

การสร้างแบบจำลองและการจำลองการสกัดไอออนทองแดง
ด้วยเยื่อแผ่นของเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง



นายศราวุธ จิตต์พิณีจ

ศูนย์วิทยพัทยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

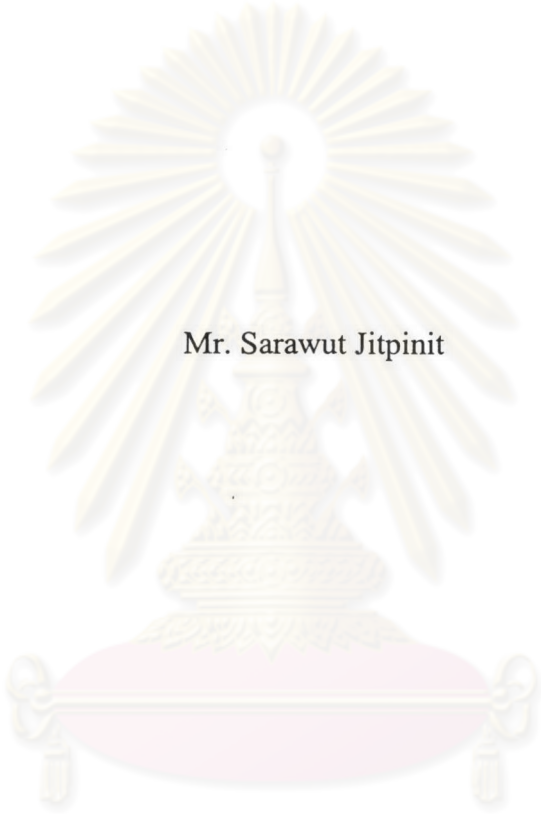
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4438-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MODELING AND SIMULATION OF COPPER ION EXTRACTION WITH
HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE



Mr. Sarawut Jitpinit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-4438-2

ศราวุธ จิตต์พิณี : การสร้างแบบจำลองและการจำลองการสกัดไอออนทองแดงด้วยเยื่อแผ่นของเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง (MODELING AND SIMULATION OF COPPER ION EXTRACTION WITH HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE)

อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ไพศาล กิตติศุภกร, จำนวนหน้า 97 หน้า. ISBN 974-17-4438-2

ปัจจุบันเทคโนโลยีของเยื่อแผ่นของเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงได้ถูกใช้อย่างแพร่หลายในการแยกและการเพิ่มความเข้มข้นของสารต่าง ๆ หลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแยกโลหะออกจากสารละลายเจือจาง เนื่องจากกระบวนการนี้ได้รวมเอาการสกัด การสตริป และ การนำกลับมาใช้ใหม่ของสารสกัดไว้ในขั้นตอนเดียว

ในงานวิจัยนี้ระบบที่ศึกษาคือ การสกัดไอออนของทองแดง โดยใช้กรดไดเอทิลเฮกซิลฟอสฟอริก ซึ่งละลายในเคโรซีน เป็นสารสกัด แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการคำนวณประสิทธิภาพการสกัดไอออนของทองแดง โดยแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้ จะใช้พื้นฐานความรู้ของการสกัด และการถ่ายเทมวลสาร ซึ่งจะพิจารณาทั้งการแพร่ของไอออนของทองแดงผ่านสารละลายลายป้อนและสารละลายสตริป การเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคเยื่อแผ่นของเหลว และที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นของเหลวกับวัฏภาคสารละลายสตริป และการแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงผ่านเยื่อแผ่นของเหลว ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษารูปแบบการไหลผ่านโมดูลเส้นใยกลวงทั้งการไหลผ่านครั้งเดียวและการไหลวน ในการวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัดไอออนทองแดง ได้แก่ ความเข้มข้นของสารสกัดในวัฏภาคเยื่อแผ่นของเหลว, ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนทองแดงในสารละลายป้อน, ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายป้อน, ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนไฮโดรเจนในสารละลายสตริป และอัตราการไหลของสารละลายป้อน ซึ่งจากการเปรียบเทียบผลการคำนวณจากแบบจำลองกับผลการทดลองจริงปรากฏว่าให้ค่าใกล้เคียงกัน โดยมีเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดเฉลี่ย 10.21 % และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 12.41

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

4370512921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
 KEY WORD: MODELING / SUPPORTED LIQUID MEMBRANE/ COPPER ION/
 EXTRACTION

SARAWUT JITPINIT: MODELING AND SIMULATION OF COPPER ION
 EXTRACTION WITH HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE.
 THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. PAISAN KITTISUPAKORN, Ph.D., 97 pp.
 ISBN 974-17-4438-2

Recently, hollow fiber supported liquid membrane technology has been widely used for the selective separation and concentration of various species from dilute solutions, especially metal ion separation. This is because it combines the process of extraction, stripping and regeneration into a single stage.

In this research, the extraction of copper ion through the hollow fiber supported liquid membrane containing bis(2-ethylexyl) phosphoric acid (D2EHPA) dissolved in kerosene as a mobile carrier was studied. A mass transfer based mathematical model was proposed considering aqueous layer diffusion in feed and stripping side, interfacial chemical reaction and membrane diffusion. The model could be used to study both once-through mode operation and recycling mode operation. The effects of parameters on the removal efficiency of copper ion were discussed, i.e., the D2EHPA concentration in membrane phase, the initial Cu^{2+} concentration in feed solution, the pH in feed solution, the initial H^+ in stripping phase, and the flow rate of feed solution. It was found that the model provided the removal efficiency of copper ion in good agreement with the measured results (the average error percentage and the standard deviation, 10.21 and 12.41, respectively).

Department of Chemical Engineering
 Field of Study of Chemical Engineering
 Academic year 2003

Student's signature *Sarawut Jitpinit*
 Advisor's signature *Paisan Kittisupakorn*

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor Assoc. Prof. Dr. Paisan Kittisupakorn for his encouragement and guidance throughout my thesis. Furthermore, I am grateful to Prof. Dr. Piyasan Prasertdam, Dr. Montree Wongsri and Assoc. Prof. Dr. Tawatchai Charinpanitkul for serving as chairman and member of thesis committees, respectively.

Sincere thanks to all of staff in Chemical Engineering Department, Faculty of engineering, Rajamangala Institute of Technology and Chulalongkorn University for their support and encouragement throughout my study.

Special thanks to process control laboratory member, my friend, who encouraged me over the year of my study. Most of all, I would like to express the highest gratitude to my parents, sisters and brothers for their love, inspiration and encouragement.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
NOMENCLATURE.....	xiv
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
1.1 Blackground.....	1
1.2 Research Objectives.....	2
1.3 Scope of Research.....	2
1.4 Contributions of Research.....	2
1.5 Procedure Plan.....	3
II. LITERATURE REVIEW.....	5
III. THEORY.....	15
3.1 Liquid membrane extraction Process.....	15
3.2 Liquid membrane Types.....	17
3.2.1. Bulk Liquid Membrane	17
3.2.2. Emulsion Liquid Membrane	18
3.2.3. Thin sheet Supported Liquid membrane	22
3.2.4. Hollow Fiber Supported Liquid membrane	23
3.2.5. Two Module Hollow Fiber Supported Liquid Membrane	25

CONTENTS (Continued)

	PAGE
3.3. Mechanisms of Mass Transfer in Liquid Membrane Process.....	27
IV. MODEL DEVELOPMENT AND EXPERIMENT	29
4.1 Model development	29
4.1.1 Modeling of mass transfer	29
4.1.2 Modeling of copper-ion extraction for the once through mode operation	33
4.1.3 Modeling of copper-ion extraction for the recycling mode operation	34
4.1.4 Model validation	35
4.2 Reagents and Apparatus	36
4.2.1 Reagents	36
4.2.2 Apparatus	36
4.3 Simulation Procedures	39
4.3.1 Once through mode Operation	39
4.3.2 Recycling mode Operation	44
V. RESULTS AND DISCUSSION	45
5.1 Once-Through Mode Operation	45
5.1.1 Effect of initial concentration of D2EHPA in membrane phase	45
5.1.2 Effect of the initial copper ion concentration in feed phase	49
5.1.3 Effect of the initial hydrogen ion concentration in feed phase	49
5.1.4 Effect of the initial hydrogen ion concentration in stripping phase	46
5.1.5 Effect of the volumetric Flow rate in feed solution	50

CONTENTS (Continued)

	PAGE
5.2 Recycle Mode Operation	51
VI. CONCLUSIONSS AND RECOMMENDATION	59
6.1 Conclusions.....	59
6.2 Recommendations.....	60
REFERENCES.....	61
APPENDICES.....	65
Appendix A. MASS TRANSFER COEFFICIENT DETERMINATION	66
Appendix B. THE PROPERTIES OF COPPER	71
Appendix C. LEAST SQUARES METHOD	73
Appendix D. FSOLVE TOOLBOX	82
Appendix E. SIMULATION DATA	84
VITA.....	97

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

	PAGE
Table 4.1 Characteristics of the hollow fiber module used for extraction experiments	38
Table 4.2 Values of parameters used for the calculation of the permeation flux of copper ion with D2EHPA	40
Table 4.3 The mass transfer coefficient of copper ion in feed and stripping solution at various volumetric flow rate of feed solution	43
Table 5.1 Comparison of percentage of error and standard deviation of removal efficiency of copper-ion extraction between calculation and experiment at various Δx	46
Table 6.1 Optimal condition for copper-ion extraction with supported liquid membrane for this	60
Table E.1 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various initial concentrations of D2EHPA and Δx	85
Table E.2 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various initial concentrations of D2EHPA	85
Table E.3 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various initial concentrations of D2EHPA	86
Table E.4 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various initial concentrations of copper-ion in feed solution	87
Table E.5 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various initial concentrations of copper-ion in feed solution	88
Table E.6 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various initial concentrations of copper-ion in feed solution	88
Table E.7 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various pH in feed solution	89
Table E.8 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various pH in feed solution	90

LIST OF TABLES (Continued)

	PAGE
Table E.9 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various hydrogen ion concentration in stripping solution	91
Table E.10 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various hydrogen ion concentration in stripping solution	92
Table E.11 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various volumetric flow rate in feed solution	93
Table E.12 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various volumetric flow rate in feed	94
Table E.13 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various circulating rate in feed solution	95
Table E.14 Calculation of removal efficiency percentage of copper-ion extraction at various recycle time	96



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	PAGE
Figure 3.1 Schematic representation of mass transfer through a liquid membrane	16
Figure 3.2 Bulk liquid membrane set up	18
Figure 3.3 The illustrations of an emulsion liquid membrane	19
Figure 3.4 Emulsion liquid membrane set up	20
Figure 3.5 Thin sheet supported liquid membrane set up	22
Figure 3.6 Schematic diagram of supported liquid membrane	23
Figure 3.7 Hollow fiber supported liquid	24
Figure 3.8 Two modules hollow fiber supported liquid membrane	26
Figure 3.9 Mechanism of mass transfer in supported liquid membrane	28
Figure 4.1 Schematic diagram of permeation mechanism of copper ion extraction through hollow fiber wall	30
Figure 4.2 Schematic diagram of hollow fiber liquid membrane run in the once-through mode	33
Figure 4.3 Schematic diagram of hollow fiber liquid membrane run in the recycle mode	35
Figure 5.1 Effect of initial concentration of D2EHPA in membrane solution on removal efficiency of copper-ion at various Δx	46
Figure 5.2 Effect of initial concentration of D2EHPA in the membrane solution on the removal efficiency at various initial concentration of copper-ion in feed solution	48
Figure 5.3 Effect of initial concentration of copper in the feed solution on the removal efficiency at various initial concentration of D2EHPA	52
Figure 5.4 Effect of pH in the feed solution on the removal efficiency of copper ion at various initial concentration of	53
Figure 5.5 Effect of initial concentration of hydrogen ion in the stripping solution on the removal efficiency of copper ion at various initial concentration of D2EHPA	54

LIST OF FIGURES (Continued)

	PAGE
Figure 5.6 Effect of volumetric flow rate in the feed solution on the removal efficiency of copper ion at various initial concentration of D2EHPA	55
Figure 5.7 Effect of recycle time on the concentration of Cu^{2+} in feed solution at various circulation flow rate of feed solution	57
Figure 5.8 Effect of circulation rate in feed solution on the removal efficiency of copper ion at various recycle time	58



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURES

A	=	cross section are of tube (m^2)
C	=	copper ion concentration (mol/l)
C_i	=	copper ion concentration at the start of hollow fiber module(mol/l)
C_o	=	copper ion concentration at the end of hollow fiber module(mol/l)
D_{AB}	=	diffusivity of component A in component B (m^2/s)
d	=	inner diameter of tube (m)
d_H	=	hydraulic diameter of shell (m)
E	=	D2EHPA concentration (mol/l)
H	=	hydrogen ion concentration (mol/l)
k_f	=	forward reaction rate constant (m/s)
k_i	=	mass transfer coefficient of copper-ion in feed solution (m/s)
k_m	=	mass transfer coefficient of copper complex in membrane solution (m/s)
k_o	=	mass transfer coefficient of copper-ion in stripping solution (m/s)
K_{ex}	=	equilibrium constant
L	=	effective length of the module (cm)
N	=	number of fiber in module
P	=	copper complex concentration (mol/l)
P_i	=	parachors of species i
Q_f	=	volumetric flow rate of feed solution (ml/min)
Q_s	=	volumetric flow rate of stripping solution (ml/min)
r	=	hollow fiber radius (m)
R	=	reaction rate (mol/m^2s)
S	=	effective surface area of membrane (m^2)
t	=	time (min)
T	=	temperature ($^{\circ}C$)
u_{shell}	=	mean flow velocity in shell side (m/s)
u_{tubel}	=	mean flow velocity in tube side (m/s)

NOMENCLATURES (Continued)

- v = mean flow velocity (m/s)
 V_i = molar volume of species I (cm^3/mol)

Greek Letters

- μ = dynamic viscosity (kg m/s)
 ρ = density (kg/m^3)
 ε = membrane porosity
 τ = membrane tortuosity

Subscripts

- 1 = feed phase
2 = stripping phase
s = at interface



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย