสมการที่ 2.13 กับไอออนไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายป้อน

$$M^{n+} + nHR \longrightarrow MR_n + nH^+ \qquad (2.13)$$

การแพร่ผ่านของไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นไปยังอีกด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวเกิดจากผลต่างของความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ที่บริเวณผิวสัมผัสนี้ไอออนเชิงซ้อน (MR_n) จะทำปฏิกิริยาย้อนกลับกับไอออนไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายนำกลับ เกิดเป็นไอออนโลหะออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับ และได้สารสกัด (HR) กลับมาอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวอีกครั้ง เพื่อแพร่กลับไปทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อนอีก วนเวียนเช่นนี้เรื่อยไป ดังสมการที่ 2.14

$$MR_n + nH^+ \longrightarrow M^{n+} + nH^+ \qquad (2.14)$$

ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบสวนทาง แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบสวนทาง

2.5.2 การถ่ายเทมวลแบบไปทางเดียวกัน (Co-transport)

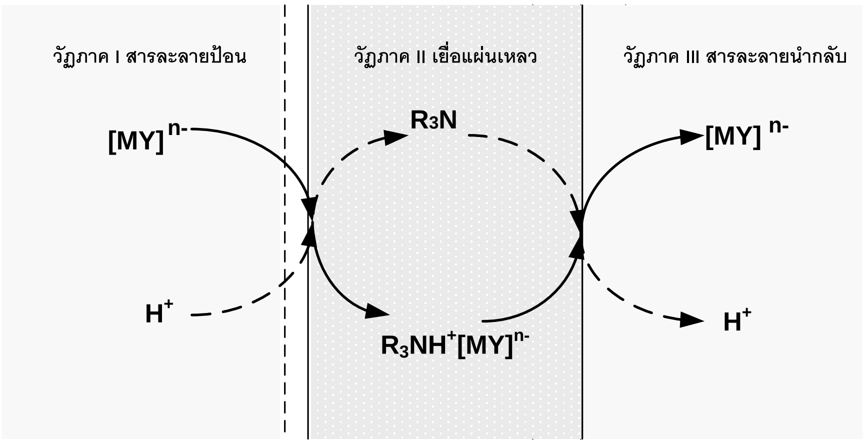
การถ่ายเทมวลแบบไปทางเดียวกันเป็นการเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวของไอออนโลหะประจุลบ $[MY]^{n-}$ และไอออนไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายป้อน ไอออนโลหะประจุลบและไอออนไฮโดรเนียมจะทำปฏิกิริยากับสารสกัดชนิดที่เป็นเบส (R_3N) ในเยื่อแผ่นเหลว เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน ($R_3NH^+ [MY]^{n-}$) ในเยื่อแผ่นเหลว ดังสมการที่ 2.15

$$[MY]^{n-} + H^{+} + R_3N \longrightarrow R_3NH^{+} [MY]^{n-} \qquad (2.15)$$

ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบไปทางเดียวกันแสดงดังรูปที่ 2.5

การแพร่ผ่านของไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นไปยังอีกด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวเกิดจากผลต่างของความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ที่ผิวสัมผัสนี้ไอออนเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยาย้อนกลับ เกิดเป็นไอออนโลหะออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับและได้สารสกัด (R_3N) กลับมาอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวอีกครั้ง เพื่อแพร่กลับไปทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อนอีก วนเวียนเช่นนี้เรื่อยไป ดังสมการที่ 2.16

$$R_3NH^{+} [MY]^{n-} \longrightarrow [MY]^{n-} + H^{+} + R_3N \qquad (2.16)$$



รูปที่ 2.5 ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบไปทางเดียวกัน

2.6 การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (Synergistic extraction)

การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ หมายถึง การสกัดแยกไอออนโลหะโดยใช้สารสกัดผสมตั้งแต่สองชนิด ประสิทธิภาพการสกัดที่ได้สูงกว่าผลรวมของการสกัดเมื่อใช้สารสกัดทั้งสองชนิดนั้นแยกกัน กลุ่มวิจัยของ Duyckaerts (Duyckaerts, 1977) ได้ให้นิยามสัมประสิทธิ์ของการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (Synergistic coefficient, S.C.) ดังนี้

$$S.C.=\log[\, D_{(1,2)} /(D_{(1)}+D_{(2)})] \qquad (2.17)$$

โดยที่ $D_{(1)}$ = อัตราส่วนของการกระจายเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่ 1

$D_{(2)}$ = อัตราส่วนของการกระจายเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่ 2

$D_{(1,2)}$ = อัตราส่วนของการกระจายเมื่อนำสารสกัดทั้งสองชนิดผสมกัน

อัตราส่วนของการกระจาย (Distribution ratio) หมายถึง อัตราส่วนของไอออนโลหะที่อยู่ในวัฏภาคน้ำมันต่อไอออนโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อน ถ้าค่า S.C. มากกว่าศูนย์ หมายความว่าเกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ แต่ถ้าค่า S.C. น้อยกว่าศูนย์ แสดงว่าชนิดของสารสกัดที่นำมาผสมกันทำให้ความสามารถในการสกัดด้อยลง (Antagonistic) (Mathur, 1983)

ในการผสมสารสกัดทั้งสองชนิดเพื่อให้เกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์นั้น จะต้องมีสารสกัดชนิดหนึ่งทำหน้าที่เป็นสารสกัดหลัก โดยมากจะใช้ Thenoyltrifluoroacetone (HTTA) และสารสกัดอีกชนิดหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) เพื่อคอยเสริมการสกัด สาร

สกัดที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนนี้จะเป็นสารสกัดที่ไม่สามารถแตกโปรตอนได้ แต่จะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวไว้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับสารสกัดหลักและไปจับกับไอออนโลหะอีกทอดหนึ่ง ตัวอย่างสารสกัดที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน เช่น Tri-n-octylamine (TOA), Tri-n-butyl phosphate (TBP), Tri-n-octylphosphineoxide (TOPO), Aliquat chloride เป็นต้น ปฏิกิริยาของการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ ดังสมการต่อไปนี้

$$M^{n+} + nHR \overset{K_{ex,1}}{\rightleftharpoons} MR_n + nH^+ \qquad (2.18)$$

และมีค่า

$$K_{ex,1} = \frac{[MR_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HR]^n} \qquad (2.19)$$

สมการที่ 2.19 เป็นสมการของการสกัดของสารสกัดหลักซึ่งเป็นสารสกัดชนิดกรด กำหนดให้ HR คือ สารสกัดหลัก และ $K_{ex,1}$ คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่สารสกัดหลักทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะโดยตรง ส่วนปฏิกิริยาของการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ สารสกัดที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (S) จะทำปฏิกิริยากับสารสกัดหลัก แล้วจึงไปทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะในสารละลายป้อนซึ่งเป็นสารละลายของน้ำเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนอีกชนิด คือ MR_nS_x ดังสมการที่ 2.20 ทำให้สามารถสกัดไอออนโลหะได้มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้สารสกัดที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนยังสามารถไปจับไอออนโลหะโดยไม่ต้องทำปฏิกิริยากับสารสกัดหลักก่อน ดังสมการที่ 2.21 ซึ่งจะทำให้สามารถสกัดโลหะได้มากยิ่งขึ้นและเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนตัวใหม่ คือ MX_nS_p (X คือ ไอออนประจุลบที่อยู่ในสารสะลายป้อนซึ่งเป็นสารละลายของน้ำ)

$$M^{n+} + nHR + xS \overset{k_{ex,1+2}}{\rightleftharpoons} MR_nS_x + nH^+ \qquad (2.20)$$

$$M^{n+} + nX^- + pS \overset{K_{ex,2}}{\rightleftharpoons} MX_nS_p \qquad (2.21)$$

จากสมการที่ 2.20 และ 2.21 จะได้

$$K_{ex,1+2} = \frac{[MR_nS_x][H^+]^n}{[M^{n+}][HR]^n[S]^x} \qquad (2.22)$$

$$K_{ex,2} = \frac{[MX_nS_p]}{[M^{n+}][X^-]^n[S]^p} \tag{2.23}$$

โดยที่ $K_{ex,1+2}$ และ $K_{ex,2}$ คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่เกิดจากการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ และค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่เกิดจากการสกัดโดยสารสกัดที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนโดยตรงตามลำดับ สำหรับค่าอัตราส่วนของการกระจาย สามารถเขียนได้ดังนี้

$$D_{(1)} = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}]} = \frac{K_{ex,1}[HR]^n}{[H^+]^n} \tag{2.24}$$

$$D_{(2)} = \frac{[MX_nS_p]}{[M^{n+}]} = K_{ex,2}[X^-]^n[S]^p \tag{2.25}$$

$$D_{(1+2)} = D_{(1)} + D_{(2)} + \frac{[MR_nS_x]}{[M^{n+}]} \tag{2.26}$$

จากสมการที่ 2.24, 2.25 และ 2.26 จะได้

$$D_{(1+2)} = \frac{K_{ex,1}[HR]^n}{[H^+]^n} + K_{ex,2}[X^-]^n[S]^p + K_{ex,1+2} \cdot \frac{[HR]^n[S]^x}{[H^+]^n} \tag{2.27}$$

เมื่อนำค่าต่างๆ ลงแทนในสมการที่ 2.27 จะได้

$$S.C = \log\left[\frac{\frac{K_{ex,1}[HR]^n}{[H^+]^n} + K_{ex,2}[X^-]^n[S]^p + K_{ex,1+2} \cdot \frac{[HR]^n[S]^x}{[H^+]^n}}{\frac{K_{ex,1}[HR]^n}{[H^+]^n} + K_{ex,2}[X^-]^n[S]^p}\right] \tag{2.28}$$

เนื่องจาก $K_{ex,2}$ มีค่าน้อยมาก เพราะสารสกัดที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนนั้นสามารถจับไอออนโลหะบวกได้น้อยมาก จึงให้พจน์ที่มี $K_{ex,2}$ มีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้นจากสมการที่ 2.28 จะได้ว่า

$$S.C. = \log\left[1 + \frac{K_{ex,1+2}[S]^x}{K_{ex,1}}\right] \tag{2.29}$$

$$S.C. = \log[1+\beta_{n,x}[S]^{x}] \quad (2.30)$$

โดยที่ $$\beta_{n,x} = \frac{K_{ex,1+2}}{K_{ex,1}} \quad (2.31)$$

$\beta_{n,x}$ หมายถึง ค่าคงตัวความเสถียรของปฏิกิริยาการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ที่เกิดในวัฏภาคน้ำมันหรือในเยื่อแผ่นเหลว หรืออีกนัยหนึ่ง $\beta_{n,x}$ ก็คืออัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ใช้สารสกัดผสมกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ใช้สารสกัดหลักเพียงชนิดเดียว นั่นคือ อัตราส่วนของค่าคงที่ของปฏิกิริยาในสมการที่ 2.20 กับปฏิกิริยาในสมการที่ 2.18 ดังนั้น $\beta_{n,x}$ ก็คือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในสมการที่ 2.20 ลบด้วยปฏิกิริยาในสมการที่ 2.18 ดังนั้น

$$MR_n + xS \rightleftharpoons MR_nS_x \quad (2.32)$$

สมการที่ 2.32 นี้เป็นสมการที่แสดงปฏิกิริยาการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ที่เกิดในเยื่อแผ่นเหลว โดยมี $\beta_{n,x}$ เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ถ้า $\beta_{n,x}$ มีค่ามากจะหมายถึงเกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์มาก และถ้าสารสกัดที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนนั้นมีการทำปฏิกิริยาเกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนหลายตัว สมการของปฏิกิริยารวมสามารถเขียนได้เป็น

$$S.C. = [1+\Sigma_{i=1}^{i=x}\beta_{n,i}[S]^{i}] \quad (2.33)$$

จากสมการที่ 2.33 จะเห็นว่าไอออนที่อยู่ในสารละลายป้อน เช่น M^{n+} , X^{-} และ H^{+} นั้นไม่มีผลกระทบต่อค่า $\beta_{n,x}$ หรือกล่าวได้ว่าไม่มีผลต่อการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ของกระบวนการสกัดไอออนโลหะผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

2.7 ทฤษฎีการคำนวณค่าคงที่ในการถ่ายเทมวลและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

2.7.1 ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant, K_{ex}) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

ปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงโดยใช้สารสกัดซึ่งละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์เคโรซีน แสดงดังสมการที่ 2.9

$$Pr^{3+} + 3HR \rightleftharpoons PrR_3 + 3H^{+}$$

ค่าคงที่สมดุลได้แสดง ดังสมการที่ 2.10

$$K_{ex} = \frac{[PrR_3]\cdot[H^+]^3}{[Pr^{3+}]\cdot[HR]^3}$$

2.7.2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient, D)

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย หรืออัตราส่วนการกระจาย (Distribution ratio) คือ อัตราส่วนของความเข้มข้นของไอออนโลหะที่อยู่ในเยื่อแผ่นเหลวกับความเข้มข้นของไอออนโลหะที่อยู่ในสารละลาย (Seader and Ernest, 1984; Rathore et al., 2001) ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม แสดงดังสมการที่ 2.34

$$D = \frac{[PrR_3]}{[Pr^{3+}]} = K_{ex}\frac{[HR]^3}{[H^+]^3} \tag{2.34}$$

2.7.3 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability coefficient, P)

ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านขึ้นอยู่กับความต้านทานการถ่ายเทมวล การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านใช้สมมติฐานที่ว่าค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (D) ของการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมทางด้านสารละลายป้อนไปยังเยื่อแผ่นเหลวมากกว่าทางด้านเยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับเป็นอย่างมาก ดังสมการ (Danesi, 1986)

$$V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right) = -AP\frac{\phi}{\phi+1}t \tag{2.35}$$

โดยที่

$$\phi = \frac{Q_f}{PL\varepsilon\pi N r_i} \tag{2.36}$$

เมื่อ P = ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (เซนติเมตรต่อวินาที)

V_f = ปริมาตรของสารละลายป้อน (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

C_f = ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลา t (โมลต่อลิตร)

$C_{f,0}$ = ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)

A = พื้นที่การถ่ายเทมวล (ตารางเซนติเมตร)

t = เวลา (วินาที)

Q_f = อัตราการไหลของสารละลายป้อน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที)

L = ความยาวของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

ε = ความพรุนของเส้นใยกลวง

π = 3.1416

N = จำนวนเส้นใยกลวงในมอดูล (เส้น)

r_i = รัศมีภายในของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านหาได้จากความชันของกราฟระหว่าง $-V_f \ln (C_f/C_{f,o})$ กับเวลา (t) ความชันของกราฟ = $AP \bullet (\phi / \phi + 1)$

2.7.4 ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวล (Mass transfer coefficient)

ดังได้อธิบายการถ่ายเทมวลของการแยกไอออนโลหะหายากโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง แล้วในรูปที่ 2.1 ในแต่ละขั้นตอนจะเกิดความต้านทานการถ่ายเทมวล ได้แก่

1. ความต้านทานเมื่อสารละลายป้อนไหลผ่านเข้าไปในรูพรุนของเส้นใยกลวง
2. ความต้านทานที่เกิดจากการแพร่ของไอออนเชิงซ้อนของไอออนเพรซีโอดิเมียมกับสารสกัดผ่านเข้าไปในเยื่อแผ่นเหลวที่ถูกตรึงไว้ในรูพรุนของเส้นใยกลวง
3. ความต้านทานที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายนำกลับและสารละลายอินทรีย์ที่บริเวณผิวด้านนอกของเส้นใยกลวง

ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของการถ่ายเทมวลกับค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวล อธิบายได้ด้วยสมการที่ 2.37 (Rathore et al., 2001)

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \cdot \frac{1}{P_m} + \frac{r_i}{r_o} \cdot \frac{1}{k_s} \tag{2.37}$$

โดยที่

$$r_{lm} = \frac{r_o - r_i}{\ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)} \tag{2.38}$$

เมื่อ

r_{lm} = รัศมี Log-mean ของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

r_i = รัศมีภายในของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

r_o = รัศมีภายนอกของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

k_i = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (เซนติเมตรต่อวินาที)

k_s = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายนำกลับ (เซนติเมตรต่อวินาที)

P_m = ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว (เซนติเมตรต่อวินาที)

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว (P_m) มีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ดังสมการที่ 2.39 (Rathore et al., 2001)

$$P_m = D^*k_m \tag{2.39}$$

รวมสมการที่ 2.34 และสมการที่ 2.39 จะได้

$$P_m = K_{ex}k_m[HR]^3/[H^+]^3 \tag{2.40}$$

โดยที่ k_m = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว

ค่าความต้านทานการถ่ายเทมวลในสารละลายนำกลับสามารถตัดทิ้งได้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายนำกลับ (k_s) มีค่ามากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) มาก (ประกร รามกุล, 2544) ซึ่งอธิบายได้ว่าเป็นเพราะความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลวมากกว่าความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับมาก เนื่องจากที่ผิวสัมผัสด้านสารละลายป้อนมีการรวมตัวกันของไอออนโลหะและกรดที่ละลายอยู่ในสารละลายป้อน ในขณะที่ด้านการนำกลับนั้นมีเพียงสารละลายนำกลับ จึงไม่เกิดการรวมตัวกันของตัวทำละลายที่จะสร้างความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ตามสมการ (Bird et al., 2002)

$$k_i = \frac{D^*}{l_{if}} \tag{2.41}$$

และ

$$k_s = \frac{D^*}{l_{is}} \tag{2.42}$$

โดยที่ D* คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient)

จากสมการ

$$\text{Flux} = k_i(M_f - M_{if}) = k_s(M_{is} - M_s) \tag{2.43}$$

ความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายป้อน (M_f) กับที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว (M_{if}) มีค่าสูงกว่าความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ (M_{is}) กับด้านสารละลายนำกลับ (M_s) (Porter, 1990) เนื่องจากที่ด้านการนำกลับมีสารละลายนำกลับเพียงชนิดเดียว คือ กรดไฮโดรคลอริกซึ่งจะสัมผัสโดยตรงกับเยื่อแผ่นเหลวทำให้เกิดการละลายขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นสามารถตัดเทอมสุดท้ายของสมการที่ 2.37 ได้ และเมื่อแทนค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว (P_m) จากสมการที่ 2.41 ในสมการที่ 2.37 จะได้

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \cdot \frac{1}{K_{ex}k_m[HR]^3/[H^+]^3} \tag{2.44}$$

เมื่อสร้างกราฟระหว่าง $\frac{1}{P}$ กับ $\frac{1}{[HR]^3/[H^+]^3}$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $(r_i/r_{lm})\cdot(1/K_{ex}k_m)$ ซึ่งสามารถนำไปคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) ได้ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน 1/P

2.7.5 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการแยกไอออนเพรซีโอดิเมียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

ในการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการแยกไอออนผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง รายละเอียดเพื่อใช้ในการคำนวณแสดงดังรูปที่ 2.1 ที่ได้กล่าวมาก่อนแล้ว วัฏภาคสารละลายป้อน วัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว และวัฏภาคสารละลายนำกลับ ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ระยะห่างระหว่างเส้นประถึงขอบระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวและถึงขอบระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวกับวัฏภาคสารละลายนำกลับ หมายถึง ชั้นฟิล์มบาง (Film) ตัวอย่างของการทำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์นี้ยกตัวอย่างกรณีที่ไอออนที่ต้องการแยกเป็นไอออนเพรซีโอดิเมียมออกจากไอออนผสมของธาตุโลหะหายาก

การจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบในรูปที่ 2.1 ระยะบนแกน X หมายถึง ความหนาของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวซึ่งเริ่มต้นจากค่า 0 จนถึง X_0 และมีสมมติฐานดังนี้

1. ไอออนเพรซีโอดิเมียมในแต่ละวัฏภาคผสมเป็นเนื้อเดียวกัน
2. วัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวแยกส่วนโดยสมบูรณ์ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับวัฏภาคสารละลาย

3. ปริมาตรของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาตรของวัฏภาคสารละลายป้อนและวัฏภาคสารละลายนำกลับ

4. ขณะปฏิบัติการอุณหภูมิคงที่

5. สมบัติทางกายภาพของไอออนเพรซีโอดิเมียมขณะเกิดปฏิกิริยาและขณะถ่ายเทมวลมีค่าคงที่

6. อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดไอออนเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลวเร็วมากพอที่จะไม่พิจารณาความต้านทานเนื่องจาก Concentration polarization ที่เกิดขึ้น

7. อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนเชิงซ้อนกับสารละลายนำกลับที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับเร็วมากพอที่จะไม่พิจารณาความต้านทานเนื่องจาก Concentration polarization ทางด้านสารละลายนำกลับ

กลไกการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.1 ซึ่งเขียนอยู่ในเทอมของความเข้มข้น มีขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมจากวัฏภาคสารละลายป้อนของไอออนผสมของธาตุโลหะหายากไปที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนและวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว

$$j_f = k_f(C_f - C_f') \tag{2.45}$$

ขั้นที่ 2 การเกิดไอออนเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนและวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนเพรซิโอดิเมียมและสารสกัด

$$j_{r1} = k_1 C_f' - k_{-1} C(0,t) \tag{2.46}$$

ขั้นที่ 3 การแพร่ของไอออนเชิงซ้อนผ่านชั้นของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวจากผิวสัมผัสด้านหนึ่ง (ด้านที่ติดกับวัฏภาคสารละลายป้อน) ไปยังผิวสัมผัสอีกด้านหนึ่ง (ด้านที่ติดกับวัฏภาคสารละลายนำกลับ)

$$j_{m1} = -D_e[\partial C(0,t)/\partial x] \tag{2.47}$$

$$j_{m2} = -D_e[\partial C(x_0,t)/\partial x] \tag{2.48}$$

ขั้นที่ 4 การทำปฏิกิริยาย้อนกลับระหว่างไอออนเชิงซ้อนและสารละลายนำกลับที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวและวัฏภาคสารละลายนำกลับ

$$j_{r1} = k_{-2}C(x_0, t) - k_2C_s' \tag{2.49}$$

ขั้นที่ 5 การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซิโอดิเมียมจากผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวและวัฏภาคสารละลายนำกลับผ่านชั้นฟิล์มไปยังวัฏภาคสารละลายนำกลับ

$$j_s = k_s(C_s - C_s') \tag{2.50}$$

โดยที่ x_0 = ความหนาของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว (เซนติเมตร)

x = ระยะความหนาใดๆ ของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว (เซนติเมตร)

t = เวลา (วินาที)

C = ความเข้มข้นของไอออนโลหะ (กรัมต่อลิตร)

$k_{1j}(k_{2j})$ = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของปฏิกิริยาการสกัดและนำกลับ

$k_{-1j}(k_{-2j})$ = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการสกัดและนำกลับ

k_f = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นขอบเขตของการสกัด

k_s = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นขอบเขตของการนำกลับ

กลไกการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมซึ่งเขียนอยู่ในเทอมของความเข้มข้นที่เวลาใดๆ ดังกล่าวข้างต้น เมื่อใช้เทคนิคของลาปลาซ (Laplace transform) แปลงสมการที่มีตัวแปรที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาให้อยู่ในรูปสมการของเทอมไร้หน่วย จะสามารถหาค่าความเข้มข้นไร้หน่วย (Dimensionless concentration, E) ของไอออนเพรซีโอดิเมียมในวัฏภาคสารละลายนำกลับ (สมการที่ 2.51) นอกจากนั้นในการสกัดไอออนจากสารละลายที่มีไอออนมากกว่า 1 ชนิด สามารถคำนวณแฟกเตอร์การแยก (Separation factor, α) ได้จากสมการที่ 2.52 (Huang, 2008) ค่าแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมจะบอกได้ว่าสามารถแยกไอออนเพรซีโอดิเมียมออกจากไอออนผสมของธาตุโลหะหายากได้มากเพียงไร

$$E_{sj} = \frac{\gamma_f}{\gamma_f + \gamma_s} - \frac{\gamma_s}{\gamma_f + \gamma_s} \cdot \exp(-\lambda_j \tau') \tag{2.51}$$

$$\alpha = [1 - \exp(-\lambda_{Pr}\tau')]/[1 - \exp(-\lambda_{Ln}\tau')] \tag{2.52}$$

โดยที่

$$\lambda_j = \frac{\gamma_f + \gamma_s}{1/K_{e1j} + 1/K_f + 1/K_s} \tag{2.53}$$

ตัวแปรไร้หน่วยในสมการที่ 2.51, 2.52 และ 2.53 อธิบายความหมายได้ดังนี้

$K_f = k_f \cdot \frac{x_0}{D_e}$ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มฝั่งสารละลายป้อน

$K_s = k_s \cdot \frac{x_0}{D_e}$ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มฝั่งสารละลายนำกลับ

$\gamma_f = A \cdot \frac{x_0}{V_f}$ พื้นที่ผิวสัมผัสของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวภายในท่อของมอดูลเส้นใยกลวง

$\gamma_s = A \cdot \frac{x_0}{V_s}$ พื้นที่ผิวสัมผัสของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวที่ชั้นเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง

$K_{e1j} = \frac{k_{1j}}{k_{-1j}}$ อัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้ากับค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

$E_{sj} = \frac{C_{sj}}{C_{foj}}$ ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายนำกลับ ณ เวลาใดๆ

D_e ค่า Effective diffusivity ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว

τ' เวลา

ความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.51 และ 2.52 นำไปสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นไร้หน่วยของไอออนเพรซีโอดิเมียมในวัฏภาคสารละลายนำกลับกับเวลา และกราฟระหว่างแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมกับเวลา แล้วเปรียบเทียบผลจากการคำนวณกับการทดลอง เพื่อแสดงให้เห็นว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงที่สร้างขึ้นมีความถูกต้องและอธิบายผลการทดลองได้

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีทดลอง

บทนี้กล่าวถึงสารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง รวมทั้งขั้นตอนการทดลอง และตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงที่ทำการศึกษา

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

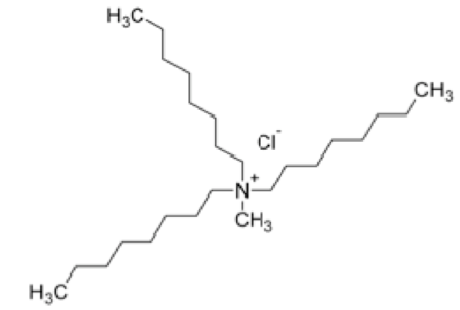
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชนิด	ชื่อสารเคมี	สูตรโมเลกุล	แหล่งที่มา
สารละลายป้อน	สารละลาย Rare earth nitrate	$RE(NO_3)_3$	ศูนย์วิจัยแร่หายาก
สารสกัด (รูปที่ 3.1)	Aliquat 336	$(C_8H_{17})_3CH_3NCl$	Cognis Ltd.
	Cyanex 272	$C_{16}H_{35}O_4P$	Cytec Canada Inc.
	Cyanex 301	$(C_8H_{20})_2PS_2H$	Cytec Canada Inc.
	TOA	$(C_8H_{17})_2POOH$	Cognis Ltd.
ตัวทำละลายอินทรีย์	Kerosene (Jet A-1)		บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)
สารละลายนำกลับ	Nitric	HNO_3	Merck Ltd.
	Hydrochloric acid	HCl	Merck Ltd.
	Sulfuric acid	H_2SO_4	Merck Ltd.
	Sodium hydroxide	NaOH	Merck Ltd.
สารทำความสะอาด	Isopropanol	C_3H_7OH	Merck Ltd.
	Cleaning solution for hollow fibers	$Na_2Cr_2O_7$	Merck Ltd.

ในงานวิจัยนี้แร่โมนาไซต์ประกอบด้วยไอออนของธาตุหายาก RE เช่น ไอออนอิตเทรียม (Yttrium,Y^{3+}) แลนทานัม (La^{3+}) ซีเรียม (Ce^{3+}) เพรซีโอดิเมียม (Pr^{3+}) นีโอดิเมียม (Nd^{3+}) ซาแมเรียม (Sm^{3+}) ยูโรเพียม (Eu^{3+}) แกโดลิเนียม (Gd^{3+}) ดิสโพรเซียม (Dy^{3+}) และอิตเทอร์เบียม (Yb^{3+}) เป็นต้น

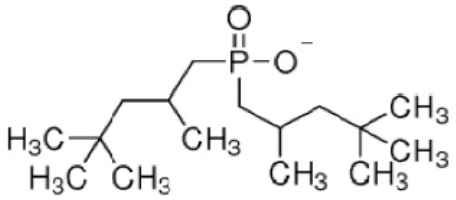
(a) Aliquat 336

Methyl trioctylammonium chloride



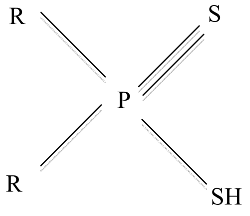
(b) Cyanex 272

Bis(2,4,4)trimethylpentylphosphinic acid



(c) Cyanex 301

Bis(2,4,4)trimethylpentyldithiophosphinic acid



where

$$R = CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-\overset{CH_3}{CH}-CH_2-$$

รูปที่ 3.1 โครงสร้างสารสกัด (a) Aliquat 336 (b) Cyanex 272 (c) Cyanex 301

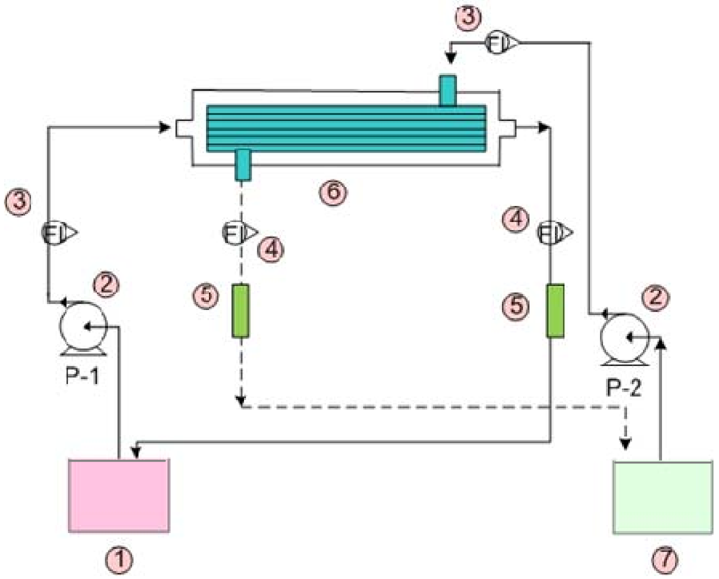
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดทดลอง Liqui-Cel® Liquid/Liquid Extraction System รุ่น Cat #5 PCM-106 ของบริษัท Hoechst Celanese Corporation ซึ่งประกอบด้วย ปั๊ม ชุดควบคุมอัตราการไหล มาตรวัดอัตราการไหล และมาตรวัดความดัน อย่างละ 2 ชุด เพื่อวัดในด้านฝั่งท่อและฝั่งเปลือก ดังแสดงในรูปที่ 3.2 และ 3.3

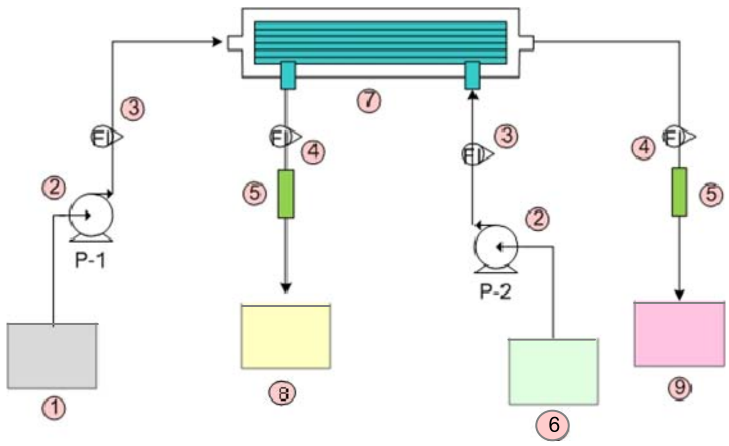
2. มอดูลเส้นใยกลวงของ Celgard® X-30 240 Microporous polypropylene hollow fiber ดังรูปที่ 3.4 ลักษณะเฉพาะแสดงดังตารางที่ 3.2

3. วิเคราะห์ความเข้มข้นไอออนโลหะหายากด้วยเครื่อง Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES

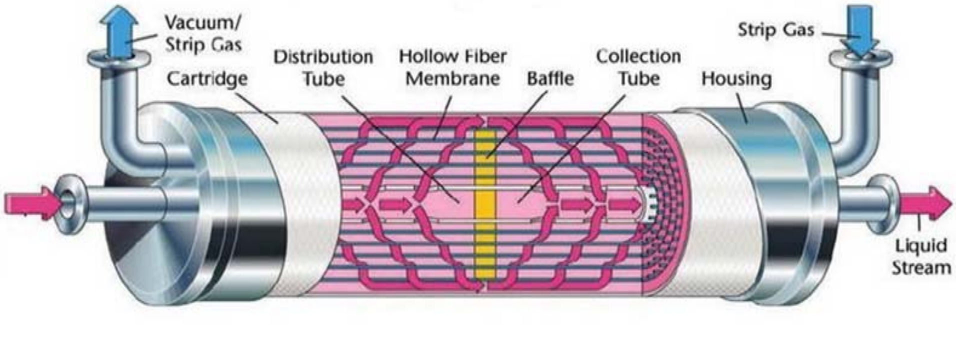
4. อุปกรณ์ เช่น เครื่องปั่นกวนแม่เหล็ก pH meter บีกเกอร์ ขวดรูปชมพู่ ปิเปต กรวยแยก และแท่งแก้วคนสาร เป็นต้น



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบกะ (Batch) การไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 1) ถังสารละลายป้อนขาเข้าและขาออก 2) ปั๊ม 3) มาตรวัดความดันขาเข้า 4) มาตรวัดความดันขาออก 5) มาตรวัดอัตราการไหล 6) มอดูลเส้นใยกลวง 7) ถังสารละลายนำกลับขาเข้าและขาออก



รูปที่ 3.3 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบต่อเนื่อง (Continuous) การไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 1) ถังสารละลายป้อนขาเข้า 2) ปั๊ม 3) มาตรวัดความดันขาเข้า 4) มาตรวัดความดันขาออก 5) มาตรวัดอัตราการไหล 6) ถังสารละลายนำกลับขาเข้า 7) มอดูลเส้นใยกลวง 8) ถังสารละลายนำกลับขาออก 9) ถังสารละลายป้อนขาออก



รูปที่ 3.4 มอดูลเส้นใยกลวง Celgard® X-30 240 Microporous polypropylene hollow fiber http://www.liqui-cel.com.

ตารางที่ 3.2 ลักษณะเฉพาะของมอดูลเส้นใยกลวงที่ใช้ในการทดลอง

ลักษณะ	คุณลักษณะ
วัสดุเส้นใยกลวง	พอลิโพรพิลีน (Polypropylene)
เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเส้นใยกลวง	240 ไมโครเมตร
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของเส้นใยกลวง	300 ไมโครเมตร
ขนาดรูพรุนที่มีประสิทธิภาพ	0.05 ไมโครเมตร
ความพรุนของเส้นใยกลวง	30 %
Tortuosity	2.6
ความดันแตกต่างสูงสุด	4.2 kg/cm^2 (60 psi)
พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพ	1.4 m^2 (15.2 ft^2)
อัตราส่วนของพื้นที่ต่อปริมาตรที่มีประสิทธิภาพ	29.3 cm^2 /cm^3
ช่วงอุณหภูมิในการปฏิบัติการสูงสุด	1 °C ถึง 60 °C
เส้นผ่านศูนย์กลางของชุดเส้นใยกลวง	6.3 cm
ความยาวของชุดเส้นใยกลวง	20.3 cm
จำนวนเส้นใยกลวง	35,000 เส้น

3.3 วิธีทดลอง

ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงดังนี้

3.3.1 ศึกษาผลของความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน

1. เค้ก $RE(OH)_3$ จากศูนย์วิจัยแร่หายากมีสภาพเป็นเบส จึงชะ (Leaching) ด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้นร้อยละ 68 เพื่อทำให้อยู่ในรูปสารละลายไนเทรต

2. สารละลายป้อนที่ได้จะถูกปรับความเป็นกรด-เบส ด้วยกรดไนตริกอีก ให้ได้ตั้งแต่ 1, 3.5, 4.5, และ 5.5 และนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นไอออนของธาตุหายากด้วยเครื่อง ICP-AES เพื่อหาค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในการตกตะกอนกำจัดไอออนซีเรียมจากสารละลายป้อนให้มากที่สุด เพราะเค้ก $RE(OH)_3$ มีไอออนซีเรียมสูง และไอออนซีเรียมอาจรบกวนการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม (กัลยา ช่างเครื่อง, 2549) ค่าความเป็นกรด-เบสที่ได้นี้จะใช้ศึกษาผลของตัวแปรอื่นต่อการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมต่อไป

3.3.2 ศึกษาผลของชนิดของสารสกัด

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงโดยละลายสารสกัด Aliquat 336 (ใน เคโรซีน) ความเข้มข้น 10 % (v/v) แล้วป้อนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้ามอดูลเส้นใยกลวง 45 นาที เพื่อยึดตรึงในรูพรุนจุลภาคของเส้นใยกลวง

2. เตรียมสารละลายป้อน คือ สารละลายแรร์เอิร์ทไนเทรต ปริมาตร 5 ลิตร ที่ pH ที่เหมาะสมจาก 3.3.1 เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนไปวิเคราะห์ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนของธาตุหายาก (สนใจไอออนเพรซีโอดิเมียม)

3. เตรียมสารละลายนำกลับ HCl ความเข้มข้น 0.6 M ปริมาตร 5 ลิตร สำหรับสารสกัดชนิดกรด Cyanex 272 Cyanex 301 (สารสกัดชนิดกรดต้องใช้สารละลายนำกลับที่เป็นชนิดกรด) และใช้สารละลายนำกลับ NaOH 0.5 M สำหรับสารสกัดชนิดเบส Aliquat 336 (สารสกัดชนิดเบสต้องใช้สารละลายนำกลับที่เป็นชนิดเบส)

4. ป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเข้ามอดูลเส้นใยกลวงแบบไหลสวนทางกัน อัตราการไหลเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบต่อเนื่อง ดังรูปที่ 3.3

5. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก ที่เวลา 60 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่สกัดและนำกลับได้ ด้วยเครื่อง ICP-AES

6. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) โดยเปลี่ยนสารสกัดในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในข้อ (1) เป็น Cyanex 272 (ใน เคโรซีน) ความเข้มข้น 10 % (v/v) และ Cyanex 301 (ในเคโรซีน) ความเข้มข้น 10 % (v/v) ตามลำดับ เพื่อหาสารสกัดที่เหมาะสมในการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมได้สูงสุดสำหรับใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป

3.3.3 ศึกษาการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ด้วยสารสกัด TOA และผลของความเข้มข้นของ TOA

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงด้วยสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.2 เป็นสารสกัดหลัก และผสมกับสารสกัด TOA (ในเคโรซีน) ความเข้มข้น 2 % (v/v) เพื่อศึกษาการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (Lothongkum et al., 2011; ทศพร สุภาจรูญ, 2550) แล้วป้อนเข้ามอดูลเส้นใยกลวง

2. ทำการทดลองเช่นเดียวกับ 3.3.2 โดยใช้สารละลายนำกลับที่ใช้คู่กันกับสารสกัดหลักที่เลือก

3. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออกที่เวลา 60 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเครื่อง ICP-AES เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด TOA เป็น 4, 6, 8, 10 และ 12 % (v/v) ตามลำดับ เพื่อหาความเข้มข้นของสารสกัด TOA ที่เหมาะสมในการเสริมฤทธิ์สกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมได้สูงสุดสำหรับใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป

3.3.4 ศึกษาผลของอัตราส่วนความเข้มข้นของสารสกัดหลักและสารสกัด TOA

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงด้วยสารสกัดผสมของสารสกัดหลักจาก 3.3.2 กับสารสกัด TOA (ในเคโรซีน) ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของสารสกัดหลัก 2 % (v/v) ต่อความเข้มข้นของสารสกัด TOA ดีที่สุดจาก 3.3.3 ทำการทดลองเช่นเดียวกับ 3.3.2

2. ใช้สารละลายนำกลับที่ใช้คู่กันกับสารสกัดหลักที่เลือกจาก 3.3.2 เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออกที่เวลา 60 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเครื่อง ICP-AES

3. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(2) โดยเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้นของสารสกัดหลักและสารสกัด TOA เป็น 5:2, 7:2, 10:2, 13:2 และ 15:2 % (v/v) ตามลำดับ

3.3.5 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงด้วยสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.2เปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัดเป็น 1, 3, 5, และ15 % (v/v) ตามลำดับ และทำการทดลองเช่นเดียวกับ 3.3.2

2. ใช้สารละลายนำกลับที่ใช้คู่กันกับสารสกัดที่เลือกจากข้อ (3) ใน 3.3.2และเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก ที่เวลา 60 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเครื่อง ICP-AES

3. ความเข้มข้นของสารสกัดในข้อ (1) ที่เหมาะสมในการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมได้สูงสุดจะใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป

3.3.6 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงด้วยสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.2 ใช้ความเข้มข้นของสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.4 ทำการทดลองเช่นเดียวกับ 3.3.2

2. ใช้สารละลายนำกลับที่ใช้คู่กันกับสารสกัดที่เลือกจากข้อ (3) ใน 3.3.2ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

3. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก ที่เวลา 60 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเครื่อง ICP-AES

4. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(3) โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ เป็น 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 โมลต่อลิตรตามลำดับ ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับที่นำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมได้สูงสุดจะใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป

3.3.7 ศึกษาอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่เหมาะสม

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงด้วยสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.2ใช้ความเข้มข้นของสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.4 ทำการทดลองเช่นเดียวกับ 3.3.2

2. ใช้สารละลายนำกลับที่ใช้คู่กันกับสารสกัดที่เลือกจากข้อ (3) ใน 3.3.2 ที่ความเข้มข้นจาก 3.3.6

3. ป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเข้ามอดูลเส้นใยกลวงแบบไหลสวนทางกัน อัตราการไหลเท่ากันที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบต่อเนื่อง ดังรูปที่ 3.3

4. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก ที่เวลา 60 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเครื่อง ICP-AES

5. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) โดยปรับอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100, 150, 200, 250, 300, 350 และ 400 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ

3.3.8 ศึกษาเวลาในการสกัด

1. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวปริมาตร 500 mL ที่ใช้ในมอดูลเส้นใยกลวงด้วยสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.2 ใช้ความเข้มข้นของสารสกัดที่เหมาะสมจาก 3.3.4 ทำการทดลองเช่นเดียวกับ 3.3.2

2. ใช้สารละลายนำกลับที่ใช้คู่กันกับสารสกัดที่เลือกจากข้อ (3) ใน 3.3.2 ที่ความเข้มข้นจาก 3.3.6

3. ป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเข้ามอดูลเส้นใยกลวงลักษณะการไหลเป็นแบบกะไหลสวนทางกัน ดังรูปที่ 3.2 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันจากค่าที่เหมาะสมใน 3.3.7

4. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออกที่เวลา 50, 100, 150, 200, 250 และ 300 นาที ไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเครื่อง ICP-AES

3.4 ขั้นตอนการทำความสะอาดมอดูลเส้นใยกลวง

หลังจากทำการทดลองทุกครั้งจะต้องทำความสะอาดมอดูลเส้นใยกลวงเพราะอาจมีการอุดตันในรูพรุนเส้นใยกลวง (Fouling) จากตะกอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา หรือสิ่งสกปรกที่ตกค้างในสารละลายป้อน และทำให้การถ่ายเทมวลลดลงได้ ขั้นตอนการทำความสะอาดมอดูลเส้นใยกลวง ดังนี้

1. ใช้น้ำกลั่นไหลผ่านมอดูลเส้นใยกลวง ประมาณ 10-15 นาที

2. เลือกใช้ตัวทำละลายที่สามารถละลายสารที่อุดตันในรูพรุนของเส้นใยกลวง ซึ่งในที่นี้เลือกใช้กรดฟอสฟอริกผสมกับกรดไนตริกในสัดส่วนโดยปริมาตร 2: 3 ให้ไหลวนในมอดูลเส้นใยกลวงเป็นเวลา 15-30 นาที

3. ใช้น้ำกลั่นไหลผ่านในมอดูลเส้นใยกลวง ประมาณ 10-15 นาที จนแน่ใจว่าสามารถกำจัดตัวทำละลายในรูพรุนของเส้นใยกลวงได้หมด

4. หลังจากการทำความสะอาดแล้วต้องทำให้เส้นใยกลวงแห้ง โดยให้อากาศไหลผ่านมอดูลเส้นใยกลวง หรืออาจจะใช้ไอโซโพรพานอล (Isopropanol) ไหลวนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เส้นใยกลวงแห้งเร็วยิ่งขึ้น

บทที่ 4

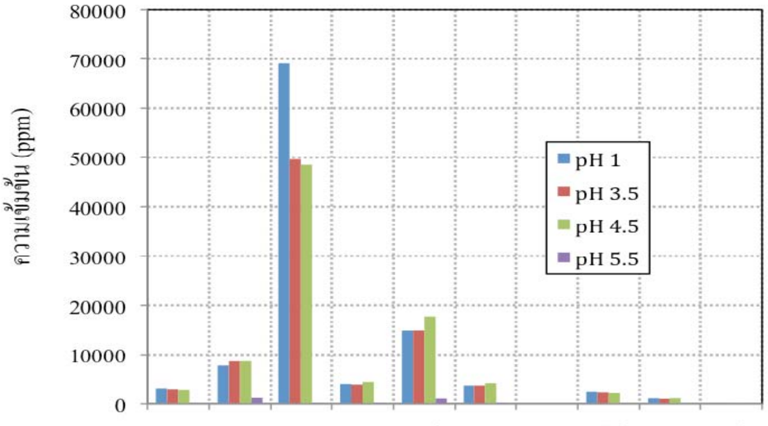
ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล

บทนี้แสดงผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง ได้แก่ ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน ชนิดของสารสกัด การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ ความเข้มข้นของสารสกัด อัตราส่วนความเข้มข้นของสารสกัดหลักและสารสกัด TOA ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ และเวลาในการสกัด และการประยุกต์แบบจำลองของการถ่ายเทมวลกับผลการทดลอง

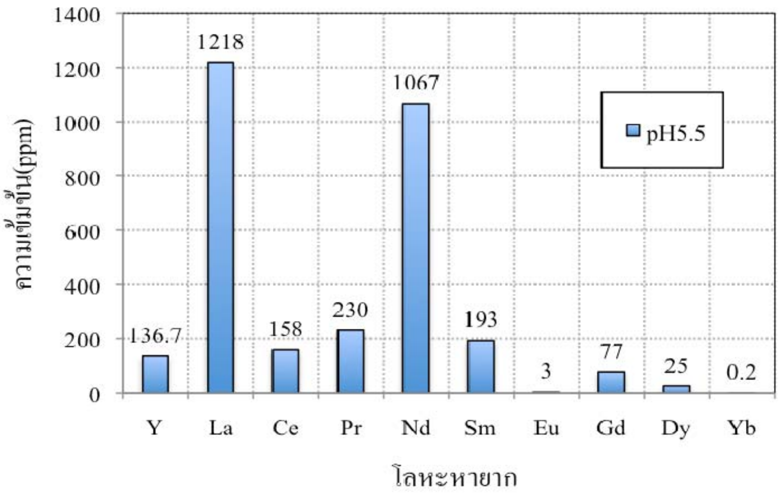
4.1 ผลการทดลอง

4.1.1 ผลของความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนต่อการตกตะกอนไอออนซีเรียม

ในงานวิจัยนี้พบว่าที่ความเป็นกรด-เบส 5.5 สามารถตกตะกอนซีเรียมได้มากที่สุด (รูปที่ 4.1) และแสดงความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เหลือในสารละลายไนเทรตที่ความเป็นกรด-เบส 5.5 ดังรูปที่ 4.2



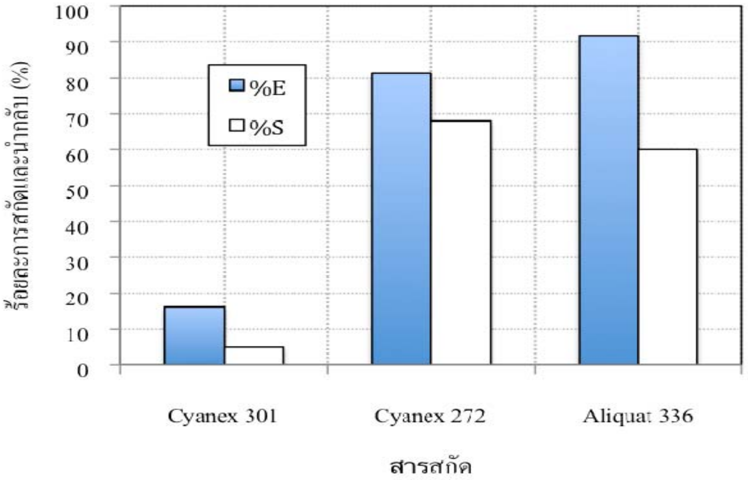
รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายไนเทรตที่ความเป็นกรด-เบส 1, 3.5, 4.5, 5.5



รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายไนเทรตที่ความเป็นกรด-เบส 5.5

4.1.2 ผลของชนิดของสารสกัด

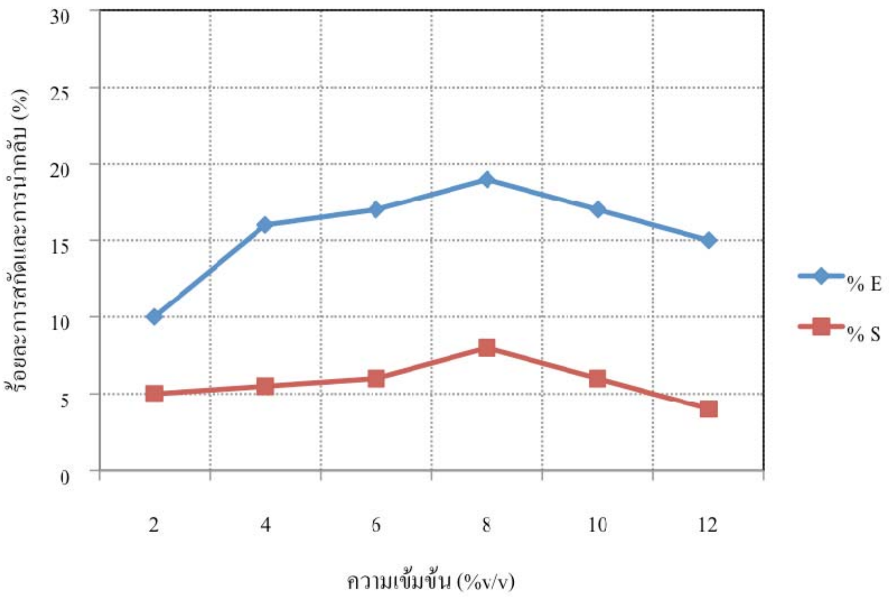
เมื่อเปรียบเทียบการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยสารสกัด Aliquat 336, Cyanex 272 และ Cyanex 301 โดยให้ตัวแปรอื่นคงที่ การไหลแบบต่อเนื่อง สารป้อนและสารละลายนำกลับไหลแบบสวนทางกัน พบว่าร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยสารสกัด Aliquat 336 เท่ากับ 91 % และ 61 % ส่วนสารสกัด Cyanex 272 สกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมได้ 81 % และ 69 % ดังรูปที่ 4.3 เนื่องจากร้อยละการนำกลับของสารสกัด Cyanex 272 สูงกว่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารสกัด Cyanex 272 ศึกษาตัวแปรอื่นในการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับชนิดของสารสกัด

4.1.3 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด TOA

การทดลองนี้ศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้สารสกัด TOA ความเข้มข้น 2-12 % (v/v) สกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม 1 รอบปฏิบัติการ (60 นาที) กำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับเท่ากับ 0.6 M อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากัน 100 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ผลดังรูปที่ 4.4

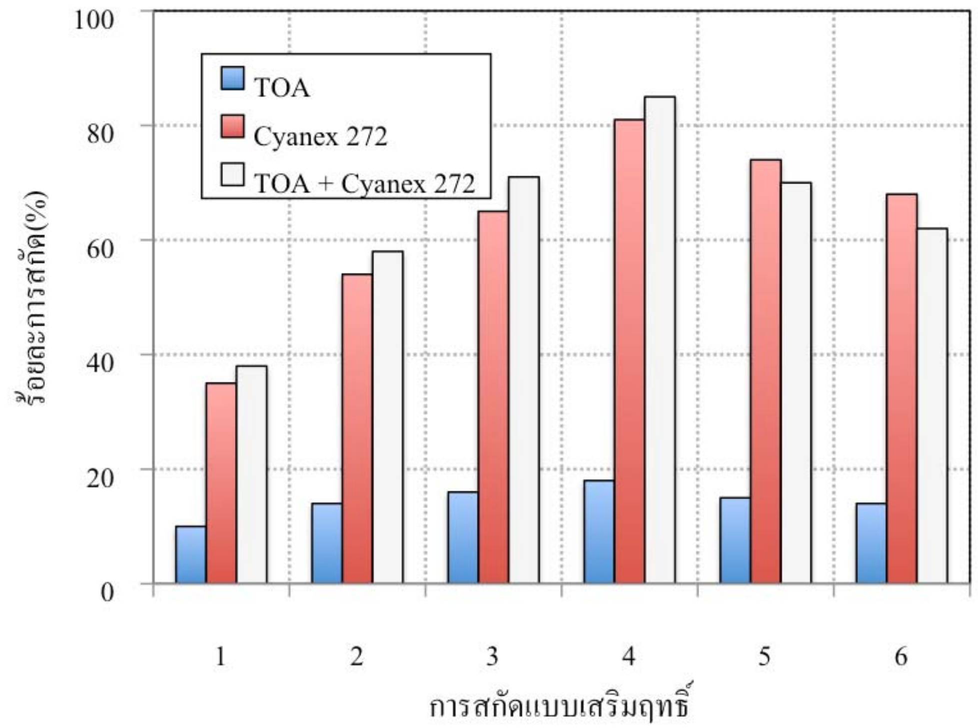


รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับความเข้มข้นของสารสกัด TOA ในช่วงความเข้มข้น 0.2-12 % (v/v)

จากรูปที่ 4.4 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารสกัด TOA เปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (เพราะ TOA เป็นสารสกัดประเภทเบสที่ชอบทำปฏิกิริยากับไอออนลบ) และเปอร์เซ็นต์การนำกลับต่ำ ดังนั้นสารสกัด TOA ไม่มีความเหมาะสมนักสำหรับเป็นสารสกัดเสริมฤทธิ์กับสารสกัด Cyanex 272

4.1.4 ผลของความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA

แม้ว่าประสิทธิภาพการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยสารสกัด TOA เพียงชนิดเดียวไม่สูง แต่ได้ทดสอบการใช้ร่วมกับสารสกัด Cyanex 272 ในอัตราส่วนของ Cyanex 272 และ TOA 2:2, 5:2, 7:2 และ 10:2, 13:2,15:2 % (v/v) ตามลำดับ โดยกำหนดให้ตัวแปรอื่นคงที่ แสดงผลในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมกับความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA ที่อัตราส่วน 1) 2:2, 2) 5:2, 3) 7:2, 4) 10:2, 5) 13:2 และ 6) 15:2 % (v/v)

พบว่าสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA สามารถสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมได้สูงกว่าการใช้สารสกัด Cyanex 272 หรือ TOA เพียงชนิดเดียว และที่อัตราส่วนสารสกัด Cyanex 272 และ TOA เป็น 10:2 % (v/v) ได้ผลการสกัดสูงขึ้น เพราะเมื่อพิจารณาจากสมการที่ 2.7 และ 2.9 ในขั้นตอนแรกไอออนเพรซีโอดิเมียมจะทำปฏิกิริยากับสารสกัดหลัก คือ Cyanex 272 (HR) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน PrR_3 จากนั้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับสารสกัด TOA เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $PrR_3(TOA)_3$ และ TOA เป็นสารที่เลี่ยงไม่ให้เกิดอิมัลชั่นหรือเฟสที่ 3 ได้ (Teramoto M. et al., 1987) จึงช่วยสกัดไอออนได้บ้าง เมื่อ Cyanex 272 เพิ่มขึ้น ร้อยละการสกัดลดลง เพราะสารละลายในเยื่อแผ่นเหลวมีความหนืดสูงขึ้น แต่เนื่องจากร้อยละการสกัดที่ใช้สารสกัดผสมไม่แตกต่างมากนักกับกรณีที่ใช้สารสกัดหลักเพียงชนิดเดียว ดังนั้นการศึกษาตัวแปรอื่นๆ ต่อไปจึงใช้ Cyanex 272 เพียงชนิดเดียว

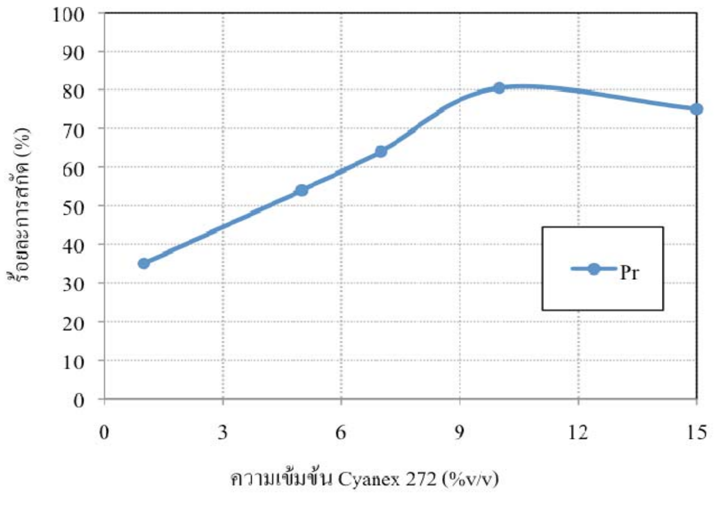
4.1.5 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272

ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ที่ใช้อยู่ในช่วง 1-15 % (v/v) โดยกำหนดตัวแปรอื่นๆ คงที่ ได้ผลดังรูปที่ 4.6 พบว่าร้อยละการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 เพิ่มขึ้นถึงประมาณ 10 % (v/v) เพราะเมื่อความเข้มข้นของสารสกัดเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะมากขึ้นตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ ร้อยละการสกัดสูงสุดเท่ากับ 81 % หลังจากนั้นจะลดลงที่ความ เข้มข้นตั้งแต่ 10-15 % (v/v) เพราะความเข้มข้นของสารสกัดที่สูงเกินไปทำให้สารละลายในเยื่อแผ่นเหลวมีความหนืดสูงขึ้น (Luccio et al., 2000) ไอออนเชิงซ้อนแพร่ได้ช้าลง ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนเชิงซ้อนระหว่างสารสกัดกับไอออนเพรซีโอดิเมียมที่ละลายในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวมีค่าน้อยลง ดังสมการของ Stokes และ Einestien (Schulz, 1998; Cussler, 1997)

$$D = k_B T / 6\pi\eta r \qquad (4.1)$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว η คือ ความหนืดของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว r คือ รัศมีโมเลกุลของสารที่แพร่

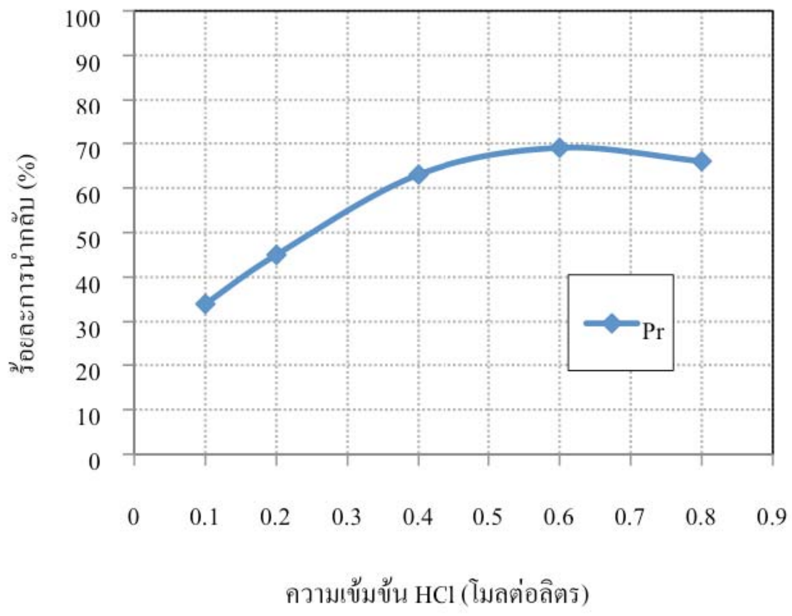
นอกจากนี้อาจเพราะมีไอออนเชิงซ้อนบางส่วนเกาะที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว ทำให้ปริมาณไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ดีกล่าวได้ว่าสารสกัด Cyanex 272 เป็นสารสกัดที่ใช้สกัดและคัดเลือกโลหะหายากได้ (Xiaobo et al., 2005)



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมกับความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น 1-15 % (v/v)

4.1.6 ผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก

การทดลองนี้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1-0.8 โมลต่อลิตร ต่อการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม กำหนดให้ตัวแปรอื่นคงที่ ใช้สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) แสดงผลดังรูปที่ 4.7

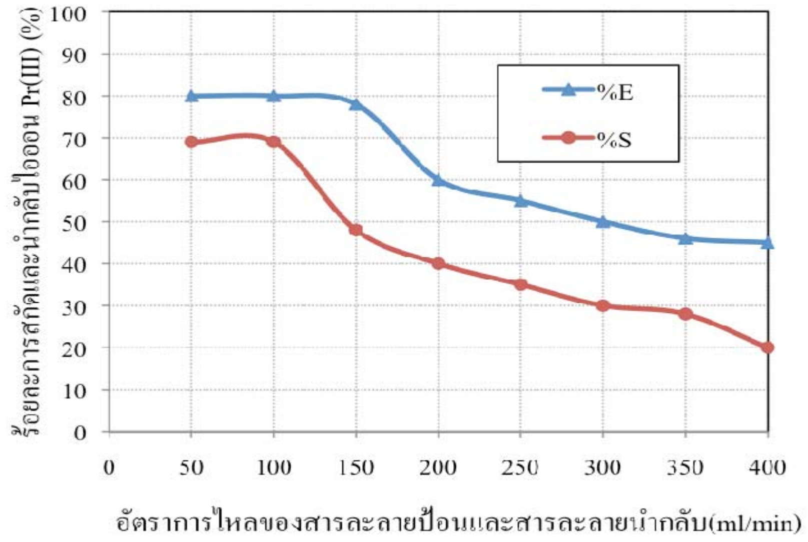


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1-0.8 โมลต่อลิตร โดยใช้ Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v)

จากรูปที่ 4.7 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก 0.1-0.6 โมลต่อลิตร ทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ และร้อยละการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมสูงขึ้น แต่เนื่องจากพื้นที่ในการถ่ายเทมวลของมอดูลเส้นใยกลวงคงที่ จึงมีอัตราการถ่ายเทมวลที่จำกัด ดังนั้นแม้ว่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้น (0.6-0.8 โมลต่อลิตร) ร้อยละการนำกลับก็ไม่สามารถเพิ่มขึ้นและจะลดลงในที่สุด (วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา, 2541)

4.1.7 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ

การศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 และ 400 มิลลิลิตรต่อนาที ต่อการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม เมื่อตัวแปรอื่นคงที่ ใช้สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) และสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.6 M แสดงผลดังรูปที่ 4.8

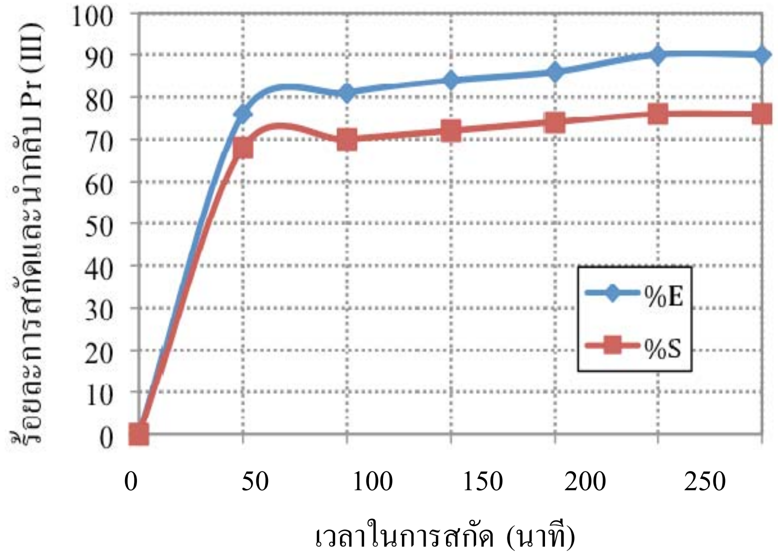


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ โดยใช้ Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) และสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.6 M

จากรูปที่อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ 50 และ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมสูง (เลือก 100 มิลลิลิตรต่อนาที เพราะการไหลที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ช้า) เมื่ออัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเพิ่มขึ้น ร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมลดลง อัตราการไหลที่สูงขึ้นทำให้เวลาในการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมลดลง นอกจากนี้ยังทำให้เกิดแรงเฉือน (Shear force) จากการไหลผ่านผิวสัมผัสของสารละลายในมอดูลเยื่อแผ่นเหลว (ฑรรชนก ประภาสวัสดิ์, 2549) และส่งผลต่อการลดความสามารถของแรงแคปิลลารีในการยึดเยื่อแผ่นเหลวที่ฝังอยู่ในรูพรุนเส้นใยกลวง ทำให้เยื่อแผ่นเหลวหลุดออกจากรูพรุน

4.1.8 ผลของเวลาในการสกัด

ในการศึกษาเวลาในการสกัด ดังรูปที่ 4.9 พบว่าร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการสกัดเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นคงที่ แสดงว่าระยะเวลาที่ศึกษา ถึง 250 นาที เยื่อแผ่นเหลวยังมีเสถียรภาพและสามารถสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมได้ดีค่าสูงสุดเท่ากับ 91 และ 75 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมกับเวลาในการสกัด โดยใช้ Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) และสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.6 M

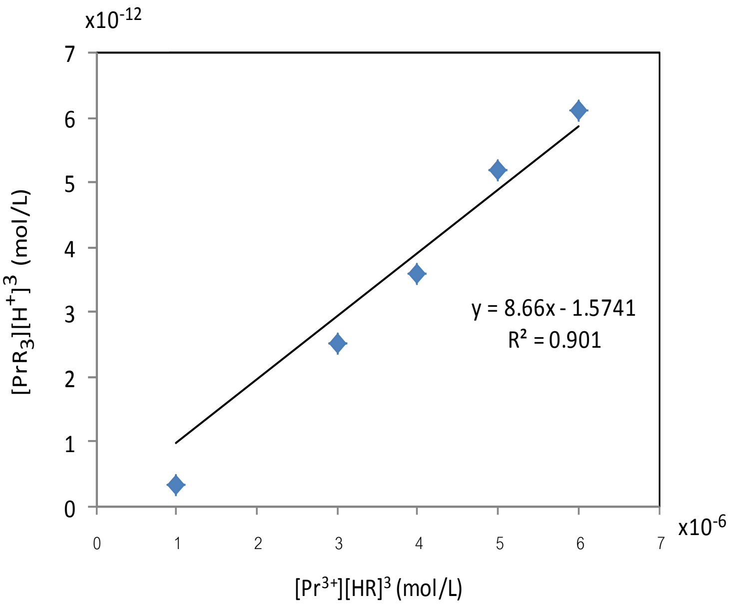
4.2 การประยุกต์แบบจำลองของการถ่ายเทมวลกับผลการทดลอง

4.2.1 การคำนวณค่าคงที่สมดุลและค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

การคำนวณค่าคงที่สมดุลและค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมโดยใช้สมการที่ 2.10 และสมการที่ 2.34 ซึ่งค่าคงที่สมดุลที่ได้จากกราฟในรูปที่ 4.10 มีค่าเท่ากับ 0.198 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การกระจายเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวง 1-10 % (v/v) แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมที่สมดุล ที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1.0-10.0 % (v/v)

ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 (% v/v)	**D**
1.0	0.34
5.0	0.56
7.0	1.54
10.0	4.68

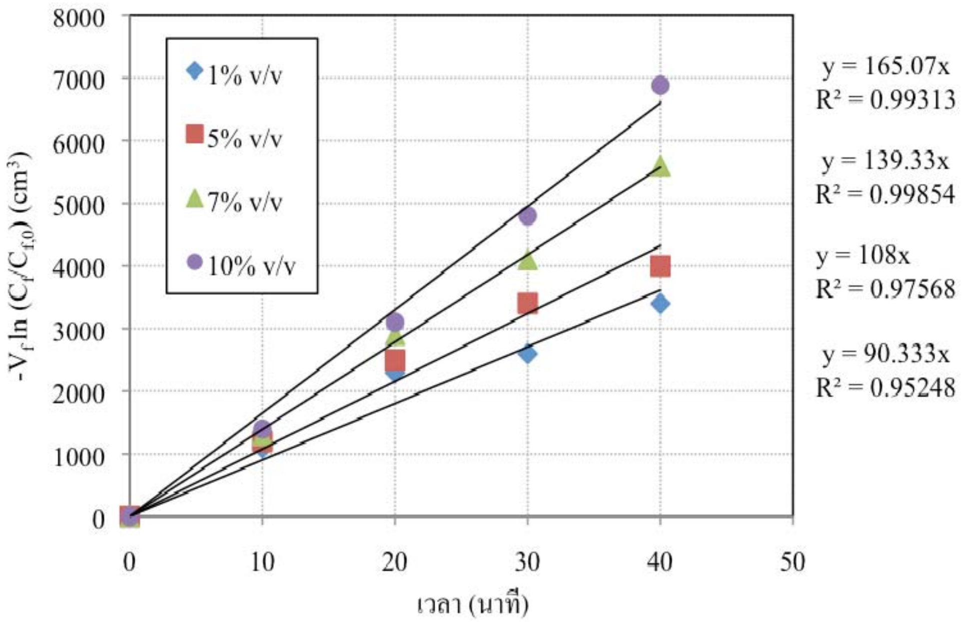


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นและสุดท้ายของสารสกัด Cyanex 272 ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวง 1.0-10.0 % (v/v)

4.2.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

จากการทดลองศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวงต่อการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลาต่างๆ เปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1.0-10.0% (v/v) และแทนในสมการที่ 2.35 และ 2.36 เพื่อหาสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมจากกราฟระหว่าง

$-V_f \cdot \ln(C_f / C_{f,0})$ กับ เวลา ดังรูปที่ 4.11 ความชันของกราฟ คือ $AP \cdot \phi/(\phi+1)$ ซึ่งทำให้หาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) ดังแสดงในตารางที่ 4.2



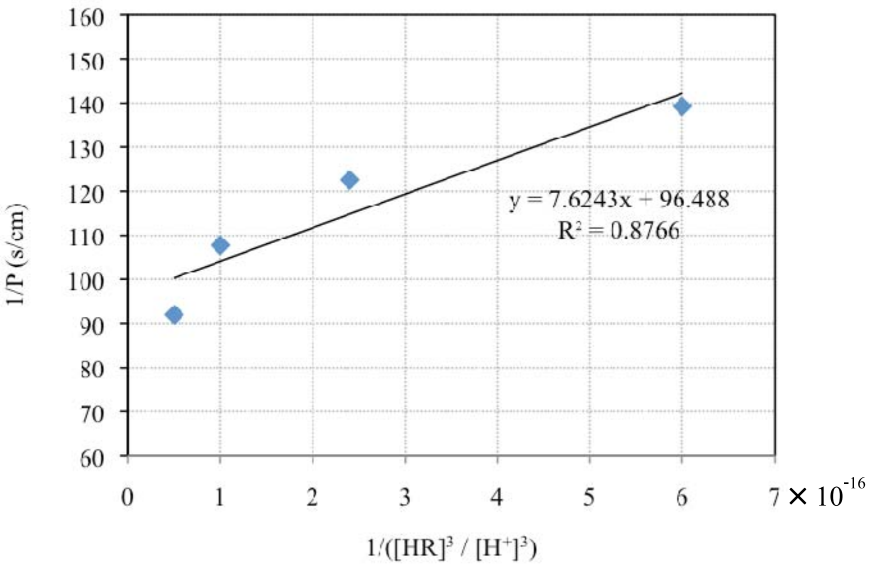
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \cdot \ln(C_f/C_{f,0})$ ของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนกับเวลา เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวง 1.0-10.0 % (v/v) (pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 5.5)

ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1.0-10.0 % (v/v)

ความเข้มข้นสารสกัด Cyanex 272 (% v/v)	P (cm/s × 10^2)
1.0	2.67
5.0	3.81
7.0	5.19
10.0	6.37

4.2.3 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลวของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

จากค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมในตารางที่ 4.2 สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) ได้จากสมการที่ 2.44 โดยสร้างกราฟระหว่าง 1/P กับ $1/([HR]^3/[H^+]^3)$ ดังรูปที่ 4.12 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมสารละลายป้อน (k_i) จากจุดตัดแกน 1/P และค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) จากความชันของกราฟ ซึ่งคือเทอม $(r_i/r_{lm})\cdot(1/K_{ex}\cdot k_m)$ ในรูปที่ 4.12

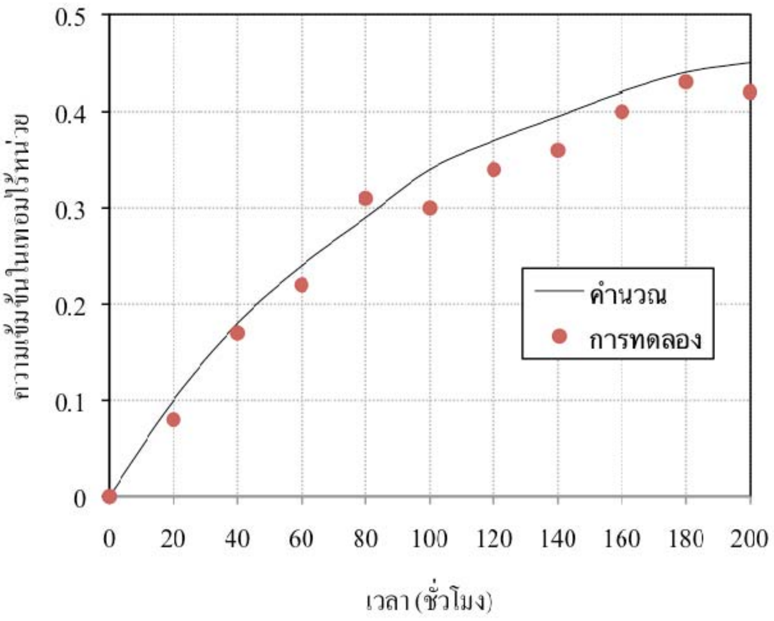


รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง 1/P กับ $1/[HR]^3/[H^+]^3$ เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลเส้นใยกลวง ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 ความเข้มข้นของ Cyanex 272 10 % (v/v) ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก 0.6 M

4.2.4 การคำนวณความเข้มข้นไร้หน่วยในวัฏภาคสารละลายนำกลับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

ความเข้มข้นไร้หน่วยของไอออนเพรซีโอดิเมียมในวัฏภาคสารละลายนำกลับเป็นตัวแทนในการบอกปริมาณของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่นำกลับได้ ความเข้มข้นไร้หน่วยมีประโยชน์ใน

การประยุกต์ขยายขนาดระบบการสกัดและนำกลับด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงระดับอุตสาหกรรม (สมการที่ 2.51 ตัวแปร γ_f และ γ_s พื้นที่ผิวสัมผัสของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวภายในท่อของมอดูลเส้นใยกลวง และที่ชั้นเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง ตามลำดับ) ในการหาค่าความเข้มข้นไร้หน่วยของไอออนเพรซีโอดิเมียมในวัฏภาคสารละลายนำกลับ ที่เวลาต่างๆ ได้จากสมการที่ 2.51 พบว่าเมื่อเวลาในการสกัดเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นที่อยู่ในเทอมไร้หน่วยมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าเยื่อแผ่นเหลวยังมีเสถียรภาพในการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม ซึ่งผลการทดลองมีค่าสอดคล้องกับการคำนวณ ดังรูปที่ 4.13 แสดงว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงที่สร้างขึ้นมีความถูกต้อง และสามารถบอกค่าความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในวัฏภาคสารละลายนำกลับที่เวลาใดๆ ได้

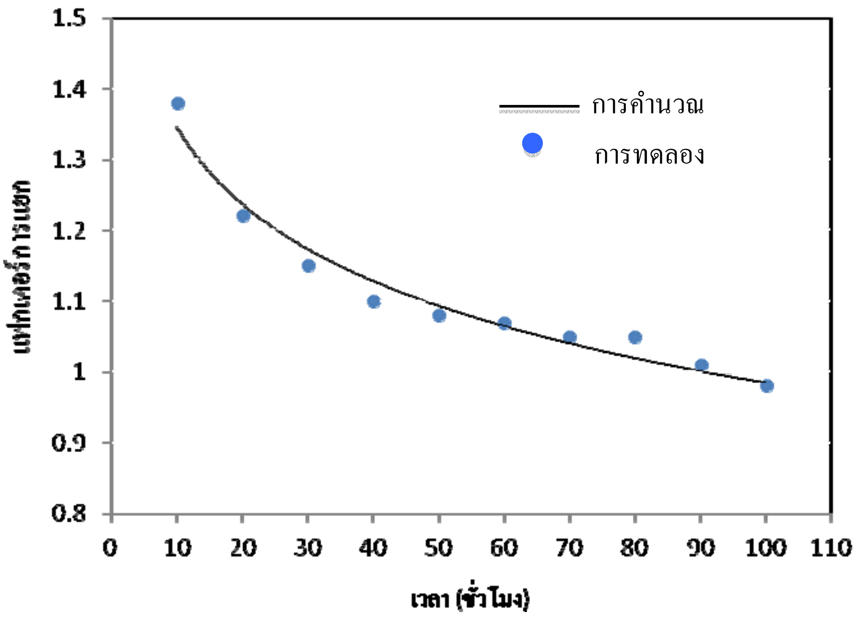


รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นไร้หน่วยในวัฏภาคสารละลายนำกลับกับเวลาในการสกัดแยกไอออนเพรซีโอดิเมียม

4.2.5 การคำนวณค่าแฟกเตอร์การแยก (Separation factor) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

ค่าแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเป็นค่าที่ระบุว่าไอออนเพรซีโอดิเมียมสามารถถูกแยกออกจากไอออนผสมของธาตุโลหะหายากได้มากน้อยเพียงใด การคำนวณแฟกเตอร์การแยกของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลาต่างๆ ใช้สมการที่ 2.52 และแสดงผลเป็นเส้นกราฟพร้อมกับเปรียบเทียบกับผลการทดลองดังในรูปที่ 4.14 พบว่าค่าแฟกเตอร์การแยกลดลงตามเวลาในการ

สกัดที่เพิ่มขึ้น และหลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 50 ชั่วโมง มีแนวโน้มคงที่ เป็นเพราะปริมาณไอออนเพรซีโอดิเมียมถูกแยกออกจากไอออนผสมของธาตุโลหะหายากไปแล้วบางส่วน ค่าแฟกเตอร์การแยกที่คำนวณได้สอดคล้องกับผลการทดลองแสดงว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมตามสมการที่ 2.52 สามารถบอกค่าการแยกของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลาต่างๆ ได้



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมเทียบกับเวลา

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมออกจากสารละลายผสมของไอออนธาตุหายากด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง สรุปได้ดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ตัวแปรที่ใช้ในการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมในงานวิจัยนี้

เรื่องที่ศึกษา	ช่วงที่ศึกษา	ค่าที่เหมาะสม
1. ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนต่อการตกตะกอนไอออนซีเรียม	pH 1-5.5	pH 5.5
2. ชนิดของสารสกัด	Aliquat 336, Cyanex 272 และ Cyanex 301	Cyanex 272
3. ความเข้มข้นของสารสกัดเสริมฤทธิ์ TOA	2-12 % (v/v)	ช่วยสกัดได้ไม่ดีนัก
4. ความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA ที่อัตราส่วนต่างๆ	2:2, 5:2, 7:2, 10:2, 13:2, 15:2 % (v/v)	10:2 % (v/v)
5. ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272	1-15 % (v/v)	10 % (v/v)
6. ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก	0.1-0.8 M	0.6 M
7. อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ	50-400 mL/min	100 mL/min
8. เวลาในการสกัด	50-300 นาที	50 นาที

1. ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน ที่ 5.5 สามารถตกตะกอนซีเรียมได้มากที่สุด
2. ร้อยละการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมด้วยสารสกัด Aliquat 336 สูงกว่าสารสกัด Cyanex 272 ประมาณ 10 % แต่ร้อยละการนำกลับของสารสกัด Cyanex 272 สูงกว่า ดังนั้นสารสกัด Cyanex 272 จึงเป็นสารสกัดที่เหมาะสมกว่า
3. TOA ไม่มีความเหมาะสมนักสำหรับเป็นสารสกัดเสริมฤทธิ์กับสารสกัด Cyanex 272 เพราะค่าร้อยละการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมต่ำ

4. เมื่อใช้สารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA สามารถสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมได้สูงกว่าการใช้สารสกัด Cyanex 272 หรือ TOA เพียงชนิดเดียว และที่อัตราส่วน Cyanex 272 และ TOA 10:2 % (v/v) ได้ผลการสกัดสูงขึ้น

5. ร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 เพิ่มขึ้นถึงประมาณ 10 % (v/v) หลังจากนั้นการสกัดจะลดลง ร้อยละการสกัดและนำกลับสูงที่สุดเท่ากับ 81 และ 69 ตามลำดับ

6. เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก 0.1-0.6 โมลต่อลิตร ร้อยละการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมสูงขึ้น และสูงสุดที่ 69 % เมื่อความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเท่ากับ 0.6 โมลต่อลิตร

7. อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ศึกษา 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 และ 400 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหล 50 และ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมสูง เมื่ออัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเพิ่มขึ้น ร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมลดลง อัตราการไหลที่เหมาะสมคือ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เพราะอัตราการไหลที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาทีช้ากว่า

8. เมื่อเวลาในการสกัดเพิ่มขึ้น ร้อยละการสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมเพิ่มขึ้น ระยะเวลาในการสกัดที่ศึกษาถึง 250 นาที เยื่อแผ่นเหลวยังมีเสถียรภาพ และสามารถสกัดและนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียมได้เท่ากับ 91 และ 75 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีความสำคัญต่อการสกัดและนำกลับไอออนด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง ดังนั้นควรควบคุมค่าความเป็นกรด-เบสให้คงที่ โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ปรับค่าความเป็นกรด-เบสในระหว่างการปฏิบัติการ

2. สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต้องไม่มีอนุภาคปนเปื้อน เพราะจะทำให้เกิดการอุดตันในเส้นใยกลวงได้ ดังนั้นต้องกรองก่อนที่จะนำเข้าสู่มอดูลเส้นใยกลวง

3. ศึกษาความเป็นไปได้ในการเพิ่มขนาดของกระบวนการสกัดและนำกลับเพรซีโอดิเมียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กัลยา ช่างเครื่อง. ผลของความเข้มข้นของไตรบิวทิลฟอสเฟตในน้ำมันก๊าดต่อค่าคงที่สมดุลการสกัดไอออนธาตุหายาก. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

ทศพร สุภาจรูญ. การสกัดเสริมฤทธิ์แยกไอออนอิตเทรียมจากธาตุหายากด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

ฑรรชนก ประภาสวัสดิ์. การแยกไอออนอาร์เซนิกโดยการใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

นิสิต สุไลมาน. การสกัดนีโอดีเนียมโดยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

ประกร รามกุล. การแยกไอออนผสมของแลนทานัมและนีโอดีเมียมโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.

วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา. อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายผสมกรดอะซิติกกับโซเดียมอะซิเตตต่อการสกัดแยกไอออนสังกะสีด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.

อุรา ปานเจริญ. การสกัดไอออนโลหะด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

เอกพิชญ์ ทรงคุณ. การถ่ายเทมวลโคบอลต์ไอออนด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

ภาษาอังกฤษ

Bird, R.B., Stewart, W. E., and Light E.N. Transport Phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

Cussler, E.L. Diffusion Mass Transfer in Transfer in Fluid Systems. USA: Cambridge University Press, 1997.

Dahuron L., and E.L. cussler. 1988. Protein extractions with hollow fibers. AIChE. 34 (1): 231.

Danesi, P. R., and Rickert, P.G. Some observation on the Performance of Hollow Fiber Supported Liquid Membranes for Co-Ni Separations. Solvent Extraction and Ion Exchange 4 (1986): 149-164.

Duyckaerts, G., and Desreux, J.F. Recent Development and New Combinations of Extractants in Synergistic Process. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1997.

Enghag, P. Encyclopedia of the Elements: Technical Data-History Processing-Applications. USA: John Wiley & Sons, 2004.

Fermandez, L., Aparicio, J., and Muhummed, M. The role of feed metal concentration in the coupled transport of zinc through a bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid solid supported liquid membrane from aqueous perchlorate media. Separation Science and Technology 22 (1987): 1575-1593.

Gaikwad A. G. Synergic transport of yttrium metal ions through supported membrane. The Journal of Biochemical Engineering 17 (2003): 327-334.

Gajda, B., and Bogacki, M.B. The effect of TBP on the extraction of nickel (II) and cobalt (II) ions with D2EHPA. Physicochemical Problems of Mineral Processing 41 (2007): 145-152.

Huang, D., Kelong, H., Chen, S., Liu, S., and Yu, J. Rapid reaction diffusion model for the enantioseparation of phenylalanine across hollow fiber supported liquid membrane. Journal Separation Science and Technology 43 (2008): 259-272.

Kumar, A., Haddad, R., Benzal, G., Ninou, R., and Sastre, A.M. Use of modified membrane carrier system for recovery of gold cyanide from alkaline cyanide media using hollow fiber supported liquid membranes: feasibility studies and mass transfer modeling. Journal of Membrane Science 174 (2000): 17-30.

Li, W., Wang, X., Meng, S., and Li, D. and Xiong, Y. Extraction and separation of yttrium from the rare earths with sec-octylphenoxy acetic acid in chloride media. Separation and Purification Technology 54 (2007): 164-169.

Lothongkum, A.W., Suren, S., Chaturabul S., Thamphiphit, N., and Pancharoen, U. Simultaneous removal of arsenic and mercury from natural-gas-co-produced water from the Gulf of Thailand using synergistic extractant via HFSLM. Journal of Membrane Science 369 (1-2)(2011) : 350-358.

Luccio, M.D., Smith, B.D., Kida, T., Borges, C.P., and Alves, T.L.M. Separation of fructose from a mixture of sugars using supported liquid membranes. Journal of Membrane Science 174 (2000): 217-224.

Marr, R., and Kopp, A. Liquid membrane technology a survey of phenomena, mechanism and models. International Chemical Engineering 22 (1982): 44-59.

Mathur, J.N. Synergism of trivalent actinides and lanthanides. Solvent Extraction and Ions Exchange 1 (1983): 349-412.

Nakano, M., Takahashi, K., and Takeuchi, H. A Method for Continuous Operation of Supported Liquid Membranes. Journal of Chemical Engineering of Japan 20 (1987): 326-328.

O' Hara, P.A., and Bohrer, M.P. Supported Liquid Membrane for Copper Transport. Journal of Membrane Science 44 (1989): 273-287.

Porter C. Handbook of Industrial Membrane Technology New Jersey: Noyes Publications, 1990.

Ramakul, P., and Pancharoen, U. Synergistic extraction and separation of mixture of lanthanum and neodymium by hollow fiber supported liquid membrane. Korean Journal of Chemical Engineering 20 (2003): 724-730.

Ramakul P., Nakararueng, K., and Pancharoen, U. One-through selective separation of copper, chromium and zinc ions by hollow fiber supported liquid membrane. Korean Journal of Chemical Engineering 21 (2004): 1212-1217.

Ramakul, P., Weerawat, P., Pancharoen, U., and Hronec, M. Selective separation of trivalent lanthanide from mixture by hollow fiber supported liquid membrane. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineering 36 (2005): 459-465.

Ramakul, P., Supajaroon, T., Prapasawat, T., Pancharoen, U., and Lothongkum, A. W. Synergistic separation of yttrium ions in lanthanide series from rare earths mixture via hollow fiber supported liquid membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009): 224-228.

Pancharoen, U., Ramakul, P., and Weerawat, P. Purely extraction and separation of mixture of cerium(IV) and lanthanum(III) via hollow fiber supported liquid membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 11 (2005): 926-931.

Rathore, N. S., Sonawane, J.V., Kumar, A., Venugopalan, A. K., Singh, R. K., Bajpai, D. D., and Shukla, J. P. Hollow fiber supported liquid membrane: a novel technique for separation and recovery of plutonium from aqueous acidic wastes. Journal of Membrane Science 189 (2001): 119-128.

Schultz, G. Separation Techniques with Supported Liquid Membrane. Desalination 68 (1988): 191-202.

Seader, J. D., and Ernest, J. H. Separation Process Principles. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.

Sheng, S. F., Hideto, M., and Masaaki, T. Ce(III) recovery by supported liquid membrane using polyethylene hollow fiber prepared via thermally induced phase separation. Separation and Purification Technology 36 (2004): 17-22.

Shiau, Ching-Yeh and Chen, Pai-Zoh. Theoretical analysis of copper-ion extraction through hollow fiber supported liquid membranes. Separation Science and Technology 28 (1993): 2149-2165.

Tanigaki, M., Shiode, T., Ueda, M., and Eguchi, W. Facilitated Transport of Zinc Chloride Through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Part I Transport Mechanism. Separation Science and Technology 23 (1988): 1145-1159.

Tavlarides, L.L., Bae, J.H., and Lee, C.K. Solvent Extraction, Membrane and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation. Separation Science and Technology 22 (1987): 581-617.

Teramoto, M., Masayuma, H., Takaya, H., and Asano, S. Development of spiral-type supported liquid membrane module for separation and concentration metal ions. Separation Science and Technology 22 (1987): 2175-2201.

Xiaobo, S., Junmei, Z., Shulan, M., and Deqian, Li. Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis (2, 4, 4-tri methylpentyl) phosphinic acid. Analytica Chimica Acta 533 (2005): 83-88.

Yang, Ming-Chien and Cussler, E.L. Designing Hollow Fiber Contractor. AIChE Journal 32 (1986): 1910-1916.

Ying, X., Dongbei, W., and Deqian, Li. Mass transfer kinetics of yttrium(III) using a constant interfacial cell with laminar flow. Part II extraction. Hydrometallurgy 82 (2006): 184-189.

http://www.liqui-cel.com. [2010, Jan 10]

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ก-1 การคำนวณร้อยละการสกัด และร้อยละการนำกลับ

สมการที่ใช้ในการคำนวณ

$$\%\text{Extraction} = \frac{C_{f,\,in} - C_{f,\,out}}{C_{f,\,in}} \times 100 \quad (1)$$

$$\%\text{Stripping} = \frac{C_{s,out}}{C_{f,in}} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ

$C_{f,in}$ = ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายป้อนขาเข้า (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$C_{f,out}$ = ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายป้อนขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$C_{s,out}$ = ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายนำกลับขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ข้อมูลจากภาคผนวก ข ตารางที่ ข-4 ที่ความเข้มข้นของ Cyanex 272 เท่ากับ 10 % (v/v) ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนขาเข้าเท่ากับ 230 ppm (mg/L) ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนขาออกเท่ากับ 43.24 ppm (mg/L) แทนค่าในสมการที่ 1

ร้อยละการสกัด $= \frac{230 - 43.24}{230} \times 100$

$= 81.20$

ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายนำกลับขาออกท่ากับ 158.78 ppm (mg/L) แทนค่าในสมการที่ 2

ร้อยละการนำกลับ $= \frac{158.78}{230} \times 100$

$= 69.03$

ก-2 ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant, K_{ex}) และค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient, D) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

คำนวณค่าคงที่สมดุลจากปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม จากสมการที่ 2.9 และ 2.10

$$Pr^{3+} + 3HR \rightleftharpoons PrR_3 + 3H^+$$

$$K_{ex} = \frac{[PrR_3]\cdot[H^+]^3}{[Pr^{3+}]\cdot[HR]^3}$$

$[Pr^{3+}]$ ในสารละลายป้อนขาเข้า = 8.6×10^{-4} โมลต่อลิตร (230 ppm)

$[Pr^{3+}]$ สารละลายป้อนขาออก = 1.63×10^{-4} โมลต่อลิตร (43.24 ppm)

ไอออนเพรซีโอดิเมียมที่ทำปฏิกิริยา = $8.6 \times 10^{-4} - 1.63 \times 10^{-4}$ โมลต่อลิตร

= 6.97×10^{-4} โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่ทำปฏิกิริยาจะเท่ากับความเข้มข้นของไอออนเชิงซ้อน $[PrR_3]$ ที่เกิดขึ้น มีค่า 6.97×10^{-4} โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นที่เวลาเริ่มต้นมีค่าดังนี้

$[Pr^{3+}]$ = ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนขาเข้า 230 ppm

= 8.6×10^{-4} โมลต่อลิตร

$[HR]$ = ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 เท่ากับ10 % (v/v)

= 0.172 โมลต่อลิตร

$[H^+]$ = ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก

= 0.6 โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นที่สมดุลมีค่าดังนี้

$[Pr^{3+}]$	=	ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนขาออก 43.24 ppm
	=	1.63×10^{-4} โมลต่อลิตร
[HR]	=	$0.172 - 3\,(6.97 \times 10^{-4})$ โมลต่อลิตร
	=	0.17 โมลต่อลิตร
$[PrR_3]$	=	6.97×10^{-4} โมลต่อลิตร
$[H^+]$	=	$3\,(6.97 \times 10^{-4})$ โมลต่อลิตร
	=	2.091×10^{-3} โมลต่อลิตร

ดังนั้น $[PrR_3]\,[H^+]^3$

	=	$(6.97 \times 10^{-4}) \times (2.091 \times 10^{-3})^3$
	=	6.37×10^{-12} (โมลต่อลิตร)^4

ดังนั้น $[Pr^{3+}]\,[HR]^3$

	=	$(1.63 \times 10^{-4}) \times (0.17)^3$
	=	8.01×10^{-7} (โมลต่อลิตร)^4

สร้างกราฟระหว่าง $[PrR_3]$ $[H^+]^3$ กับ $[Pr^{3+}]$ $[HR]^3$ ในรูปที่ 4.10 และหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแทนทาลัม (K_{ex}) จากความชันของกราฟได้เท่ากับ 8.7×10^{-6}

ก-3 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient, D)

คำนวณสมการสัมประสิทธิ์การกระจาย จากสมการที่ 2.34

$$D = \frac{[PrR_3]}{[Pr^{3+}]} = K_{ex}\frac{[HR]^3}{[H^+]^3}$$

เมื่อ

K_{ex}	=	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม
	=	8.7×10^{-6}

[HR] = ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 เท่ากับ 10 % (v/v) ที่สมดุล

= 0.17 โมลต่อลิตร

$[H^+]$ = ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกที่สมดุล

= 2.09×10^{-3} โมลต่อลิตร

แทนในสมการที่ 2.34

D = $8.7\times 10^{-6}\times (0.17)^3 / (2.09 \times 10^{-3})^3$

= 4.68

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (D) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมที่สมดุล เท่ากับ 4.68 เมื่อความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 10 % (v/v)

ก-4 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability coefficient, P) (Danesi, 1986)

ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านจากสมการที่ 2.53 และสมการที่ 2.54

$$V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right) = -AP\frac{\phi}{\phi+1}t$$

โดยที่

$$\phi = \frac{Q_f}{PL\varepsilon\pi N r_i}$$

เมื่อ

P = ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (เซนติเมตรต่อวินาที)

V_f = ปริมาตรของสารละลายป้อน (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

C_f = ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลา t (โมลต่อลิตร)

$C_{f,0}$ = ความเข้มข้นของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)

A = พื้นที่การถ่ายเทมวล (ตารางเซนติเมตร)

t = เวลา (วินาที)

Q_f = อัตราการไหลของสารละลายป้อน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที)

L = ความยาวของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

ε = ความพรุนของเส้นใยกลวง

π = 3.1416

N	=	จำนวนเส้นใยกลวงในมอดูล (เส้น)
r_i	=	รัศมีภายในของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)

สัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) ได้จากความชัน $AP\frac{\phi}{\phi+1}$ ของกราฟระหว่าง $-V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right)$ กับเวลา ตัวอย่างข้อมูลของไอออนความเพรซีโอดิเมียมที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 10% (v/v) สำหรับสร้างกราฟ ดังนี้

V_f	=	5,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร (5 ลิตร)
C_f	=	1.63×10^{-4} โมลต่อลิตร (43. 24 ppm)
$C_{f,0}$	=	8.6×10^{-4} โมลต่อลิตร (230 ppm)
A	=	1.4×10^{4} ตารางเซนติเมตร
t	=	3,600 วินาที
Q_f	=	100 มิลลิลิตรต่อนาที
	=	1.67 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที
L	=	20.3 เซนติเมตร
ε	=	0.3
π	=	3.1416
N	=	35,000 เส้น
r_i	=	120×10^{-4} เซนติเมตร

จากรูปที่ 4.11 ความชันที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 10 % (v/v) เท่ากับ 165.07 ซึ่งคือเทอม $AP\frac{\phi}{\phi+1}$ และแทนค่าตัวแปรต่างๆ ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนเพรซีโอดิเมียม (P) ที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 เท่ากับ 10 % (v/v) จากสมการที่ 2.36 เท่ากับ 6.37×10^{-2} เซนติเมตรต่อวินาที

ก-5 ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m)

จากสมการ

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \cdot \frac{1}{K_{ex} k_m [HR]^3/[H^+]^3}$$

โดยที่

P	=	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (เซนติเมตรต่อวินาที)
k_i	=	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (เซนติเมตรต่อวินาที)
r_i	=	รัศมีภายในของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)
r_{lm}	=	รัศมี Log-mean ของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)
K_{ex}	=	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม
k_m	=	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (เซนติเมตรต่อวินาที)

จากค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนเพรซีโอดิเมียม (P) ที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในมอดูลของเส้นใยกลวงต่างๆ สร้างกราฟระหว่าง $\frac{1}{P}$ กับ $1/([HR]^3/[H^+]^3)$ แสดงในรูปที่ 4.12 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) ได้จากจุดตัดแกน $\frac{1}{P}$ และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) ได้จากความชันของกราฟซึ่งคือเทอม $\frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex} k_m}$

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i)

จากรูปที่ 4.12 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) ได้จากจุดตัดแกนโดยที่จุดตัดแกน $\frac{1}{P}$ มีค่าเท่ากับ 97.3 ซึ่งคือเทอม

$$\frac{1}{k_i} = 97.3 \quad s/cm$$

$$k_i = 0.0103 \quad cm/s$$

ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) มีค่า 0.0103 เซนติเมตรต่อวินาที

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m)

จากเทอม $\frac{r_i}{r_{lm}}\frac{1}{K_{ex}k_m}$ ซึ่งคือความชันของกราฟมีค่าเท่ากับ 7.6×10^{-16} $\frac{s/cm}{(cm^3/mol)}$

จากสมการ

$$r_{lm} = \frac{r_o - r_i}{\ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)}$$

เมื่อ

r_o = รัศมีภายนอกของเส้นใยกลวง= 150×10^{-4} เซนติเมตร

r_i = รัศมีภายในของเส้นใยกลวง = 120×10^{-4} เซนติเมตร

ดังนั้น

$$r_{lm} = \frac{150\times10^{-4} - 120\times10^{-4}}{\ln\left(\frac{150\times10^{-4}}{120\times10^{-4}}\right)}$$

$$= 1.34 \times 10^{-2} \quad \text{เซนติเมตร}$$

เมื่อแทนค่าต่างๆ ในเทอม $\frac{r_i}{r_{lm}}\frac{1}{K_{ex}k_m} = 7.6 \times 10^{-16}$ $\frac{s/cm}{(cm^3/mol)}$ จะได้

k_m = 0.788 cm/s นั่นคือ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) มีค่า 0.788 เซนติเมตรต่อวินาที

ก-6 ความเข้มข้นไร้หน่วย (Dimensionless concentration) (Huang, 2008)

ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นไร้หน่วยได้จากสมการที่ 2.51 และสมการที่ 2.53 สำหรับการสร้างกราฟ รูปที่ **4.13**

$$E_{sj} = \frac{\gamma_f}{\gamma_f + \gamma_s} - \frac{\gamma_s}{\gamma_f + \gamma_s} \cdot \exp(-\lambda_j \tau')$$

เมื่อ $$\lambda_j = \frac{\gamma_f + \gamma_s}{1/K_{e1j} + 1/K_f + 1/K_s}$$

$K_{e1j} = \frac{k_{1j}}{k_{-1j}}$ = อัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้ากับค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

(จากสมการปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม สมการที่ 2.9 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของปฏิกิริยาการสกัด (k_{1j}) และค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาการสกัด (k_{-1j}) เท่ากับ 3.48 × 10^{-5} และ 9.68 × 10^{-3})

$$K_{e1j} = \frac{k_{1j}}{k_{-1j}} = \frac{3.48 \times 10^{-5}}{9.68 \times 10^{-3}} = 0.0036$$

$K_f = k_f \cdot \frac{x_0}{D_e}$ = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มฝั่งสารละลายป้อน

$K_s = k_s \cdot \frac{x_0}{D_e}$ = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มฝั่งสารละลายนำกลับ

จากสมการที่ 2.41 และ2.42 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มฝั่งสารละลายป้อน (k_f) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในชั้นฟิล์มฝั่งสารละลายนำกลับ (k_s) เท่ากับ 2.414 และ0.085

โดยที่

X_0 = ความหนาของเส้นใยกลวง (OD ของเส้นใยกลวง- ID ของเส้นใยกลวง)

= (300-240) × 10^{-6} = 0.006 เซนติเมตร

D_e = Effective diffusivity ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว (Rathore et al.,2001)

= 1.02 × 10^{-6}

$$K_f = k_f \cdot \frac{x_0}{D_e} \quad = \quad 2.414 \cdot \frac{0.006}{1.02\times10^{-6}} = 0.142$$

$$K_s = k_s \cdot \frac{x_0}{D_e} \quad = \quad 0.085 \cdot \frac{0.006}{1.02\times10^{-6}} = 0.05$$

$\gamma_f = A \cdot \dfrac{x_0}{V_f}$ = พื้นที่ผิวสัมผัสไร้หน่วยของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวภายในท่อของมอดูลเส้นใยกลวง

$$= \quad 1.4\times10^4 \cdot \frac{0.006}{5000} = 0.0186$$

$\gamma_s = A \cdot \dfrac{x_0}{V_s}$ = พื้นที่ผิวสัมผัสไร้หน่วยของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวที่ชั้นเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง

$$= \quad 1.4\times10^4 \cdot \frac{0.006}{5000} = 0.0186$$

$\tau' = D_e \cdot \dfrac{t}{X_0^2}$ = เวลาในเทอมไร้หน่วย

$$= \quad 1.02 \times 10^{-6} \; \frac{20}{0.006^2} = 0.56$$

$$\lambda_j = \frac{\gamma_f + \gamma_s}{1/K_{e1j} + 1/K_f + 1/K_s}$$

$$= \frac{0.0168 + 0.0168}{\frac{1}{0.0036} + \frac{1}{0.142} + \frac{1}{0.05}}$$

$$= 1.12 \times 10^{-3}$$

$$E_{sj} = \frac{\gamma_f}{\gamma_f + \gamma_s} - \frac{\gamma_s}{\gamma_f + \gamma_s} \cdot \exp(-\lambda_j \tau')$$

$$= \frac{0.0168}{0.0168 + 0.0168} - \frac{0.0168}{0.0168 + 0.0168} \cdot \exp(-1.12\times10^{-3} \times 0.56)$$

$$= 0.1$$

แทนค่าตัวแปรทั้งหมดลงในสมการที่ 2.52 ได้ความเข้มข้นไร้หน่วยที่เวลา 20 ชั่วโมง เท่ากับ 0.1

ก-7 แฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

ตัวอย่างการคำนวณค่าแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียมจากสมการที่ 2.52 สำหรับการสร้างกราฟ รูปที่ 4.14

$$\alpha = \frac{1-\exp(-\lambda_{Pr}\tau^{'})}{1-\exp(-\lambda_{Ln}\tau^{'})}$$

เมื่อ $$\lambda_j = \frac{\gamma_f + \gamma_s}{1/K_{e1j} + 1/K_f + 1/K_s}$$

จากการคำนวณ ก-7 ได้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัสของวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวภายในท่อและชั้นเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง (γ_f=γ_s = 0.0168, λ_{Pr} = 1.12×10^{-3} และ $\lambda_{Ln} = 8.1\times 10^{-4}$)

ตัวอย่างคำนวณที่ 10 ชั่วโมง

$$\tau^{'} = D_e \cdot \frac{t}{X_0^2} = \text{เวลาในเทอมไร้หน่วย} = 1.02 \times 10^{-6}\ \frac{10}{0.006^2} = 0.28$$

$$\alpha = \frac{1-\exp(-\lambda_{Pr}\tau^{'})}{1-\exp(-\lambda_{Ln}\tau^{'})}$$

$$= \frac{1-\exp(-1.12\times10^{-3}\times0.28)}{1-\exp(-8.1\times10^{-4}\times0.28)}$$

$$= 1.38$$

ค่าแฟกเตอร์การแยกที่เวลา 10 ชั่วโมง เท่ากับ 1.38

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างข้อมูลดิบและผลการคำนวณ

ตารางที่ ข-1 ไอออนโลหะหายากในสารละลายป้อนที่ค่าความเป็นกรด-เบส 5.5

ไอออนโลหะหายาก	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb
ความเข้มข้น (ppm)	136.7	1218	158	230	1067	193	3	77	25	0.2

ตารางที่ ข-2 ผลของชนิดของสารสกัดต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัดแต่ละชนิดความเข้มข้น 10 % (v/v) สารละลายนำกลับเข้มข้นของ 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เวลาในการสกัด 60 นาที

ชนิดสารสกัด	ชนิดของตัวทำละลาย	$[Pr^{3+}]$ (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ
Aliquat 336	Kerosene	19.09	91	61
Cyanex 272	Kerosene	43.24	81	69
Cyanex 301	Kerosene	192	16.2	7.9

ตารางที่ ข-3 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด TOA ต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เวลาในการสกัด 60 นาที

ความเข้มข้น TOA (% v/v)	ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ NaOH (M)	$[Pr^{3+}]$ ขาออก (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ
2	0.6	206.31	10.3	3.4
4	0.6	197.57	14.1	5.1
6	0.6	189.75	17.5	6.4
8	0.6	187.91	18.3	7.2
10	0.6	191.59	16.7	2.3

ตารางที่ ข-4 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในเคโรซีนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เวลาในการสกัด 60 นาที

ความเข้มข้น Cyanex 272 (% v/v)	ความเข้มข้นสารละลายนำกลับ HCl (M)	$[Pr^{3+}]$ ขาออก (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ
1	0.6	144.4	37.2	31.9
5	0.6	100.74	56.2	46.3
7	0.6	77.51	66.3	64.1
10	0.6	43.24	81	69
15	0.6	58.19	74.7	71.4

ตารางที่ ข-5 ผลของความเข้มข้นของสารสกัดผสม Cyanex 272 และ TOA ในเคโรซีนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เวลาในการสกัด 60 นาที

ความเข้มข้น Cyanex 272: TOA (% v/v)	ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ HCl (M)	$[Pr^{3+}]$ ขาออก (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ
2:2	0.6	142.14	38.2	31.9
5:2	0.6	95.68	58.4	53.3
7:2	0.6	64.86	71.8	64.1
10:2	0.6	32.66	85.5	79.5
13:2	0.6	59.57	74.1	70.2
15:2	0.6	67.85	70.5	65.4

ตารางที่ ข-6 ผลของความเข้มข้นสารละลายนำกลับ HCl ต่อการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น 10 % (v/v) ในเคโรซีน ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เวลาในการสกัด 60 นาที

ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ HCl (M)	**ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 (% v/v)**	**[Pr^{3+}] ขาออก (ppm)**	**% การนำกลับ**
0.1	10	144.4	31.9
0.2	10	100.74	46.3
0.4	10	77.51	64.1
0.6	10	63.94	69
0.8	10	67.39	67.4

ตารางที่ ข-7 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น10 % (v/v) ในเคโรซีน สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน 5.5 เวลาในการสกัด 60 นาที

อัตราการไหล (mL/min)	**ความเข้มข้น**		**[Pr^{3+}] ขาออก (ppm)**	**% การสกัด**	**% การนำกลับ**
	Cyanex 272 (% v/v)	**HCl (mol/L)**			
50	10	0.6	43.24	81.2	69
100	10	0.6	43.24	81	69
150	10	0.6	49.68	78.4	50
200	10	0.6	90.85	60.5	40
250	10	0.6	95.91	58.3	38
300	10	0.6	114.77	50.1	30
350	10	0.6	120.52	47.6	28
400	10	0.6	125.35	45.5	20

ตารางที่ ข-8 ผลของเวลาในการสกัดต่อการสกัดและการนำกลับไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น10 % (v/v) ในเคโรซีน สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

เวลา	**ความเข้มข้น**		**[Pr^{3+}] ขาออก (ppm)**	**% การสกัด**	**% การนำกลับ**
	Cyanex 272 (% v/v)	HCl (mol/L)			
50	10	0.6	49.68	78.4	59.2
100	10	0.6	43.24	81.2	63.5
150	10	0.6	37.95	83.5	65.9
200	10	0.6	26.68	88.4	70.3
250	10	0.6	21.62	91	75
300	10	0.6	19.09	91.7	75.5

ตารางที่ ข-9 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายและค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนเพรซีโอดิเมียมที่ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 272 ในช่วง 1-10 % (v/v)

ภาวะที่ทดลอง: สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

Cyanex 272 ในเคโรซีน (% v/v)	**D**	**P (cm/s $\times 10^2$)**
1.0	0.34	2.67
5.0	0.56	3.81
7.0	1.54	5.19
10.0	4.68	6.37

ตารางที่ ข-10 ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อนและค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น10 % (v/v) ในเคโรซีน สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเพรซีโอดิเมียมในสารละลายป้อน (k_i) (เซนติเมตร/วินาที)	ค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวลของไอออนเชิงซ้อนของเพรซีโอดิเมียมในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) (เซนติเมตร/วินาที)
0.0103	0.788

ตารางที่ ข-11 ความเข้มข้นไร้หน่วยของไอออนเพรซีโอดิเมียมในวัฏภาคสารละลายนำกลับ

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น10 % (v/v) ในเคโรซีน สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นไร้หน่วยของไอออนเพรซีโอดิเมียม	
	การคำนวณ	การทดลอง
20	0.1	0.08
40	0.18	0.175
60	0.24	0.22
80	0.29	0.31
100	0.36	0.3
120	0.38	0.35
140	0.4	0.34
160	0.42	0.4
180	0.44	0.43
200	0.45	0.42

ตารางที่ ข-12 ค่าแฟกเตอร์การแยกของปฏิกิริยาการสกัดไอออนเพรซีโอดิเมียม

ภาวะที่ทดลอง: สารสกัด Cyanex 272 ความเข้มข้น10 % (v/v) ในเคโรซีน สารละลายนำกลับความเข้มข้น 0.6 M ค่าความเป็นกรด-เบสในสารละลายป้อน 5.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

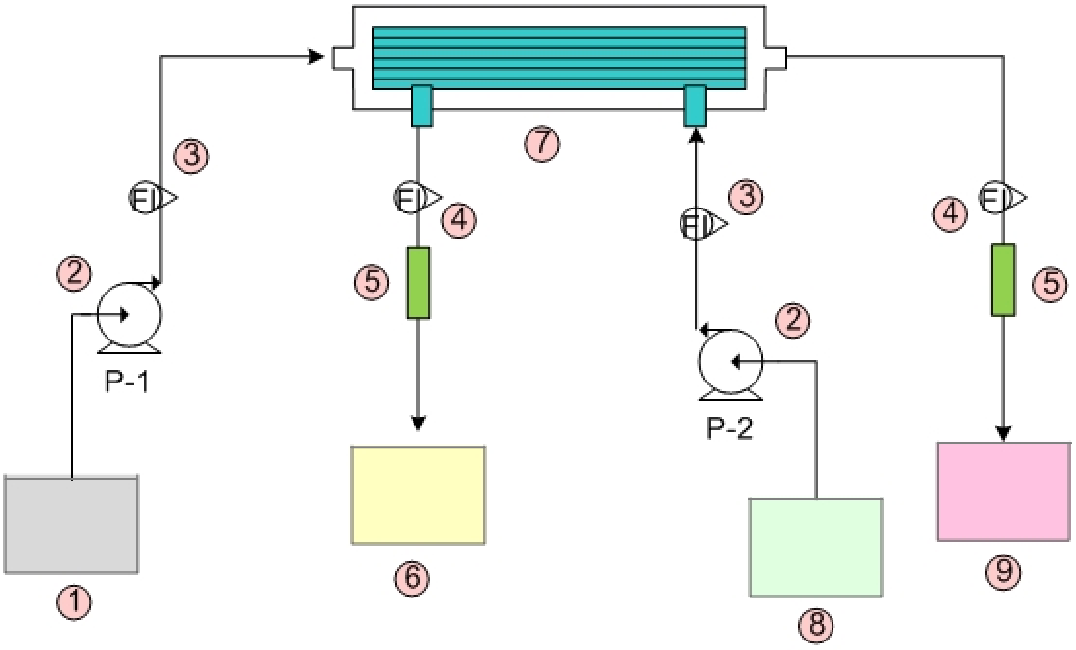
เวลา (ชั่วโมง)	ค่าแฟกเตอร์การแยก	
	การคำนวณ	การทดลอง
10	1.38	1.6
20	1.22	1.4
30	1.15	1.21
40	1.1	1.12
50	1.08	1.1
60	1.07	1.11
70	1.05	1.12
80	1.05	1.12
90	1.01	1.05
100	0.94	1.04

ภาคผนวก ค

ภาคผนวก ค

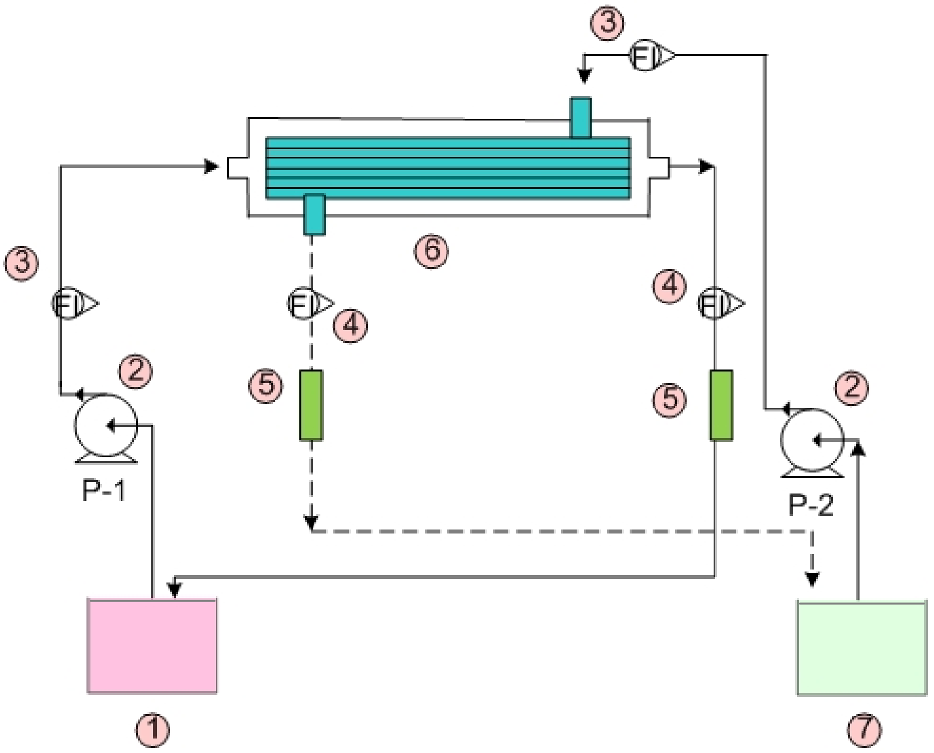
รูปแบบการปฏิบัติการ (Operation mode) ผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง

1. ปฏิบัติการแบบต่อเนื่อง (Continuous)



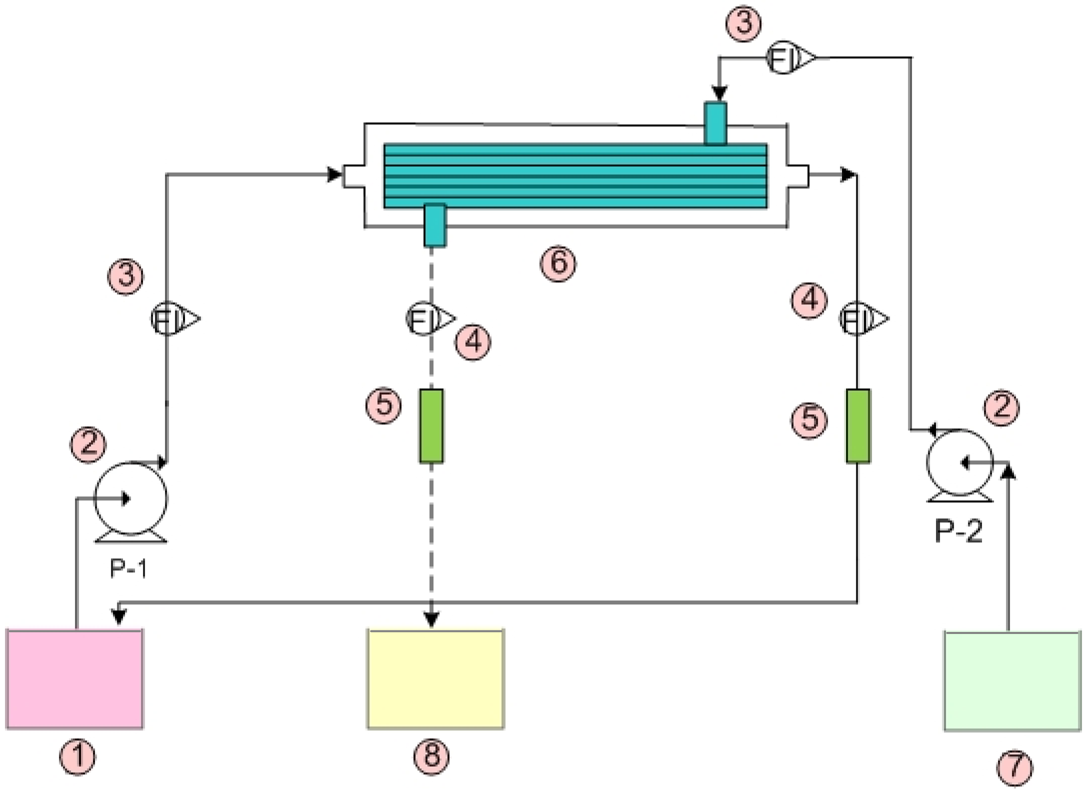
รูปที่ 1 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบต่อเนื่อง สำหรับการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 1) ถังสารละลายป้อนขาเข้า 2) ปั๊ม 3) มาตรวัดความดันขาเข้า 4) มาตรวัดความดันขาออก 5) มาตรวัดอัตราการไหล 6) ถังสารละลายนำกลับขาเข้า 7) มอดูลเส้นใยกลวง 8) ถังสารละลายนำกลับขาออก 9) ถังสารละลายป้อนขาออก การปฏิบัติการแบบนี้มักใช้เมื่อมีสารละลายป้อนในปริมาณมาก

2. ปฏิบัติการแบบกะ (Batch)



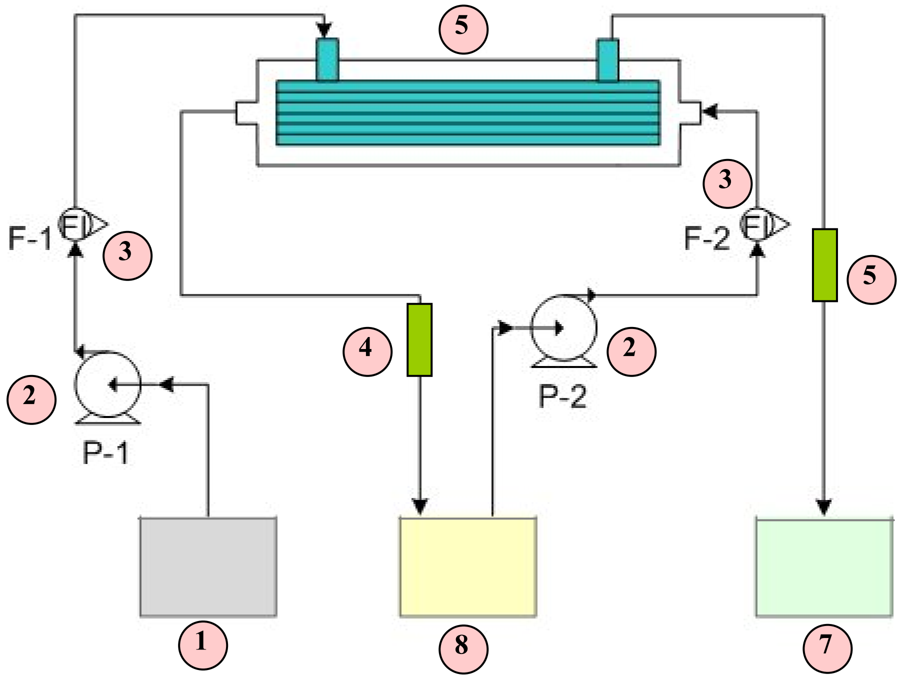
รูปที่ 2 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบกะ สำหรับการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 1) ถังสารละลายป้อนขาเข้าและขาออก 2) ปั๊ม 3) มาตรวัดความดันขาเข้า 4) มาตรวัดความดันขาออก 5) มาตรวัดอัตราการไหล 6) มอดูลเส้นใยกลวง 7) ถังสารละลายนำกลับขาเข้าและขาออก การปฏิบัติการแบบกะ ใช้สารละลายป้อน 1 ถัง และสารละลายนำกลับ 1 ถัง โดยสารละลายป้อนขาเข้าและขาออกไหลวนในถังเดียวกัน และสารละลายนำกลับขาเข้าและขาออกไหลวนในถังเดียวกันเช่นกัน การปฏิบัติการแบบกะใช้เมื่อสารละลายป้อนมีปริมาณน้อย สามารถสกัดไอออนให้ออกจากสารละลายป้อนได้จนกระทั่งสารละลายป้อนเกือบจะไม่มีไอออนโลหะ

3. ปฏิบัติการแบบกึ่งต่อเนื่อง (Semi-batch)



ก) สารละลายป้อนไหลวนในถังเดียวกัน - สารละลายนำกลับไหลสองถัง

รูปที่ 3 ก) อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบกึ่งต่อเนื่องสำหรับการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 1) ถังสารละลายป้อน 2) ปั๊ม 3) มาตรวัดความดันขาเข้า 4) มาตรวัดความดันขาออก 5) มาตรวัดอัตราการไหล 6) มอดูลเส้นใยกลวง 7) ถังสารละลายนำกลับขาเข้า 8) ถังสารละลายนำกลับ



ข) สารละลายป้อนไหลสองถัง - สารละลายนำกลับไหลวนในถังเดียวกัน

รูปที่ 3 ข) อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel® Laboratory ที่ใช้ในการทดลองแบบกึ่งต่อเนื่องการไหล สำหรับการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับสวนทางกัน 1) ถังสารละลายป้อนขาเข้า 2) ปั๊ม 3) มาตรวัดความดันขาเข้า 4) มาตรวัดอัตราการไหล 5) มอดูลเส้นใยกลวง 6) ถังสารละลายนำกลับขาออก 7) ถังสารละลายป้อนขาออก

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ นางสาวธนพร วรรณโชติ

เกิด วันที่ 23 ตุลาคม 2521 ที่จังหวัดเชียงราย

การศึกษา

พ.ศ. 2534 สำเร็จการศึกษาชั้นประถมศึกษาตอนต้นและตอนปลายจากโรงเรียนครุณราษฎร์วิทยาคม จังหวัดเชียงราย

พ.ศ. 2539 สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นและตอนปลายจากโรงเรียนแม่สายประสิทธิ์ศาสตร์ จังหวัดเชียงราย

พ.ศ. 2541 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ เกียรตินิยมอันดับ 2 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง

พ.ศ. 2551 เข้าศึกษาหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนสนับสนุนการวิจัย

พ.ศ. 2551 ทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช รุ่นที่ 9

โครงการทุนวิจัยมหาบัณฑิตสกว. สาขาวิทยาสาสตร์และเทคโนโลยี-จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (MRG-WII5E052) จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลงานทางวิชาการ

1. Pharannalak Wannachod, Weerawat Patthaveekongka. and Ura Pancharoen. The Recovery of Praseodymium from Mixed Rare Earth via Hollow Fiber Supported Liquid Membrane by Using Methyl trioctylammonium Chloride as Carrier in Kerosene. The Second Asian Symposium on Advanced Materials Chemistry of Functional Materials, Fudan University, pp.172-173. Shanghai, 2009.
2. Pharannalak Wannachod, Srestha Chaturabul, Ura Pancharoen, Anchaleeporn W. Lothongkum and Weerawat Patthaveekongka**.** The Effective Recovery of Praseodymium from Mixed Rare Earth via a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane and its Mass Transfer Related. Journal of Alloys and Compounds. 509 (2011): 354-361.