การสกัดแบบกะของไอออนโคบอลต์ในสารละลายกรดเกลือด้วยการสกัดแบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงในหอเดี่ยว

นายนภกร ธัมพิพิธ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-285-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17716412

BATCH EXTRACTION OF COBALT IONS IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION WITH A HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE IN A SINGLE COLUMN

Mr. Nopphakorn Thamphiphit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996

ISBN 974-636-285-2

Thesis Title	Batch Extraction of Cobalt Ions in Hydrochloric Acid Solution with a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane in a Single Column
By	Mr. Nopphakorn Thamphiphit
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Ura Pancharoen, D.Eng.Sc.
Thesis Co-advisor	Deacha Chatsiriwech, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Ura Pancharoen, D.Eng.Sc.)

..... Thesis Co-advisor

(Deacha Chatsiriwech, Ph.D.)

..... Member

(Gobboon Lothongkum, Dr.Ing)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

นภกร ธัมพิพิธ : การสกัดแบบกะของไอออนโคบอลต์ในสารละลายกรดเกลือด้วยการสกัดแบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวงในหอเดี่ยว (BATCH EXTRACTION OF COBALT IONS IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION WITH A HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE IN A SINGLE COLUMN) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร. อุรา ปานเจริญ, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช, 102 หน้า. ISBN 974-636-285-2

การวิจัยนี้ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของการสกัดและการสตริปโคบอลต์พร้อมกันจากสารละลายแห่งน้ำโดยใช้ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พยุงด้วยเส้นใยกลวง และยังได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลกระทบต่อระบบการสกัดนี้ ได้แก่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนโคบอลต์ในสารละลายป้อนในช่วง 5,000 ถึง 10,000 ส่วนในล้านส่วน ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนอยู่ในช่วงที่เป็นกรด ชนิดของสารละลายสตริปซึ่งใช้สารละลายกรดออก-ซาลิกและกรดเกลือ ลักษณะการดำเนินการ (operation mode) ซึ่งใช้การหมุนเวียนและการไหลผ่านครั้งเดียว อัตราการไหลเชิงปริมาตรในช่วง 100 ถึง 1,000 มิลลิลิตรต่อนาที ความเข้มข้นของดีทูอีเอชพีเอ (D2EHPA) ซึ่งใช้เป็นสารสกัดในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 10 ถึง 25 โดยปริมาตร และชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งใช้โทลูอีนและนอร์มัลโดเดกเคน

จากการทดลองพบว่าสารละลายกรดออกซาลิกไม่สามารถใช้เป็นสารละลายสตริปได้ในระบบนี้ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้กรดเกลือเป็นสารละลายสตริป ไอออนโคบอลต์มากกว่าร้อยละ 50 ถูกสกัดและดึงกลับหลังจากการหมุนเวียนรอบที่สามของการดำเนินการลักษณะไหลผ่านครั้งเดียว ในการเปรียบเทียบกับการทดลองแบบกะโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายซึ่งการสกัดและการดึงกลับเกิดขึ้นแยกกัน แฟกเตอร์การสกัด (extraction factor) และแฟกเตอร์การดึงกลับ (recovery factor) เพิ่มขึ้นมากกว่าสี่เท่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต นภกร ธัมพิพิธ

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C616840 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: COBALT BATCH EXTRACTION / SINGLE COLUMN / HOLLOW FIBER / SUPPORTED LIQUID MEMBRANE

NOPPHAKORN THAMPHIPHIT : BATCH EXTRACTION OF COBALT IONS IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION WITH A HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE IN A SINGLE COLUMN. THESIS ADVISOR: ASSO. PROF. URA PANCHAROEN, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: DR. DEACHA CHATSIRIWECH, Ph.D. 102 pp. ISBN 974-636-285-2

This research found out the possibility of simultaneously extracting and stripping cobalt from aqueous solutions through a hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) system. Various factors which had effects on this extraction system were also studied including the concentration of cobaltous ions in feed solutions in the range of 5,000 to 10,000 ppm, the pH of feed solutions within the acidic-pH range, the types of strip solution of oxalic acid and hydrochloric acid solutions, the operation modes of circulating and once-through modes, the volumetric flowrates in the range of 100 to 1,000 ml/min, the concentrations of D2EHPA – used as an extractant – in the range of 10 to 25 V/V%, and the types of organic solvent of toluene and n-dodecane.

From the experiments, it was found that the oxalic acid could not be employed as a strip solution in this system. However, when the hydrochloric acid was employed as a strip solution, more than 50% of cobaltous ions were extracted and recovered after the third circulation. In comparison with the solvent-extraction batch experiments in which the extraction and the stripping performed separately, the extraction and recovery factors were increased more than four times.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต นพกร ธัมพิพิธ

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to sincerely express his gratitude to his thesis advisor, Associate Professor Ura Pancharoen and co-advisor, Dr. Deacha Chatsiriwech, for their invaluable advice, encouraging guidance, helpful suggestions, and discussion throughout the course of this research.

The author would like to convey his most sincere thanks to Professor Wiwut Tantapanitchakul and Dr. Gobboon Lothongkum for their stimulation comments and participation as thesis committee members. Furthermore, he wishes to extend sincere thanks to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Dr. Varaporn Leepipatpiboon for their kind assistance and guidance.

He expresses his appreciation to the Asahi Glass Foundation for granting the research fund throughout this work.

He also thanks all the technicians at the Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, for their technical advice.

Most of all, he wishes to convey his most heartfelt gratitude to all members of his family for their moral support. Finally, many thanks go to his friends and all those who have encouraged him to pursue the study.

CONTENT

Page

ABSTRACT IN THAI IV

ABSTRACT IN ENGLISH V

ACKNOWLEDGEMENT VI

LIST OF TABLES IX

LIST OF FIGURES XI

NOMENCLATURE XIII

CHAPTER I INTRODUCTION 1

CHAPTER II SOLVENT EXTRACTION PROCESSES 4

A Conventional Solvent Extraction Process 4

A Solvent Extraction Process with a Chemical Reaction 7

Liquid Membrane Separation Processes 9

CHAPTER III THE COBALT EXTRACTION EXPERIMENTS 26

Experimental Equipments 27

Experimental Procedures 29

The Objectives of the Research 36

The Scope of the Research 37

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION 38

Batch Experiments 38

Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Experiments 41

CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATION 59

Recommendation 61

REFERENCES 62

APPENDIX 65

VITA 89

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Page

Table 1-1 Properties of cobalt and nickel 2

Table 3-1 The materials used in the experiments 26

Table 3-2 The characteristics of the hollow fiber module 28

Table 3-3 The experimental conditions for cobalt extraction batch experiments 31

Table 4-1 The results and the analyzed data for the batch experiments 40

Table 4-2 The experimental conditions and the analyzed data for using oxalic acid as strip solutions in HFSLM experiments 43

Table 4-3 The experimental conditions and the analyzed data for using hydrochloric acid solutions in HFSLM experiments 45

Table A-1 The calibration data of the tubeside flow meter 67

Table A-2 The calibration data of the shellside flow meter 68

Table B-1 The raw data of the batch experiments 69

Table B-2 The analyzed data of equilibrium constants in the batch experiments 69

Table B-3 The experimental data for 5,000 ppm of cobaltous chloride 71

Table B-4 The experimental data for 8,000 ppm of cobaltous chloride 72

Table B-5 The experimental data for 10,000 ppm of cobaltous chloride 73

Table B-6 The experimental data for 10,000 ppm of cobaltous chloride at pH 6 75

Table B-7 The experimental data for 5,000 ppm of cobaltous chloride and using HCl as a strip solution 76

Table B-8 The experimental data for 10,000 ppm of cobaltous chloride and using HCl as a strip solution 77

Table B-9 The experimental data for 10,000 ppm of cobaltous chloride and using HCl as a strip solution at pH 6 78

Table B-10 The experimental data for keeping the acidities of both feed and strip solutions 79

Table B-11 The experimental data for volumetric flowrate of 100 ml/min 80

Table B-12 The experimental data for volumetric flowrate of 100 ml/min with the circulated strip solution 81

Table B-13 The experimental data for volumetric flowrate of 500 ml/min 81

Table B-14 The experimental data for volumetric flowrate of 1,000 ml/min 82

Table B-15 The experimental data for extractant concentration of 10 V/V% 83

Table B-16 The experimental data for extractant concentration of 15 V/V% 83

Table B-17 The experimental data for extractant concentration of 20 V/V% 84

Table B-18 The experimental data for extractant concentration of 25 V/V% 84

Table B-19 The experimental data for extractant concentration of 20 V/V% in n-dodecane 85

Table B-20 The experimental data for extractant concentration of 25 V/V% in n-dodecane 86

LIST OF FIGURES

Page

Figure 2-1 Schematic countercurrent flow diagram in a solvent extraction column 5

Figure 2-2 A mechanically agitated column typically used in industrial solvent extraction processes – the Rotating Disc Column 6

Figure 2-3 Schematic process diagram of solvent extraction with reaction 8

Figure 2-4 Schematic representation of the counter-transport mass transfer through a liquid membrane 11

Figure 2-5 The illustrations of an emulsion liquid membrane 13

Figure 2-6 Schematic diagram of an emulsion liquid membrane process 14

Figure 2-7 Immobilized phase interfaces in a SLM for a hydrophobic hollow fiber substrate 17

Figure 2-8 Immobilized phase interfaces in a SLM for a hydrophilic hollow fiber substrate 19

Figure 2-9 Schematic diagram of electrode-baffle structure 23

Figure 3-1 The Liqui-Cel Laboratory Liquid/Liquid Extraction System equipped with the Liqui-Cel Membrane Contactor 33

Figure 3-2 Schematic countercurrent-flow diagram for circulating-mode operation on HFSLM experiments 34

Figure 3-3 Schematic countercurrent-flow diagram for once-through-mode operation on HFSLM experiments 35

Figure 4-1 The extraction factors for the experiment on the pH of feed solution 48

Figure 4-2 The recovery factor for the experiment on the pH of feed solution 48

Figure 4-3 The effects of number of circulation at the volumetric flowrate of 500 ml/min 51

Figure 4-4 The extraction factors as a function of volumetric flowrate 53

Figure 4-5 The recovery factors as a function of volumetric flowrate 53

Figure 4-6 The extraction factors as a function of extractant concentration 55

Figure 4-7 The recovery factors as a function of extractant concentration 55

Figure 4-8 The extraction factors as a function of the types of solvent 57

Figure 4-9 The recovery factors as a function of the types of solvent 58

Figure D-1 Schematic representation of the structure of Liqui-Cel Membrane Contactor 88

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURE

EF	extraction factor (%) = $([Co^{2+}]_{f,0} - [Co^{2+}]_{f,t}) \times 100 / [Co^{2+}]_{f,0}$
K	equilibrium constant
RH	an abbreviated extractant molecule comprising of two ions, namely a cation (H^+) and an anion (R^-)
RF	recovery factor (%) = $[Co^{2+}]_{s,t} \times 100 / [Co^{2+}]_{f,0}$

Subscript

0	initial condition
ex	extraction reaction
f	feed phase
s	strip phase
st	stripping reaction
t	condition at time t

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย