

การศึกษาทางทฤษฎีและปฏิบัติในการแยกไอออนผสมของยูเรเนียมและทอเรียมโดยใช้เชื้อแผ่นเหลว
ที่พองด้วยเส้นใยกลวง



นายประกร รามกุล

สถาบันวิทยบริการ
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2732-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY ON THE SEPARATION OF MIXTURE OF URANIUM AND
THORIUM BY HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE



Mr. Prakorn Ramakul

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering
Chulalongkorn University

Academic year 2006


ISBN 974-14-2732-8

Copyright of Chulalongkorn University

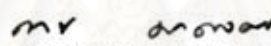
490711


หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาทางทฤษฎีและปฏิบัติในการแยกไอออนผสมของยูเรเนียม
และทอเรียมโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง
โดย นายประกร งามกุล
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. วีรวัฒน์ บัตทวิคองคา
PROFESSOR MILAN HRONEC, Ph.D., D.Sc

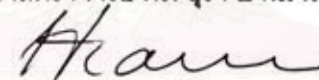
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาตรีบัณฑิตศึกษา


..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. ดิเรก ลาวัญศิริ)

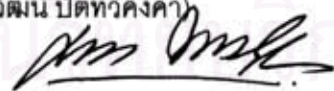
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธรรธ มงคลศรี)

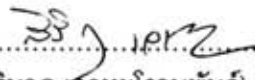

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(Professor Milan Hronec, Ph.D., D.Sc)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร.วีรวัฒน์ บัตทวิคองคา)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. มล. ศุภกนก ทองใหญ่)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐชนน ธิพัฒน์ไพบูลย์)


..... กรรมการ
(ดร. สิรินาฏ เต่าหะโรจนพันธ์)

ประกร ามกุล: การศึกษาทางทฤษฎีและปฏิบัติในการแยกไอออนผสมของยูเรเนียมและทอเรียม โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง. (THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY ON THE SEPARATION OF MIXTURE OF URANIUM AND THORIUM BY HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จุฬา ปานเจริญ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.วิวัฒน์ ปัททวิคองศา, Professor. Milan Hronec, Ph.D.,D.Sc. 159 หน้า. ISBN 974-14-2732-8.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาแยกไอออนผสมของยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง และมีการศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับการถ่ายเทมวลที่เกิดขึ้นภายในระบบเยื่อแผ่นเหลว ในการทดลองจะใช้ไอออนของยูเรเนียมผสมกับไอออนของทอเรียมในสารละลายกรดไนตริก ใช้ Tri-butylphosphate (TBP) เข้มข้น 5% โดยปริมาตรเป็นสารสกัดละลายน้ำมันก๊าด ส่วนสารละลายนำกลับที่ใช้คือโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร จากการทดลองพบว่าสามารถแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียมได้สูงสุดถึง 75% ที่ความเข้มข้นของสารละลายป้อนเท่ากับ 300 ppm ในขณะที่ทอเรียมเกือบจะไม่ถูกสกัดเลย ตัวแปรที่ศึกษาคือความเข้มข้นของกรดไนตริกและความเข้มข้นของไอออนของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อน ในส่วนของการคำนวณนั้นจะใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล ของทางด้านสารละลายป้อน (k_p) และภายในเมมเบรน (k_m) และพบว่ามีความเท่ากับ 5.32×10^{-2} และ 7.44×10^{-1} cm/s ตามลำดับ นั้นหมายถึงว่าขั้นตอนควบคุมการถ่ายเทมวลคือขั้นตอนการถ่ายเทไอออนเชิงซ้อนของยูเรเนียมในเยื่อแผ่นเหลว อีกทั้งยังมีการใช้ทฤษฎีในการถ่ายเทมวลมาสร้างสมการทำนายผลการทดลองโดยจะทำนายความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเมื่อเวลาผ่านไปที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกค่าต่างๆ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกมีค่าเกิน 0.3 โมลต่อลิตรการใช้สมการทำนายผลการทดลองจะได้ผลเป็นที่น่าพอใจ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....จ. ภาควิ
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4571813121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: URANIUM / THORIUM/ LIQUID MEMBRANE/ EXTRACTION/ HOLLOW FIBER

PRAKORN RAMAKUL: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY ON THE SEPARATION OF MIXTURE OF URANIUM AND THORIUM BY HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. URA PANCHAROEN, D.Eng.Sc, THESIS COADVISOR: WEERAWAT PATTAVEEKONGKA, D.Eng.Sc, PROF. MILAN HRONEC, Ph.D.,D.Sc. 159 pp. ISBN 974-14-2732-8.

Extraction and stripping of uranium ions from nitrate media using a hollow fiber supported liquid membrane was studied. Tri-butylphosphate (TBP) diluted in kerosene was used as extractant and sodium hydroxide was applied as stripping solution. Uranium ions were extracted using TBP 5%(v/v) by rejecting thorium ions into raffinate. The mathematical model was focused on the extraction side of the liquid membrane system. The values of the aqueous feed mass transfer coefficient (k_f) and the organic mass transfer coefficient (k_m) calculated from the model are 5.32×10^{-2} and 7.44×10^{-4} cm/s, respectively. Therefore, rate controlling step was the diffusion of the uranium complex ions through the liquid membrane. In addition, mass transfer modeling was performed and the validity of the developed model was evaluated with experimental data. A good agreement of experimental data was found with the theoretical value when the concentration of HNO_3 in the feed solution was higher than 0.3 M.



Department....Chemical Engineering.....Student's signature.....*[Signature]*

Field of study.....Chemical Engineering...Advisor's signature.....*[Signature]*

Academic year2006.....Co-advisor's signature.....*[Signature]*

Co-advisor's signature.....*[Signature]*.....

กิตติกรรมประกาศ

ดุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ทำให้กระผม นายประกกร รามกุล ได้ศึกษาเล่าเรียนจนสำเร็จการศึกษาในชั้นปริญญาเอก โดยที่ความสำเร็จนี้จะไม่เกิดขึ้นเลยหากปราศจากบุคคลและหน่วยงานเหล่านี้ที่ผมต้องขอขอบคุณ อันได้แก่

1. รศ. ดร. อูรา ปานเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาที่คอยแนะแนวทาง ให้คำปรึกษา หาทุนสนับสนุน คอยดูแล อุปถัมภ์ และดำเนินการต่างๆตามขั้นตอนของการเรียนในระดับปริญญาเอกจนกระทั่งจบการศึกษา และ อ. ดร. วีรวัฒน์ ปัตทวิคองคา ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
2. ประธานกรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ คือ รศ. ดร. ธราธร มงคลศรี คณะกรรมการดุษฎีนิพนธ์ ได้แก่ รศ. ดร. มล. ศุภกนก ทองใหญ่, ผศ.รศ. ณัฐชนันท์ ลิขิตพัฒน์ไพบูลย์, และ ดร. สิริมาภ ไลหะโรจนพันธ์ ที่ได้คอยซักถามและขัดเกลาในการเขียนดุษฎีนิพนธ์นี้
3. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ซึ่งเป็นผู้ให้ทุนกาญจนาภิเษก (Grant No. PHD/0043/2547) แก่ผม ผมจึงไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการศึกษาเล่าเรียน และยังได้ไปทำวิจัยและใช้ชีวิตอยู่ในประเทศสโลวาเกียเป็นเวลา 1 ปี เป็นประสบการณ์ชีวิตอย่างมาก
4. สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่ให้ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์หาปริมาณของยูเรเนียมและทอเรียมด้วยกระบวนการ NAA และได้ให้ธาตุยูเรเนียมและทอเรียมมาเป็นวัตถุดิบในการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนที่พี่น้องสมาชิกห้องวิจัย Separation ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ร่วมทุกข์ร่วมสุข ทำงานด้วยกัน ขอขอบคุณบิดา มารดา ที่ได้ให้กำเนิด เลี้ยงดู ด้วยความรัก ทำให้ผมได้มีชีวิตมาจนถึงทุกวันนี้ ขอขอบคุณ....

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

บทที่	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 สมบัติและประโยชน์ของธาตุยูเรเนียม.....	1
1.2 สมบัติและประโยชน์ของธาตุทอเรียม.....	7
1.3 เหตุใดจึงเลือกแยกธาตุยูเรเนียมและทอเรียม.....	10
1.4 งานวิจัยที่ผ่านมา.....	11
1.5 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	15
1.6 ขอบเขตของงานวิจัย.....	16
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	16
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	17
2.1 ทฤษฎีส่วนที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง.....	17
2.1.1 เยื่อแผ่นเหลว.....	17
2.1.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง (hollow fiber supported liquid membrane; HFSLM).....	18
2.1.3 ชนิดของสารสกัดทฤษฎีการถ่ายเทมวล.....	20
2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวกับการคำนวณ.....	30
2.2.1 การหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K_{ex}).....	30
2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient).....	30
2.2.3 การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeability coefficients).....	31
2.2.4 แบบจำลองการถ่ายเทมวลและการหาค่าสัมประสิทธิ์การ ถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient)	32
2.2.5 การหาสมการทำนายค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวล.....	34

บทที่	หน้า
บทที่ 3 การทดลอง.....	37
3.1 สารเคมี.....	37
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	37
3.3 วิธีการทดลอง.....	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	42
4.1 ผลการทดลองในการแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียมออกจากกัน	42
4.2 การนำทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาใช้ในการทำนายผลการทดลอง.....	45
4.2.1 คำนวณค่าคงที่การซึมผ่าน.....	46
4.2.2 การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล.....	47
4.3 การใช้สมการทำนายผลการสกัดของการถ่ายเทยูเรเนียมไอออน.....	48
4.4 การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeability coefficient).....	68
4.5 ค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวล (flux).....	70
บทที่ 5 บทส่งท้าย.....	74
รายการอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก ก.....	80
ภาคผนวก ข.	152
ประวัติโดยย่อของผู้เขียน.....	159

สารบัญตาราง

ตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	สรุปรายละเอียดของการใช้สารสกัดชนิดต่างๆ.....	29
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในสารละลายส่วนต่างๆ.....	37
ตารางที่ 3.2	รายละเอียดของสมบัติต่าง ๆ ของชุดเส้นใยถลุง.....	38



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 1.1 โลหะยูเรเนียม	2
รูปที่ 1.2 แร่ยูเรเนียม.....	3
รูปที่ 1.3 เค้กเหลือง.....	3
รูปที่ 1.4 เค้กเหลืองจากการสกัดแร่ยูเรเนียม.....	6
รูปที่ 1.5 ตะเกียงและไส้ตะเกียงเจ้าพายุที่มีส่วนผสมของทอเรียม.....	9
รูปที่ 1.6 วัฏจักรของทอเรียม.....	10
รูปที่ 2.1 แสดงเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง.....	18
รูปที่ 2.2 ลักษณะการไหลแบบไหลสวนทางกันของสารป้อนและสารละลายนำกลับ เมื่อพิจารณาที่เส้นใยกลางหนึ่งเส้น.....	19
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของโมเลกุลของ Lix84-I ในการจับไอออนของทองแดง.....	22
รูปที่ 4.4 แผนผังแสดงการถ่ายเทมวลโดยใช้สารสกัดที่เป็นกรด.....	24
รูปที่ 2.5 แผนผังแสดงการถ่ายเทมวลโดยใช้สารสกัดที่เป็นเบส.....	26
รูปที่ 2.6 แผนผังทิศทางการถ่ายเทของไอออนโลหะและไฮโดรเนียมไอออนของการถ่ายเท แบบเมื่อใช้สารสกัดชนิดเป็นกลาง.....	28
รูปที่ 2.7 แผนผังการถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่นเหลว.....	32
รูปที่ 3.1 ชุดการทดลองการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง.....	38
รูปที่ 3.2 การปฏิบัติการไหลในลักษณะไหลวนการไหลของสารละลายเป็นการไหลแบบ สวนทางกัน.....	39
รูปที่ 4.1 ก. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับ เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 300 ppm.....	43
รูปที่ 4.1 ข. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดเมื่อความเข้มข้นของ ยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 400 ppm	44
รูปที่ 4.1 ค. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับ เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 500 ppm.....	44
รูปที่ 4.1 ง. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับ เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 600 ppm	45

บทที่

หน้า

รูปที่ 4.2 กราฟระหว่าง $-V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right)$ กับ เวลา t ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก ค่าต่างๆ.....	46
รูปที่ 4.3 กราฟเส้นตรงที่ได้จากการพล็อตระหว่าง $\frac{1}{P}$ กับ $\frac{1}{[NO_3]^2}$	47
รูปที่ 4.4 ก. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้น ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.2 โมลต่อลิตร.....	48
รูปที่ 4.4 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้น ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.3 โมลต่อลิตร.....	49
รูปที่ 4.4 ค. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้น ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.4 โมลต่อลิตร.....	49
รูปที่ 4.4 ง. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้น ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.5 โมลต่อลิตร.....	50
รูปที่ 4.4 จ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้น ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.6 โมลต่อลิตร.....	50
รูปที่ 4.4 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้น ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.7 โมลต่อลิตร.....	51

บทที่

หน้า

รูปที่ 4.7 ซ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)
 เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้น
 ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.9 โมลต่อลิตร.....67

รูปที่ 4.7 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)
 เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้น
 ของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 1.0 โมลต่อลิตร.....67



สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

คุณลักษณะนี้เป็นการศึกษาทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ ในการแยกไอออนผสมของ ยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ในบทนี้จะขอกล่าวถึงความเป็นมา ข้อมูลเบื้องต้นของธาตุยูเรเนียมและทอเรียม วัตถุประสงค์ และขอบเขตของการวิจัยอย่างคร่าวๆ ตลอดจนงานวิจัยที่ผ่านมา เพื่อให้ผู้อ่านได้สังเกตเห็นถึงความสำคัญของการแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกัน ในการวิจัยจะศึกษาในทางปฏิบัติก่อนและตามด้วยการศึกษาทางทฤษฎี

การศึกษาทางปฏิบัติ จะศึกษาถึงความเป็นไปได้ ในการนำระบบเยื่อแผ่นเหลว(ที่พองด้วยเส้นใยกลวง)มาใช้ในการแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกัน เนื่องจากโดยปกติแล้วการแยกยูเรเนียมออกจากสารละลายในระดับอุตสาหกรรมจะใช้กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (McCabe et al., 1993) แต่เนื่องจากข้อดีต่างๆของระบบเยื่อแผ่นเหลว(Loiacono et al., 1986; Sheng et al., 2004) งานวิจัยนี้จึงเป็นการริเริ่มนำระบบเยื่อแผ่นเหลวมาใช้ในการแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียม

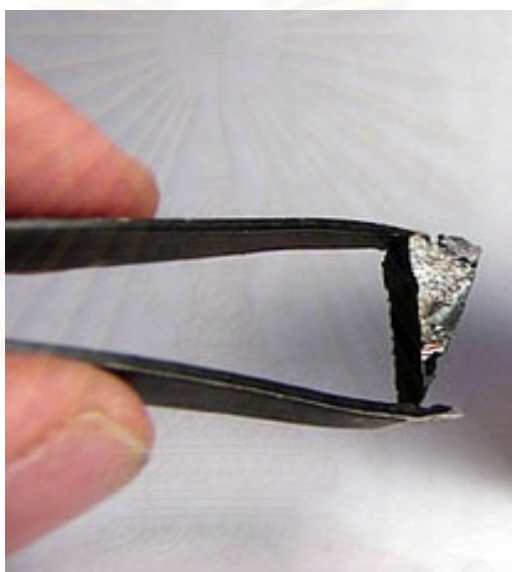
การศึกษาทางทฤษฎี จะนำผลการทดลองที่ได้มาหาค่าคงที่ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทมวลของยูเรเนียม การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P), สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของฝั่งสารละลายป้อน (k_f), สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_m), สัมประสิทธิ์การแพร่ของเยื่อแผ่นเหลว (D) และหาสมการทำนายค่าพลาซิกซ์ของการถ่ายเทไอออนยูเรเนียม นอกจากนี้ยังนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้ว่ามีความแตกต่างหรือสอดคล้องกันเพียงไร และยังทำให้รู้ถึงกลไกของการแยกไอออนโลหะด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงทั้งหมดนี้เพื่อเป็นข้อมูลความรู้ใหม่ในทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสำหรับการพัฒนาประเทศไทยและโลกใบนี้สืบต่อไป

1.1 สมบัติและประโยชน์ของธาตุยูเรเนียม (สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2549)

ยูเรเนียมเป็นธาตุชนิดหนึ่งในตารางธาตุ มีสัญลักษณ์ U มีเลขอะตอม 92 เป็นโลหะหนัก มีสีขาวเงิน มีกัมมันตภาพรังสีโดยธรรมชาติ ยูเรเนียมเป็นธาตุในอนุกรม actinide ยูเรเนียมส่วนใหญ่พบในแร่ uraninite และพบได้ในแร่อีกหลายชนิดได้แก่ autunite, uranophane,

torbernite, และ coffinite ยูเรเนียมมีความเข้มข้นสูงกว่าปกติในวัตถุบางอย่าง เช่น หินฟอสเฟต แร่ลิกไนต์ และทรายโมนาไซต์ซึ่งมียูเรเนียมสูงพอที่จะสกัดออกมาในเชิงพาณิชย์

ยูเรเนียมบริสุทธิ์มีสีขาวเงินดังรูปที่ 1.1 เป็นโลหะที่มีกัมมันตภาพรังสี มีความแข็งน้อยกว่าเหล็กเล็กน้อย มีความอ่อนตัว บิดงอได้ มีความเป็นแม่เหล็กเล็กน้อย โลหะยูเรเนียมมีความหนาแน่นสูงมาก โดยมีความหนาแน่นมากกว่าตะกั่วถึง 65% แต่มีความหนาแน่นน้อยกว่าทอง เมื่อโลหะยูเรเนียมถูกความดันในอากาศจะทำปฏิกิริยา ทำให้เกิดยูเรเนียมออกไซด์ ยูเรเนียมสกัดออกมาจากแร่โดยวิธีเคมี ทำให้อยู่ในรูป uranium dioxide หรือสารประกอบรูปอื่นเพื่อนำมาใช้ทางอุตสาหกรรม



รูปที่ 1.1 โลหะยูเรเนียม

โลหะยูเรเนียมธรรมชาติ ประกอบด้วย U-235 ประมาณ 0.71%, U-238 ประมาณ 99.28%, และ U-234 ประมาณ 0.0054% การเสริมสมรรถนะยูเรเนียม (enriched uranium) ใช้กระบวนการแยกไอโซโทป (isotope separation) เพื่อเพิ่มสัดส่วนหรือความเข้มข้นของไอโซโทป U-235 สำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ หรืออาวุธนิวเคลียร์ ส่วนที่เหลืออยู่เรียกว่า depleted uranium จะมี U-235 เหลืออยู่ 0.2% ถึง 0.4% เนื่องจากยูเรเนียมธรรมชาติมีสัดส่วนของ U-235 น้อยอยู่แล้ว กระบวนการเสริมสมรรถนะ (enrichment) จึงทำให้มี depleted uranium จำนวนมาก ตัวอย่างเช่น การผลิตยูเรเนียมเสริมสมรรถนะ (enriched uranium) 5% จำนวน 1 กิโลกรัม ต้องใช้ยูเรเนียมธรรมชาติ 11.8 กิโลกรัม ทำให้มี depleted uranium ที่มี U-235 อยู่ 0.3% จำนวน 10.8 กิโลกรัม

ยูเรเนียมเสริมสมรรถนะที่มี U-235 สูงขึ้น มีความสำคัญสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงผลิตพลังงาน ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์และอาวุธนิวเคลียร์ เนื่องจากเป็นไอโซโทปธรรมชาติที่เรียกว่า ฟิสไซล์ (fissile) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาฟิชชันได้ ด้วยนิวตรอนพลังงานต่ำหรือเทอร์มัลนิวตรอน (thermal neutrons) U-238 ก็มีความสำคัญเช่นกัน เนื่องจาก U-238 ที่ดูดกลืนนิวตรอนแล้วจะกลายเป็นไอโซโทปปรังสีที่สลายตัวไปเป็นพลูโตเนียม-239 (Pu-239) ซึ่งเป็นวัสดุฟิสไซล์เช่นกัน

ยูเรเนียม-233 (U-233) เป็นวัสดุฟิสไซล์ โดยเป็นไอโซโทปที่เกิดจากการสลายตัวของ Th-233 ซึ่งเกิดจากการยิงทอเรียม-232 (Th-232) ด้วยนิวตรอน ยูเรเนียมเป็นธาตุแรกที่พบว่าเป็น ฟิสไซล์ โดยการยิงด้วยนิวตรอนพลังงานต่ำ ไอโซโทปยูเรเนียม-235 จะกลายเป็น ยูเรเนียม-236 ในเวลาสั้นๆ จากนั้นจะแตกออกเป็นสองส่วน กลายเป็น 2 นิวเคลียสที่เล็กลง พร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานและนิวตรอนจำนวนมากขึ้นออกมา เรียกว่าปฏิกิริยาฟิชชัน (fission) นิวตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจะถูก U-235 นิวเคลียสอื่นดูดกลืนและเกิดฟิชชันเพิ่มขึ้น กลายเป็นปฏิกิริยานิวเคลียร์ต่อเนื่อง ถ้าไม่มีการดูดจับนิวตรอนออกไป เพื่อควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาลดลง ก็จะทำให้เกิดการระเบิดขึ้น ระเบิดปรมาณูถูกทำงานด้วยหลักการของปฏิกิริยานิวเคลียร์ฟิชชัน ส่วนอาวุธนิวเคลียร์ (nuclear weapon) เป็นชื่อที่ใช้เรียกโดยรวมทั้งระเบิดจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ฟิชชันและระเบิดไฮโดรเจน ที่เป็นปฏิกิริยานิวเคลียร์ฟิวชัน



รูปที่ 1.2 แร่ยูเรเนียม



รูปที่ 1.3 เค้กเหลือง

ประโยชน์ของธาตุยูเรเนียม

- U-238 มีครึ่งชีวิตที่ยาว (4.51×10^9 ปี) ทำให้นำมาใช้ในการหาอายุของหิน และหาอายุทางธรณีวิทยาโดยการวัดรังสี (radiometric dating) รวมทั้ง การหาอายุโดยเทคนิค การ

หาปริมาณยูเรเนียมต่อทอเรียม (uranium-thorium dating) และการหาอายุโดยหาปริมาณยูเรเนียมต่อตะกั่ว (uranium-lead dating)

- มีการใช้ Uranyl acetate, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ในงานด้านเคมีวิเคราะห์ โดยใช้ในรูปของเกลือโซเดียมที่ไม่ละลายน้ำ
- ใช้โลหะยูเรเนียมเป็นเป้าของรังสีเอกซ์ เพื่อทำให้เกิดรังสีเอกซ์พลังงานสูง
- U-238 มีมวลอะตอมสูงจึงเหมาะสำหรับใช้ทำวัสดุป้องกันรังสี (radiation shielding)
- เมื่อทำให้อยู่ในรูปอัลลอยด์กับเหล็ก เรียกว่า ferrouanium ซึ่งเป็นเหล็กที่มีคุณสมบัติพิเศษ ทำให้เพิ่มความยืดหยุ่นและทนต่อแรงดึงมากขึ้น นำมาใช้ทำขั้ว cathode ในหลอด photoelectric ซึ่งมีความไวต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสีเหนือม่วง (ultraviolet radiation)
- กัมมันตภาพที่แตกต่างกันของไอโซโทป U-234/U-238 สามารถใช้เป็นสารติดตามด้านสิ่งแวดล้อม เพื่อหาที่มาของน้ำใต้ดินหรือน้ำพุธรรมชาติ
- มีคุณสมบัติ deoxidiser มากกว่าวานาเดียมและดิงไนโตรเจนออกจาก (denitrogenise) เหล็ก
- มีการใช้ในรูปอัลลอยด์เพื่อเพิ่มความแข็งของเหล็ก ในเหล็กกล้าทนความร้อนสูง (high speed steel)
- Depleted uranium ซึ่งเป็นยูเรเนียมที่มี U-235 น้อยกว่า 0.2% นั้นมีความหนาแน่นสูง จึงมีการนำไปใช้ในการถ่วงน้ำหนักเพื่อรักษาสมดุลของเครื่องบินและจรวด และใช้ถ่วงให้เกิดความเฉื่อยในเข็มทิศ (gyroscopic compasses)

การใช้ยูเรเนียมในกระบวนการนิวเคลียร์

หลังจากที่มีการค้นพบรังสีจากยูเรเนียมจึงมีการใช้ยูเรเนียมในงานค้นคว้าทางวิทยาศาสตร์เพิ่มขึ้นมา เมื่อค้นพบปฏิกิริยานิวเคลียร์ฟิชชันในปี 1939 ยูเรเนียมจึงมีความสำคัญมากขึ้นในการพัฒนาเพื่อใช้พลังงานนิวเคลียร์ ระเบิดปรมาณูลูกแรกที่ใช้ในสงครามนั้นเป็นระเบิดยูเรเนียม ซึ่งตัวระเบิดมีไอโซโทป U-235 เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง และทำให้อะตอมของยูเรเนียมจำนวนมากเกิดฟิชชันในเวลาเพียงเสี้ยววินาที และปล่อยพลังงานออกมาเป็นลูกไฟ

ยูเรเนียมส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ทางด้านพลเรือน คือใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ โดยทั่วไปจะทำให้อยู่ในรูปของยูเรเนียมเสริมสมรรถนะ (enriched uranium) โดยผ่านกระบวนการที่ทำให้ระดับของ U-235 สูงกว่าธรรมชาติ โรงไฟฟ้านิวเคลียร์เชิงพาณิชย์โดยทั่วไป ใช้ยูเรเนียมที่มี U-235 เสริมสมรรถนะ 2-3% แต่ก็มีเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์บางชนิดที่ออกแบบมาให้สามารถใช้เชื้อเพลิงที่เป็นยูเรเนียมธรรมชาติ ซึ่งมี U-235 ต่ำกว่า 1% ได้ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ breeder reactor U-238 จะถูกเปลี่ยนเป็นพลูโตเนียมได้ ส่วนเชื้อเพลิงของเครื่องปฏิกรณ์ในเรือดำน้ำของกองทัพเรือ ใช้ยูเรเนียมเสริมสมรรถนะที่มี U-235 สูงโดยค่าที่แน่นอนยังถือเป็นความลับ

ปัจจุบันการใช้ประโยชน์จากยูเรเนียมของกองทัพสหรัฐใช้เป็นอาวุธในการทะลุทะลวง (high-density penetrators) กระสุนที่ใช้จะบรรจุด้วยอัลลอยด์ที่มี depleted uranium ผสมด้วยธาตุอื่น 1-2% กระสุนที่ใช้มีตั้งแต่ขนาด 20mm ในปืน Phalanx ของกองทัพเรือ สำหรับใช้ยิงเพื่อทำลายจรวด ไปจนถึงปืนขนาด 30mm ของเครื่องบิน A-10 และปืนขนาด 105mm ของรถถัง เมื่อยิงออกไปด้วยความเร็วสูง กระสุนที่มีความหนาแน่นสูง และมีความแข็ง จะเจาะทำลายเข้าไปในเป้าหมายขนาดใหญ่ได้ รถถังและยานเกราะบางแบบก็มีการเสริมความแข็งแรงด้วยแผ่น depleted uranium (DU) การใช้อาวุธ DU ทำให้เกิดการโต้แย้งกันทางการเมืองและสิ่งแวดล้อม หลังจากที่สหรัฐ อังกฤษและประเทศอื่นๆ นำกระสุน DU มาใช้ในสงครามอ่าวเปอร์เซีย (Persian Gulf) และสงครามบalkan (Balkans)

สารประกอบยูเรเนียม

Uranium tetrafluoride (UF_4) เป็นของแข็งสีเขียวหยก (emerald-green) เรียกว่า "green salt" เป็นสารประกอบที่อยู่ระหว่างกระบวนการผลิต uranium hexafluoride Uranium hexafluoride (UF_6) เป็นผลึกไม่มีสี จะระเหยเป็นไอเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 56.4 องศาเซลเซียส UF_6 เป็นสารประกอบยูเรเนียมที่ใช้ในกระบวนการเสริมสมรรถนะยูเรเนียม 2 แบบ คือ การเสริมสมรรถนะยูเรเนียมโดยการแพร่แก๊ส (gaseous diffusion enrichment) และการหมุนเหวี่ยงแก๊ส (gas centrifuge enrichment) ในทางอุตสาหกรรม เรียกชื่อต่างๆ ว่า hex เป็นสารที่มีการกัดกร่อนสูง เกิดปฏิกิริยารุนแรงกับน้ำและน้ำมัน

เค้กเหลือง (yellow cake) เป็นยูเรเนียมเข้มข้น ดังรูปที่ 1.3 และ 1.4 ได้ชื่อมาจากลักษณะและสีในขณะที่อยู่ในกระบวนการผลิตในสมัยก่อน แต่โรงงานสมัยใหม่ผลิต yellowcake โดยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้ได้ออกมาเป็นสีเขียวอ่อนไปจนถึงสีดำ แต่เดิมยังไม่ทราบโครงสร้างของสารประกอบในเค้กเหลือง จนในปี 1970 องค์การเหมืองแร่ (Bureau of Mines) ของ

สหรัฐอเมริกาสามารถหาได้ว่าส่วนที่ตกตะกอนสุดท้ายในกระบวนการนี้คือ ammonium diuranate หรือ sodium diuranate ขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการ เค้กเหลืองยังมีสารประกอบในรูปแบบอื่นอีก ได้แก่ uranyl hydroxide, uranyl sulfate, sodium para-uranate, และ uranyl peroxide รวมทั้งมี uranium oxides ด้วย



1.4 เค้กเหลืองจากการสกัดแร่ยูเรเนียม

- Uranium dioxide มีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลเข้ม มีการนำมาใช้ตั้งแต่ปลายศตวรรษที่ 18 จนถึงกลางศตวรรษที่ 19 โดยใช้ผสมในน้ำยาเคลือบเซรามิกส์ ปัจจุบันใช้ในเชื้อเพลิงนิวเคลียร์เป็นส่วนใหญ่ โดยทำเป็นรูปของแท่งเชื้อเพลิง (fuel rods)
- Uranyl nitrate ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลือง มีความเป็นพิษสูง
- Uranium rhodium germanium (URhGe) เป็นอัลลอยด์ชนิดแรกที่พบว่ามีความสมบัติเป็นสารตัวนำยิ่งยวด (superconductor) เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้าความเข้มสูง
- Uranyl carbonate ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)$) พบทั้งในแร่และในส่วนที่เป็นสารอินทรีย์และเถ้าลอย (fly ash) ของถ่านหิน เป็นองค์ประกอบหลักของยูเรเนียมในน้ำที่ซึมออกจากเหมือง
- Uranium trihydride (UH_3) มีลักษณะเป็นผงสีดำ มีความไวสูงและเกิดการลุกไหม้เองได้ (pyrophoric)

ไอโซโทปของยูเรเนียม

ยูเรเนียมที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติประกอบด้วย 3 ไอโซโทป ^{238}U , ^{235}U และ ^{234}U ทั้งสามไอโซโทปนี้มีกัมมันตภาพรังสี โดย ^{238}U มีจำนวนมากที่สุด (99.3%) ^{238}U มีครึ่งชีวิต 4.5×10^9 ปี ^{235}U มีครึ่งชีวิต 7×10^8 ปี และ ^{234}U มีครึ่งชีวิต 2.5×10^5 ปี ^{238}U ให้รังสีอัลฟาโดยมีการสลายตัวเป็นอนุกรมและสิ้นสุดที่ ^{206}Pb ไอโซโทปของยูเรเนียมสามารถแยกออกเพื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงกว่าไอโซโทปอื่น กระบวนการนี้เรียกว่า การเสริมสมรรถนะ (enrichment) เช่น การเสริมสมรรถนะ ^{235}U ทำให้มีสัดส่วนสูงกว่า 0.711% โดยมักเพิ่มขึ้นเป็น 3% ถึง 7% ^{235}U เป็นวัสดุฟิสไซล์ (fissile material) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ ทั้ง ^{235}U และ ^{239}Pu สามารถใช้ทำอาวุธนิวเคลียร์ได้

1.2 สมบัติและประโยชน์ของธาตุทอเรียม [สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2549]

ทอเรียม เป็นธาตุชนิดหนึ่งในตารางธาตุ มีสัญลักษณ์ Th มีเลขอะตอม 90 เป็นธาตุที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ มีคุณสมบัติเป็นโลหะที่มีกัมมันตภาพรังสีเล็กน้อย สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ได้เช่นเดียวกับยูเรเนียม

ทอเรียมบริสุทธิ์เป็นโลหะสีขาวเงินโดยยังคงเป็นมันเงาอยู่แม้จะเก็บไว้เป็นเวลาหลายเดือน แต่ถ้ามีออกไซด์ปะปนอยู่ทอเรียมจะหมองลงช้าๆ เมื่อสัมผัสอากาศ จากนั้นจะกลายเป็นสีเทาและเป็นสีดำในที่สุด ทอเรียมไดออกไซด์ (Thorium dioxide, ThO_2) มีชื่อเรียกว่า ทอเรีย (thoria) เป็นออกไซด์ที่มีจุดหลอมเหลวสูงที่สุด ($3,300^\circ\text{C}$) เมื่อให้ความร้อนในอากาศ โลหะทอเรียมจะติดไฟและจะลุกไหม้โดยให้เปลวไฟเป็นแสงสีขาว

ทอเรียมพบได้ปริมาณเล็กน้อยในดินและหิน โดยมีมากกว่ายูเรเนียมประมาณ 3 เท่า และมีใกล้เคียงกับตะกั่ว ดินทั่วไปมีทอเรียมโดยเฉลี่ยประมาณ 6 ส่วนในล้านส่วน (ppm) มีทอเรียมอยู่ในแร่หลายชนิด ที่พบบ่อยคือแร่ทอเรียมฟอสเฟตในกลุ่มธาตุหายาก (rare earth-thorium-phosphate mineral) หรือ monazite ซึ่งมีทอเรียมออกไซด์ประมาณ 12% และพบว่ามีการสะสมเป็นแหล่งใหญ่ในหลายประเทศ ^{232}Th มีการสลายตัวช้ามาก เนื่องจากมีครึ่งชีวิตประมาณ 3 เท่าของอายุโลก แต่มีไอโซโทปอื่นของทอเรียมที่เกิดขึ้นในอนุกรมการสลายตัวของทอเรียมกับยูเรเนียม ซึ่งมีครึ่งชีวิตสั้นและมีกัมมันตภาพรังสีสูงกว่า ^{232}Th จึงไม่น่ามาคิดเป็นมวลของธาตุทอเรียม

ประโยชน์ของธาตุทอเรียม

- ใช้ทำไส้ตะเกียง (mantles) ในตะเกียงที่ใช้ น้ำมันหรือแก๊ส เช่นตะเกียงเจ้าพายุ เมื่อได้รับความร้อนจากเปลวไฟของแก๊สไส้ตะเกียงจะส่องแสงสว่างจ้า (ไม่ได้เกิดจากกัมมันตภาพรังสี)
- เมื่อทำให้อยู่ในรูปอัลลอยด์ของแมกนีเซียม จะทำให้มีความแข็งแรงมากและทนต่ออุณหภูมิสูง
- มีการใช้ทอเรียมเคลือบหลอดทั้งสแตนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพื่อให้คาโทด (cathodes) ที่ได้รับความร้อนมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น
- มีการใช้ทอเรียมในขั้วทั้งสแตนที่ใช้ในการเชื่อมด้วยไฟฟ้าและเซรามิกส์ทนความร้อน (heat-resistant ceramics)
- มีการใช้เทคนิคการหาอายุด้วยยูเรเนียม-ทอเรียม (Uranium-thorium age dating) เพื่อหาอายุของฟอสซิลมนุษย์โบราณ (hominid fossils)
- ทอเรียมเป็นวัสดุเฟอร์ไทล์ (fertile material) ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ที่ออกแบบมาสำหรับใช้กับทอเรียมและทำให้มีเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นได้
- ทอเรียมใช้ทำวัสดุป้องกันรังสีได้ดี แม้ว่าจะไม่เป็นที่นิยมใช้ดังเช่นตะกั่วหรือ depleted uranium
- ทอเรียมสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องปฏิกรณ์ต่ำกว่าวิกฤต (subcritical reactors) แทนยูเรเนียม ซึ่งปฏิกิริยาฟิชชันต่อเนื่องจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง ทำให้มีกากกัมมันตรังสีน้อยกว่าและจะไม่สามารถเกิดเหตุการณ์ที่แกนเครื่องปฏิกรณ์ฯ ละลาย (meltdown)



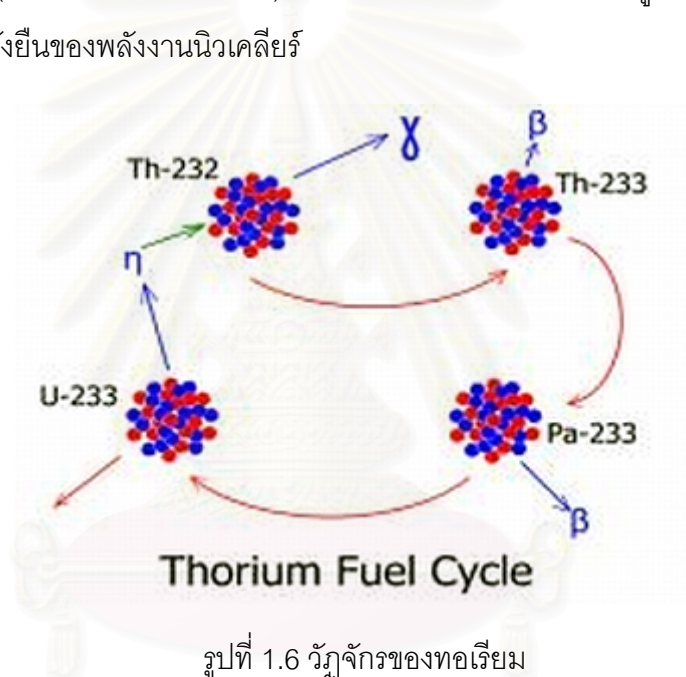
รูปที่ 1.5 ตะเกียงและไส้ตะเกียงเจ้าพายุที่มีส่วนผสมของทอเรียม

การใช้ทอเรียมทำเชื้อเพลิงนิวเคลียร์

ทอเรียมสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ได้เช่นเดียวกับยูเรเนียมกับพลูโตเนียม แม้ว่าทอเรียมเองจะไม่ใช่วัสดุฟิสไซล์ แต่เมื่อดูดกลืนนิวตรอนแล้วจะกลายเป็นยูเรเนียม-233 (uranium-233, ^{233}U) ซึ่งเป็นวัสดุฟิสไซล์ จึงเป็นวัสดุเฟอร์ไทล์เช่นเดียวกับยูเรเนียม-238 ที่จริงแล้ว ^{233}U ใช้เป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ได้ดีกว่าวัสดุฟิสไซล์อีก 2 ชนิด คือ ^{235}U กับ plutonium-239 (^{239}Pu) เนื่องจากเมื่อดูดกลืนนิวตรอนแล้วจะให้นิวตรอนออกมาจากปฏิกิริยาฟิสชันได้มากกว่า มีการนำไปใช้ในผลิตเชื้อเพลิงโดยวิธี breeding cycle โดยใช้วัสดุฟิสไซล์ เช่น ^{235}U หรือ ^{239}Pu เป็นเชื้อเพลิงตั้งต้น ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าการเปลี่ยน ^{238}U ไปเป็น ^{239}Pu ดังที่ใช้อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิวตรอน (slow-neutron reactors) ในปัจจุบัน

ปัญหาของการผลิตเชื้อเพลิงด้วยวิธีนี้ นอกจากจะมีราคาสูงในส่วนของ การขึ้นรูป (fabrication) เชื้อเพลิงแล้ว ^{233}U ยังมีกัมมันตภาพรังสีสูงจากการปนเปื้อนของไอโซโทปรังสี ^{232}U ซึ่งมีอายุสั้น และการนำทอเรียมกลับมาใช้ก็จะมีกัมมันตภาพรังสีสูงจาก ^{228}Th รวมทั้งมีความเสี่ยงกับการที่จะมีการนำ ^{233}U ไปใช้ทำอาวุธนิวเคลียร์ ซึ่งปัญหาทางเทคนิคในการนำเชื้อเพลิงกลับมาใช้ใหม่ ยังต้องมีการพัฒนาวัฏจักรเชื้อเพลิงทอเรียม (thorium fuel cycle) ก่อนที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งต้องมีความพยายามอย่างสูง เนื่องจากยังมียูเรเนียมให้ใช้ได้อยู่ในปริมาณมาก

อย่างไรก็ตาม วัฏจักรเชื้อเพลิงทอเรียม(รูปที่ 1.6) ก็ถือว่าเป็นทางเลือกที่มีศักยภาพสูงในระยะยาว เนื่องจากเป็นผลิตเชื้อเพลิง (breeding fuel) โดยไม่ต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบนิวตรอนเร็ว (fast neutron reactors) ทอเรียมนั้นมีปริมาณมากกว่ายูเรเนียม จึงเป็นกุญแจสำคัญของความยั่งยืนของพลังงานนิวเคลียร์



รูปที่ 1.6 วัฏจักรของทอเรียม

ไอโซโทปของทอเรียม

ทอเรียมที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ มีไอโซโทปเดียวคือ ^{232}Th ส่วนไอโซโทปรังสีของทอเรียมที่ตรวจพบแล้วมี 25 ไอโซโทป มีน้ำหนักอะตอมตั้งแต่ 212 amu (^{212}Th) ไปจนถึง 236 amu (^{236}Th) โดย ^{232}Th เป็นไอโซโทปที่เสถียรที่สุด มีครึ่งชีวิต 14.05 พันล้านปี ถัดมาเป็น ^{230}Th มีครึ่งชีวิต 75,380 ปี ^{229}Th มีครึ่งชีวิต 7,340 ปี และ ^{228}Th มีครึ่งชีวิต 1.92 ปี ส่วนที่เหลือเป็นไอโซโทปรังสีที่มีครึ่งชีวิตน้อยกว่า 30 วัน และส่วนใหญ่มีครึ่งชีวิตน้อยกว่า 10 นาที

1.3 เหตุใดจึงเลือกแยกธาตุยูเรเนียมและทอเรียม

เนื่องจากทุกวันนี้มีการใช้โลหะต่างๆที่มีในโลกกันอย่างกว้างขวาง ดังนั้นการแยกธาตุโลหะต่างๆกลับมาใช้ใหม่ และการแยกธาตุที่รวมกันอยู่ให้เป็นธาตุเดี่ยวๆเพื่อนำไปใช้งานต่างๆจึงเป็นสิ่งที่สำคัญ ที่ผ่านมากในห้องปฏิบัติการวิจัยการแยกมวลสาร ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้มีการใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงในการแยกธาตุโลหะกลุ่มต่างๆออกเป็นธาตุเดี่ยว ได้แก่กลุ่มโลหะหนัก เช่นทองแดง สังกะสี โครเมียม กลุ่มธาตุหายาก เช่น แลนทานัม นีโอดีเมียม ซีเรียม ฯลฯ กลุ่มโลหะมีค่า เช่น ทองคำ พัลลาเดียม และกลุ่มธาตุกัมมันตรังสี เช่น ยูเรเนียมและทอเรียม ในด้านของกลุ่มธาตุกัมมันตรังสีนี้ ปัญหา คำสิงห์ (2544) และสุภัทร (2549) เคยแยกธาตุยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกลุ่มธาตุหายากที่อยู่ในแรมโมนาไซต์ (แรมโมนาไซต์เป็นแร่พลอยได้จากการทำเหมืองแร่ดีบุกและการแต่งแร่จากทรายชายหาดทางภาคใต้ของประเทศ จัดเป็นแร่วัสดุนิวเคลียร์ที่สำคัญชนิดหนึ่ง เพราะนอกจากจะมีกลุ่มธาตุหายากเป็นองค์ประกอบหลักแล้ว ยังมียูเรเนียมและทอเรียมปนอยู่ในปริมาณค่อนข้างสูง) โดยใช้การสกัดด้วยตัวทำละลาย จะเห็นได้ว่าธาตุยูเรเนียมและทอเรียมยังรวมกลุ่มกันอยู่ ดังนั้นจึงเป็นการดีที่จะแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกัน เพราะนอกจากจะเป็นการแยกธาตุกัมมันตรังสีจากกลุ่มธาตุหายากในแรมโมนาไซต์แล้ว ยังเป็นการแยกในขั้นต่อไป เพื่อเพิ่มความปลอดภัยของยูเรเนียมและทอเรียมอีกประการหนึ่ง

งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการแยกไอออนผสมของยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกัน และได้เลือกกระบวนการสกัดผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงมาใช้ในการแยก ซึ่งเป็นกระบวนการที่พัฒนาขึ้นมาใหม่และได้รับความนิยมในการสกัดแบบคัดเลือกและเพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สนใจจากสารละลายเจือจาง เป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย มีค่าการถ่ายเทไอออนมวลที่สูง มีค่าการคัดเลือกผ่านสูง (Sheng et al., 2004; ประกร, 2544) ประหยัดพลังงาน และใช้สารสกัดในปริมาณที่น้อยให้ประสิทธิภาพสูง การสกัดแบบคัดเลือกของไอออนโลหะได้รับความสนใจอย่างมากจากกลุ่มผู้ศึกษาด้านกระบวนการทางโลหะวิทยา เทคนิคเยื่อแผ่นเหลวที่ได้รับการพุงได้รับการพิจารณาให้เป็นกระบวนการที่สำคัญในการประยุกต์ใช้เพื่อนำกลับและแยกไอออนโลหะชนิดต่างออกจากสารละลาย ด้วยข้อดีหลายประการของเทคนิคนี้ จึงได้นำมาใช้ในการแยกและนำกลับไอออนของยูเรเนียม ซึ่งวัตถุประสงค์ของการนำกลับมิใช่เพียงแต่เป็นการนำเอาธาตุยูเรเนียมและทอเรียมกลับมาใช้ใหม่เท่านั้น แต่ยังเป็นการทำจัดมลพิษอีกด้วย

1.4 งานวิจัยที่ผ่านมา

บัญชา คำสิงห์ (2544) ศึกษาการสกัดธาตุยูเรเนียมและธาตุหายากจาก hydrous metal oxide cake ที่ได้จากการย่อยแร่โมนาไซต์ด้วยต่างโดยใช้หอสกัดแบบจานหมุนมีรู (กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย) โดยใช้ tri-butylphosphate เป็นสารสกัดละลายในน้ำมันก๊าด และความเข้มข้นไม่เกิน 30% โดยปริมาตร สารละลายป้อนเป็นสารละลายในเตรตที่มีความเข้มข้นของยูเรเนียม ทอเรียมและธาตุหายากรวมกันเป็น 1000 ppm จากการทดลองพบว่ากระบวนการสกัดนี้สามารถแยกยูเรเนียมและทอเรียมออกจากธาตุหายากได้ และความสามารถในการสกัดขึ้นอยู่กับ ความเร็วรอบการกวน ความเข้มข้นของสารสกัด อัตราส่วนของเฟสน้ำกับน้ำมัน และความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อน

สุภัทร สัมมาภัสร์ (2549) ศึกษาการสกัดยูเรเนียม ทอเรียมและธาตุหายาก จากแร่โมนาไซต์ที่อยู่ในรูปแค้กของสารประกอบของโลหะ โดยใช้การสกัดด้วยเครื่องสกัดด้วยตัวทำละลายแบบจานมีรูยึดติดกับที่และป้อนสารเป็นช่วงๆ (pulse sieve plate column) และใช้ tributylphosphate เป็นสารสกัดละลายในน้ำมันก๊าด จากผลการทดลองพบว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดยูเรเนียม ทอเรียม ออกจากธาตุหายาก โดยใช้หอสกัดแบบจานมีรูยึดติดกับที่และป้อนสารเป็นช่วงๆ คือความเข้มข้นของ tri-butylphosphate ในน้ำมันก๊าด สำหรับการสกัดยูเรเนียมเท่ากับ 10% โดยปริมาตร และความเข้มข้นของ tri-butylphosphate ในน้ำมันก๊าด สำหรับการสกัดทอเรียมเท่ากับ 20% โดยปริมาตร ความเป็นกรดของสารละลายป้อนเข้ามีค่าเท่ากับ 3 โมลต่อลิตร อัตราส่วนการของอัตราการไหลของสารละลายป้อนเข้าสู่สารสกัดคงที่เท่ากับ 1 ต่อ 1 จังหวะการเขย่า (pulse setting number) เท่ากับ 7 ซึ่งความสามารถของหอสกัดในการสกัดยูเรเนียมและทอเรียม เท่ากับ 89.5% และ 76.1% ตามลำดับ และเวลาที่เหมาะสมสำหรับการสกัดเท่ากับ 40 นาที

Pathak et al. (1999) ทำการวิจัยแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียมและออกจากไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาฟิชชันโดยใช้กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย และมี Di-2-Ethylhexyl Isobutyramide (D2EHIBA) เป็นสารสกัดและไอออนในสารละลายป้อนละลายอยู่ในกรดไนตริก จากการทดลองพบว่า D2EHIBA สามารถสกัดยูเรเนียมได้ดี มีการเปรียบเทียบกับข้อมูลเมื่อใช้สารสกัด TBP พบว่า D2EHIBA สามารถสกัดยูเรเนียมได้ดีกว่า TBP และที่ความเข้มข้นของ TBP เป็น 5% โดยปริมาตร ก็จะสามารถสกัดยูเรเนียมออกจากทอเรียมได้ดีที่สุด

Kulkarni (2003) ทดลองและวิจัยเกี่ยวกับการแยกยูเรเนียมที่มีความเข้มข้นเจือจางออกจากน้ำทิ้งโดยใช้ Emulsion Liquid Membrane (ELM) ในการแยกจะใช้ tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) เป็นสารสกัดละลายใน paraffin และใช้ sodium carbonate เป็นสารละลายนำกลับ ในน้ำทิ้ง(สารละลายป้อน)จะมี U(VI) 600 ppm, Fe(III) 360 ppm, Ca(II) 325 ppm และ Mg(II) 390 ppm ในกรดไนตริกเข้มข้น 1.2 โมลต่อลิตร ในการทดลองจะเปรียบเทียบกับเมื่อใช้สารละลายป้อนยูเรเนียมที่เตรียมขึ้นมาเอง และพบว่าสามารถแยกยูเรเนียมไอออนออกจากไอออนชนิดอื่นได้ถึง 70% และความเข้มข้นของยูเรเนียมสารละลายป้อนขาออกมาน้อยกว่า 50 ppm

Yadvendra และ Shailesh (2000) ทำวิจัยการแยกทอเรียมออกจากแร่โมนาไซต์โดยใช้วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยมี N-phenylbenzo-18-crown-6-hydroxamic acid (PBCHA) เป็นสารสกัด จากการทดลองสามารถแยกทอเรียมออกจากแร่โมนาไซต์ซึ่งมีธาตุชนิดอื่นปนอยู่ได้ และพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทอเรียมกับ PBCHA นั้นมีความเสถียรมากและมากกว่าธาตุแลนทานัม ซีเรียม ยูเรเนียม ดังนั้นทอเรียมจึงถูกสกัดแยกออกมาได้ดีกว่าธาตุอื่นๆ

Ramakul และ Pancharoen (2002) วิจัยในเรื่องของการแยกไอออนของธาตุแลนทานัมและนีโอดีเมียมออกจากกันโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในการวิจัยนั้นนอกจากจะสามารถแยกธาตุแลนทานัมและนีโอดีเมียมออกจากกันได้แล้ว ยังเป็นครั้งแรกที่นำการสกัดแบบเสริมฤทธิ์มาใช้ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงอีกด้วย ในการทดลองนั้นจะใช้สารสกัดสองชนิดมาผสมกันคือ HTTA และ TOA ละลายในเบนซีนและพบว่าที่ความเข้มข้นของ HTTA เป็น 0.01M และ TOA เป็น 3% โดยปริมาตร และ pH ของสารละลายป้อนเป็น 2.5 จะได้เปอร์เซ็นต์การสกัดสูงที่สุด

Ramakul et al. (2003) ได้ทดลองการแยกไอออนผสมของธาตุ ทองแดง โคโรเนียม และสังกะสี ออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในกระบวนการแยกนั้นทำโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวสองโมดูล และไหลผ่านครั้งเดียว โมดูลแรกจะสกัดทองแดงออกด้วย LIX84 โดยมีกรดซัลฟูริกเป็นสารละลายนำกลับและโมดูลที่สองจะสกัดโคโรเนียมออกด้วย Aliquat336 โดยมีไฮเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายนำกลับ และเหลือแต่สังกะสีออกมาทาง raffinate ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารสกัดจนถึง 0.5M ทั้งสองสารสกัด ค่า pH ที่ดีที่สุดของสารละลายป้อนคือ 2.5 เมื่อนำกลับแล้วได้ทองแดง 33% กับ โคโรเนียม 92%

Pancharoen et al. (2005) ได้วิจัยการแยกไอออนของธาตุแลนทานัมและซีเรียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในการแยกนั้นจะใช้สารสกัด TOA ดึงเอาซีเรียมออก

และทิ้งไอออนของแลนทานัมไว้ ในการแยกนั้นสามารถแยกธาตุซีเรียมออกมาได้อย่างบริสุทธิ์ ทางด้านสารละลายป้อนเป็นสารละลายของกรดซัลฟูริกและสารละลายนำกลับจะใช้โซเดียมคาร์บอเนต จากการทดลองจะได้สภาวะที่ดีที่สุดคือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อนเป็น 0.2M ความเข้มข้นของ TOA เท่ากับ 5% และความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนต เท่ากับ 1M โดยจะแยกซีเรียมได้ 67% ในขณะที่แลนทานัมนั้นไม่ได้ติดมาด้วยเลย

Ramakul et al. (2005) ได้วิจัยการแยกไอออนของธาตุในอนุกรมแลนทาไนด์ชนิด trivalent ออกจากชนิด tetravalent โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในสารละลายป้อนจะประกอบด้วยไอออนของซีเรียม (Ce(IV)) ซึ่งเป็นไอออนชนิด tetravalent และไอออนของนีโอดิเมียม (Nd(III)) ซึ่งเป็นไอออนชนิด trivalent โดยใช้ TOA เป็นสารสกัด และใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นสารละลายนำกลับ จากการทดลองพบว่าสามารถแยก tetravalent ได้ถึง 71% ขณะที่ trivalent ไม่ได้โดนแยกมาด้วยเลย สภาวะที่ดีที่สุดคือความเข้มข้นของ TOA เท่ากับ 4% โดยปริมาตรที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อนเป็น 0.2M

Ramakul et al. (2006) ได้วิจัยเกี่ยวกับการแยกไอออนของซีเรียมจากสารละลายซัลเฟตโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในการทดลองจะใช้ TOA เป็นสารสกัด และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายนำกลับแต่งงานวิจัยนี้เน้นไปในเรื่องของ การนำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เกี่ยวกับการถ่ายเทมวลมาใช้ในการทำนายผลการทดลอง จากผลการทดลองสามารถหาค่าคงที่การถ่ายเทมวลของทางด้านสารละลายป้อนและทางด้านเยื่อแผ่นเหลวออกมาได้เป็น 9.47×10^{-2} และ 6.303 cm/s ตามลำดับ แสดงว่าขั้นตอนที่ควบคุมการถ่ายเทมวลคือการถ่ายเทมวลจากสารละลายป้อนไปยังเยื่อแผ่นเหลว และจากสมการทำนายผลที่คำนวณออกมาได้นั้นก็สามารถทำนายผลการทดลองได้อย่างเป็นที่น่าพอใจ

Ramakul et al. (2006) วิจัยเกี่ยวกับการถ่ายเทมวลของไอออนของโคบอลต์ผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง โดยใช้ di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) เป็นสารสกัดละลายในน้ำมันก๊าด และใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นสารละลายนำกลับ ตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ ความเข้มข้นของสารสกัด ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาหาค่า Permeability และผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับค่าที่คำนวณออกมาทางทฤษฎี และจากการคำนวณพบว่าขั้นตอนที่ควบคุมการถ่ายเทมวลคือขั้นตอนการแพร่ของไอออนในสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ

Patthaveekongka et al. (2003) ทดลองเกี่ยวกับการนำธาตุฟัลลาเดียมที่ได้จากน้ำทิ้งในกระบวนการแปรรูปทองคำกลับมาใช้ใหม่โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในการทดลองจะใช้สารสกัดสองชนิดผสมกันคือ thioridazine·HCl กับกรดโอเลอิกละลายในคลอโรฟอร์ม และใช้ sodium nitrite เป็นสารละลายนำกลับ จากการทดลองพบว่า จะแยกธาตุฟัลลาเดียมออกมาได้เยอะที่สุดเมื่อใช้ thioridazine เข้มข้น 0.0005 โมลต่อลิตร และกรดโอเลอิกเข้มข้น 0.05 M คือสามารถแยกฟัลลาเดียมได้ 29.1% ในการทดลองมีการให้สารละลายบ่อนไหลผ่าน 3 รอบ และสามารถแยกได้ 65%

Patthaveekongka et al. (2006) ได้นำทฤษฎีของสมดุลของปฏิกิริยาการสกัดมาใช้กับเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง โดยจะเน้นไปทางสมดุลที่เกิดขึ้นระหว่างเฟสของสารละลายบ่อนและเยื่อแผ่นเหลว วิธีการทำโดยใช้การวาดกราฟตามทฤษฎีของ Henry's laws เพื่อหาสมดุลและทำนายผลการทดลอง หลังจากนั้นจึงนำมาเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง พบว่าเป็นที่น่าพอใจ ไอออนของธาตุที่นำมาทดลองคือ แลนทานัม ซีเรียม นีโอดีเมียมและฟัลลาเดียม ที่ความเข้มข้นต่ำมาก (ประมาณ 100 ppm) และใช้โมดูลเส้นใยกลวงสองโมดูล

1.5 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงมาใช้ในการสกัดแบบคัดเลือกของไอออนของยูเรเนียมและทอเรียม
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสกัดแยกไอออนของยูเรเนียมและทอเรียมผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง โดยมีตัวแปรที่จะศึกษาดังนี้
 - 1) ความเข้มข้นของยูเรเนียมไอออนในสารละลายบ่อน
 - 2) ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายบ่อน
3. หาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกไอออนโลหะแต่ละชนิดออกจากกันผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง
4. หาค่าคงที่ของตัวแปรต่างๆ ในส่วนของการศึกษาทางด้านทฤษฎีการถ่ายเทมวล
5. หาสมการการถ่ายเทมวลที่เวลาใดๆเพื่อนำไปใช้ในการทำนายผลการทดลองและเป็นแนวทางสำหรับผู้ที่จะศึกษาถึงเรื่องนี้ต่อไป
6. เพื่อเปรียบเทียบผลการการศึกษาที่ได้กับผลการศึกษาของผู้อื่นที่ได้ศึกษาไว้และเป็นแนวทางสำหรับผู้ที่จะนำไปศึกษาและวิจัยต่อ

1.6 ขอบเขตของงานวิจัย

1. หาเวลาที่เข้าสู่สมดุลในการแยกสารละลายผสมของยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง และใช้ Tri-butylphosphate (TBP) เป็นสารสกัดละลายน้ำมันก๊าด
2. ศึกษาการแยกสารละลายผสมของยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกัน โดยใช้สารสกัดคือ Tri-butylphosphate (TBP) ละลายในน้ำมันก๊าด โดยศึกษาที่ความเข้มข้นของ TBP เท่ากับ 5% โดยปริมาตร และหาค่าที่ดีที่สุดในการแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียม
3. ศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของกรดไนตริกในช่วง 0.2 – 1.0 M
4. คำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆ ดังนี้
 - การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability coefficient)
 - สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของฝั่งสารละลายป้อน (k_i)
 - สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_m)
 - หาสมการทำนายค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทไอออนยูเรเนียม
5. นำสมการค่าฟลักซ์ที่ได้ไปเทียบกับผลการทดลอง

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงความเป็นไปได้ในการนำระบบเยื่อแผ่นเหลวมาใช้ในการแยกยูเรเนียมไอออนออกจากทอเรียมไอออน
2. ทราบถึงผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อการสกัดแยก
3. ทราบถึงผลของความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยก
4. เป็นแนวทางและข้อมูลพื้นฐานของการดำเนินงานวิจัยด้านสกัดแยกไอออนโลหะด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงและรวมถึงการพัฒนาเทคนิคใหม่ๆ ต่อไป
5. เป็นแนวทางและข้อมูลพื้นฐานของการนำกระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงไปใช้ประโยชน์ในระดับอุตสาหกรรม

บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 ทฤษฎีส่วนที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง

2.1.1 เยื่อแผ่นเหลว

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลว (liquid membrane process) นั้นประกอบด้วย 3 ส่วน (Ramakul, 2005) ได้แก่

1. ส่วนของสารละลายป้อน (feed phase) เป็นส่วนที่มีองค์ประกอบที่ต้องการแยก (ในที่นี้คือยูเรเนียมและทอเรียม) ละลายส่วนนี้จะเป็นสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย

2. ส่วนเยื่อแผ่นเหลว (liquid membrane phase) ซึ่งเป็นส่วนที่ประกอบไปด้วยสารสกัด (extractant) ละลายในตัวทำละลายส่วนนี้จะอยู่ในรูปของสารละลายของน้ำมัน

3. ส่วนของสารละลายนำกลับ (stripping phase) ทำหน้าที่รับองค์ประกอบที่ต้องการแยกที่ถ่ายเทผ่านเยื่อแผ่นเหลวมาจากสารละลายป้อน ละลายส่วนนี้จะเป็นสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเช่นเดียวกับส่วนของสารละลายป้อน แน่นอนส่วนที่เป็นเยื่อแผ่นเหลวจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับส่วนของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ ดังนั้นเมื่อนำเยื่อแผ่นเหลวมาจันระหว่างสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับองค์ประกอบที่ต้องการแยกจะทำปฏิกิริยากับสารสกัดในเยื่อแผ่นเหลวที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อน กับเยื่อแผ่นเหลวเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนละลายอยู่ในเยื่อแผ่นเหลว จากนั้นจึงแพร่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวในรูปที่ละลายได้ไปยังผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับที่ฝั่งตรงข้าม องค์ประกอบที่ต้องการแยกซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยากับสารละลายนำกลับและแยกตัวออกมาละลายอยู่ในสารละลายนำกลับ ดังนั้นจึงสามารถถ่ายเทองค์ประกอบที่ต้องการจากสารละลายป้อนผ่านเยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับได้

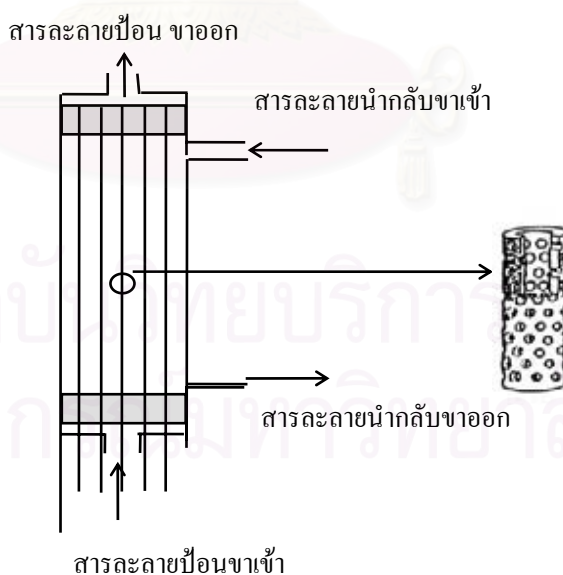
ฉะนั้นในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวจึงจำเป็นต้องมีการสร้างเยื่อแผ่นเหลวมาจันระหว่างสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับ และที่สำคัญคือจะต้องมีสิ่งที่เรียกว่า “ตัวพุง” เพื่อที่จะพุงเยื่อแผ่น(ที่เหลว)ไว้ และคั่นกลางระหว่างสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับ ในระหว่างกระบวนการสกัดแยก ตัวพุงนั้นมีหลายชนิด ได้แก่ แบบแผ่นม้วน (spiral-type supported liquid membrane)(Kertész, 2004) แบบแผ่นแบน (flat sheet supported liquid membrane)(Di Luccio et al., 2002) และแบบหลอดทำคือ แบบเส้นใยกลวง (hollow fiber supported liquid membrane;HFSLM)(Alan and Sun-Tak,1999) ซึ่งเป็นแบบที่ผู้เขียนใช้แยก

ยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันในงานวิจัยนี้ เนื่องจากมีพื้นที่ถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง (Dahuron and Cussler, 1988) และเยื่อแผ่นเหลวที่เสื่อมสภาพสามารถปรับปรุงคุณสมบัติได้ง่าย โดยการเติมเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปใหม่

สำหรับรายละเอียดของตัวพุงชนิดต่างๆที่นอกเหนือจากแบบที่พุงด้วยเส้นใยกลวงนั้น ผู้อ่านสามารถติดตามได้จากรายการอ้างอิงที่ให้ไว้และจากวิทยานิพนธ์ของผู้เขียนเมื่อครั้งสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท (ประกร, 2544)

2.1.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง (Hollow Fiber Supported Liquid Membrane; HFSLM)

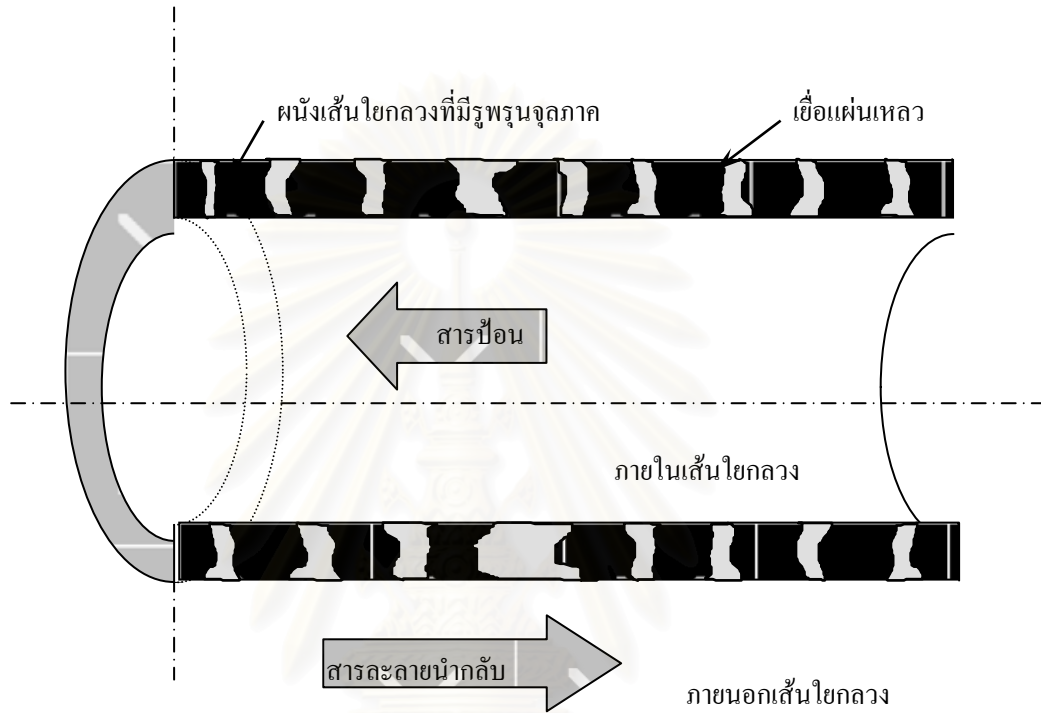
ตัวรองรับแบบเส้นใยกลวงจะใช้วิธีนำเส้นใยกลวงจำนวนมากมาเรียงในแนวขนานกันแล้วบรรจุลงในโมดูลรูปทรงกระบอก ดังแสดงในรูปที่ 2.1 จากนั้นจึงปิดปลายทั้งสองด้านของโมดูลด้วยเรซิน (resin) ในการสกัดสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับจะไหลภายในเส้นใยกลวงที่เรียกว่าฝั่งท่อ (tube side) และฝั่งเปลือก (shell side) ซึ่งแล้วแต่ว่าผู้ใช้จะให้สายโดยอยู่ฝั่งไหน และมีเยื่อแผ่นเหลวฝังอยู่ภายในเส้นใยกลวงซึ่งอยู่ระหว่างสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับฝั่งท่อและฝั่งเปลือกและการไหลของสายป้อนและสายนำกลับนั้นสามารถทำได้ 2 แบบ คือ แบบไหลแบบทางเดียวกันและแบบสวนทางกันรูปที่ 2.2 แสดงถึงการไหลของสายป้อนและสายนำกลับภายในท่อซึ่งเป็นลักษณะการไหลแบบสวนทางกัน



รูปที่ 2.1 เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง

การเตรียมกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยตัวรองรับทำโดยนำเยื่อแผ่นเหลวมาเคลือบฝังไว้บนตัวรองรับ เกิดเป็นแผ่นฟิล์มของเยื่อแผ่นเหลวพุงด้วยตัวรองรับ เมื่อนำตัวรองรับนี้

มากขึ้นระหว่างสารละลายสองชนิดที่ไม่ละลายกับเยื่อแผ่นเหลว ตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นเยื่อแผ่นเหลวเพื่อถ่ายเทไอออนโลหะจากสารละลายชนิดแรกไปยังสารละลายอีกชนิดหนึ่ง ตัวรองรับที่ใช้แบ่งออกเป็นสองประเภทคือ โพลีเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดไม่ชอบน้ำซึ่งเยื่อแผ่นเหลวที่นำมาเคลือบฝังจะเป็นสารละลายอินทรีย์ และตัวรองรับโพลีเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดชอบน้ำซึ่งเยื่อแผ่นเหลวที่นำมาเคลือบฝังต้องเป็นเฟสสารละลายของน้ำ



รูปที่ 2.2 ลักษณะการไหลแบบไหลสวนทางกันของสารป้อนและสารละลายนำกลับเมื่อพิจารณาที่เส้นใยกลวงหนึ่งเส้นในชุดทดลองการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข้อดีของกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบมีตัวรองรับ (ประกร, 2544)

- มีค่าสัมประสิทธิ์การแยกสูง
- มีค่าอัตราการถ่ายเทมวลที่สูงเมื่อเทียบกับขนาดของระบบ
- มีค่าการคัดเลือกลึกสูง
- สามารถเพิ่มความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์
- สามารถที่จะใช้ประโยชน์จากสารสกัดที่มีราคาแพงได้
- อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายป้อน และสารนำกลับมีค่าสูง
- สามารถใช้กับระบบที่มีของแข็งแขวนลอยได้
- มูลค่าการลงทุนและการดำเนินการต่ำ
- สามารถดัดแปลงได้
- สามารถที่จะขยายขนาดได้ง่าย

รูปแบบของตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวงเป็นรูปแบบที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานมากกว่ารูปแบบอื่น ๆ เนื่องจากมีพื้นที่ถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง และเยื่อแผ่นเหลวที่เสื่อมสภาพสามารถปรับปรุงคุณสมบัติได้ง่ายโดยการเติมเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปใหม่ ซึ่งเป็นรูปแบบของตัวรองรับที่จะศึกษาในงานวิจัยนี้ และงานวิจัยนี้ยังศึกษาถึงแบบจำลองของการถ่ายเทมวลที่เกิดขึ้นในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่พยุ่งด้วยเส้นใยกลวงและใช้ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง มาคำนวณหาค่าคงที่ต่างๆในกระบวนการการถ่ายเทมวล ได้แก่ ค่าคงที่สมดุลการสกัด, ค่าคงที่ถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient), ค่าคงที่การซึมผ่าน (permeability coefficient) และหาสมการการถ่ายเทมวล (Flux) และนำมาเทียบกับผลการทดลอง

2.1.3 ชนิดของสารสกัดและทฤษฎีการถ่ายเทมวล

การถ่ายเทมวลในกระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวจะเป็นการถ่ายเทมวลแบบ *ควบคู่* (couple transport) (ประกร, 2544; Ramakul et al., 2004) คือ กระบวนการถ่ายเทมวลของไอออนสองชนิดที่เกิดขึ้นพร้อมกันโดยผ่านเยื่อแผ่นเหลว ซึ่งเราต้องการที่จะถ่ายเทไอออนโลหะที่ต้องการแยกให้เดินทางจากด้านสารละลายป้อน ไปยังด้านสารละลายนำกลับ แต่แรงขับของการถ่ายเทมวลคือผลต่างของความเข้มข้นของไอออนอีกชนิดหนึ่งไม่ใช่ไอออนของโลหะที่เราต้องการ

จะแยก ดังนั้นจึงสามารถแยกองค์ประกอบที่เราต้องการได้ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของไอออนโลหะทางด้านสารละลายนำกลับจะสูงกว่าด้านสารละลายป้อนก็ตาม (Porter, 1990)

เยื่อแผ่นเหลวที่คั่นอยู่ระหว่างสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับนั้นจะผสมสารสกัดซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะ ไอออนที่ต้องการสกัดจะเกิดสารเชิงซ้อนกับสารสกัดที่ผิวสัมผัสด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวเกิดเป็นไอออนของสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นกลาง สารประกอบเชิงซ้อนจะแพร่ข้ามเยื่อแผ่นเหลวไปยังผิวสัมผัสด้านตรงข้ามซึ่งมีสารละลายนำกลับ และจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายนำกลับกับเยื่อแผ่นเหลว ไอออนของโลหะจะหลุดไปอยู่ที่ด้านสารละลายนำกลับในขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนจะกลายเป็นสารสกัดดั้งเดิมแล้วแพร่กลับผ่านเยื่อแผ่นเหลวมาอยู่ที่ด้านเดิม(ด้านสารละลายป้อน) เพื่อมารับไอออนโลหะอีกครั้ง ดังนั้นสารสกัดจะทำหน้าที่คล้ายกับตัวขนย้ายไอออนผ่านเยื่อแผ่นเหลวนั่นเอง

การถ่ายเทมวลแบบควบคู่กันนั้นจะมีการถ่ายเทไอออนอยู่สองลักษณะคือ การถ่ายเทแบบสวนทางกัน (counter-transport) และการถ่ายเทแบบไปทางเดียวกัน (parallel-transport) (ประกร, 2544; Ramakul et al., 2004) จะเป็นแบบไหนขึ้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารสกัด ดังนั้นเราจึงต้องทำความรู้จักกับชนิดของสารสกัดและกลไกการถ่ายเทมวลควบคู่กันไป

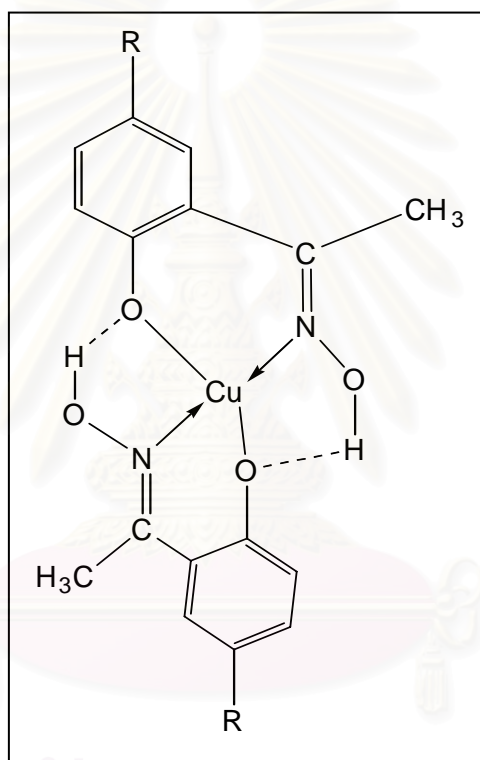
สารสกัดที่ใช้ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของสารสกัด (Tavlarides, 1987) ดังนี้

ก. สารสกัดชนิดกรด (Acidic Extractant)

สารสกัดชนิดนี้ เมื่ออยู่ในเยื่อแผ่นเหลวจะต้องให้สารละลายป้อนเป็นเบส เนื่องจากโดยธรรมชาติกรดจะทำปฏิกิริยากับเบส สารสกัดประเภทนี้ยังสามารถแบ่งออกได้เป็นสองประเภทย่อยคือ สารสกัดชนิดกรดแบบธรรมดา (acidic extractant) และสารสกัดชนิดคีเลท (chelate extractant)

สารสกัดประเภทกรดแบบธรรมดานั้น ที่โมเลกุลของสารสกัดจะมีส่วนที่เป็นไฮโดรเจน (H) เข้าทำปฏิกิริยา เช่น $-COOH$, $=P(O)OH$, $-SO_3H$ ส่วนประเภทหลังสารสกัดจะทำปฏิกิริยาคีเลชัน (chelation) กับไอออนโลหะไอออนโลหะชนิดที่มีประจุบวกสามารถทำปฏิกิริยากับสารสกัดประเภทกรดที่ใช้กันอย่างมากในการสกัดไอออนโลหะก็คือ Di-2-ethylhexyl phosphoric acids หรือ D2EHPA(Ramakul et al., 2006)

สารสกัดชนิดกรดอีกประเภทคือประเภทคีเลต (Chelate) โมเลกุลของสารสกัดจะมี ดอนเนอร์กรุป (Donor groups) สามารถที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนไบเดนเทต (Bidentate complexes) กับไอออนโลหะได้ สารสกัดประเภทคีเลตนี้ได้แก่สารสกัดประเภท LIX และพวก β -diketone เช่น thenoyltrifluoroacetone (HTTA) (สารสกัดชนิดนี้ผู้เขียนใช้ในการ แยกแลนทานัมและนีโอดีเมียมออกจากกัน เมื่อครั้งศึกษาระดับปริญญาโท) (Ramakul et al., 2004) รูปที่ 2.3 เป็นการจับไอออนทองแดงของ LIX84-I



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของโมเลกุลของ Lix84-I ในการจับไอออนของทองแดง (Francisco and Antonio, 1999)

สารสกัดชนิดกรดทั้งสองประเภทจะจับไอออนโลหะหรือไอออนที่เป็นประจุบวก เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนดังสมการ 2.1 ซึ่งผู้เขียนขอยกตัวอย่างสมการการสกัดไอออนทองแดง โดยใช้ LIX84-I ซึ่งเป็นงานวิจัยของผู้เขียนเอง (Ramakul et al., 2004)



เมื่อ R คือ โมเลกุลของ LIX84-I เครื่องหมายขีดด้านบนหมายถึงสารนั้นอยู่ในเฟสน้ำมัน สมการข้างต้นแสดงถึงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไฮโดรเจนกับไอออนทองแดง สำหรับสารละลายนำกลับนั้นจะต้องเป็นกรด สมการการนำกลับนั้นก็คือการนำสมการการสกัดมาย้อนกลับนั่นเองดังสมการ



ความสามารถในการสกัดไอออนโลหะขึ้นกับความเป็นกรด-ด่างของเฟสสารละลาย นอกจากนี้ยังขึ้นกับธรรมชาติของไอออนโลหะนั้นๆด้วย (Ramakul et al., 2004)

กลไกการถ่ายเทมวลเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่เป็นกรด

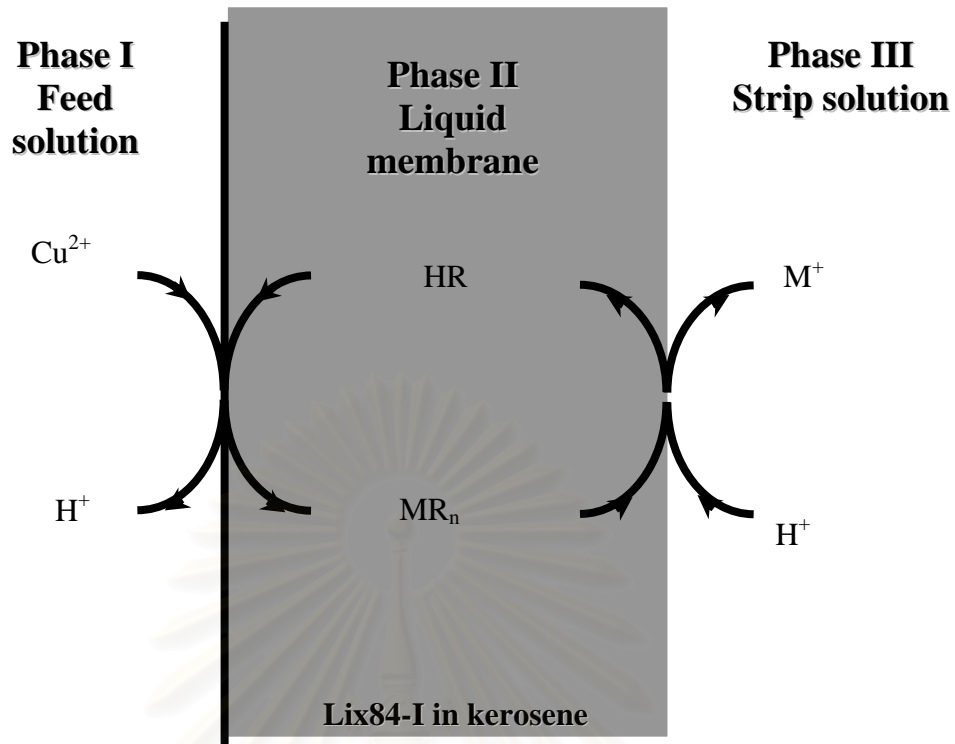
เมื่อเราใช้สารสกัดชนิดกรด เวลาเกิดการถ่ายเทมวลนั้น ไอออนทั้งสองชนิดคือไอออนโลหะและไอออนของไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่สวนทางกันผ่านเยื่อแผ่นเหลวการเกิดปฏิกิริยาไอออนโลหะ M^{n+} ที่อยู่ในสารละลายป้อน ทำปฏิกิริยากับสารสกัด RH ที่อยู่ในเยื่อแผ่นเหลว เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน MR_n และไฮโดรเนียมไอออน H^+ ดังสมการ (2.3) ซึ่งไฮโดรเนียมไอออนนั้นอยู่ในสารละลายป้อนและสารประกอบเชิงซ้อน MR_n อยู่ในเยื่อแผ่นเหลว



สารประกอบเชิงซ้อน (MR_n) ที่เกิดขึ้นในเยื่อแผ่นเหลวจะแพร่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวเนื่องจากผลต่างของความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นแรงขับไปยังอีกด้านหนึ่งคือด้านผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับที่ผิวสัมผัสนี้ (MR_n) จะทำปฏิกิริยาแบบย้อนกลับกับไฮโดรเนียมไอออนที่อยู่ในสารละลายนำกลับเกิดเป็นไอออนโลหะออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับดังสมการ (2.4) และได้สารสกัด (RH) กลับมาอีกครั้งซึ่งอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวและแพร่กลับไปยังด้านสารละลายป้อนอีก เพื่อที่จะไปทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อน วนเวียนเช่นนี้เรื่อยไปดังรูปที่ 4.4



จากแผนผังการถ่ายเทมวลในรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่า ไอออนของโลหะคือ Cu^{2+} จะถ่ายเทสวนทางกับไอออนของไฮโดรเจน (H^+) การถ่ายเทมวลลักษณะนี้เรียกว่าการถ่ายเทมวลแบบควบคู่ชนิด counter transport



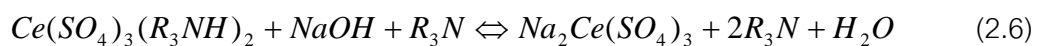
รูปที่ 4.4 แผนผังแสดงการถ่ายเทมวลโดยใช้สารสกัดที่เป็นกรด

ข. สารสกัดชนิดเบส (Basic Extractant)

สารสกัดชนิดนี้ เมื่ออยู่ในเยื่อแผ่นเหลวจะต้องให้สารละลายป้อนเป็นกรดหรือเป็นเบสน้อยกว่า เนื่องจากโดยธรรมชาติเบสจะทำปฏิกิริยากับกรด สารสกัดชนิดเบส ได้แก่พวก เอมีน ต่างๆ เช่น tri-n-octylanmine (TOA) หรือ เกลือของเอมีน เช่น Methyltrioctylammonium Chloride (Aliquat 336) นั่นก็เป็นสารสกัดชนิดเบส สารสกัดชนิดเบสจะจับไอออนโลหะเชิงซ้อน หรือไอออนที่เป็นประจุลบ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน สำหรับตัวอย่างของสมการการสกัดโดยสารสกัดชนิดเบสนั้น ผู้เขียนขอยกตัวอย่างสมการการสกัดไอออนซีเรียม (Ce(IV)) โดยใช้ TOA (R_3N) จากงานวิจัยของผู้เขียนเอง (Ramakul et al., 2006)

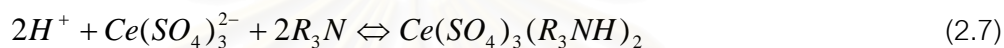


แต่ในด้านนำกลับนั้น สมการการนำกลับจะไม่ใช้สมการย้อนกลับของการสกัดเหมือนกับสารสกัดชนิดกรด ด้านนำกลับนั้นจะต้องเป็นสารละลายเบสหรือเป็นกรดน้อยกว่า ซึ่งเบสในที่นี้คือ NaOH ซึ่งมาทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อน ดังสมการ (Chaudry, 1996)

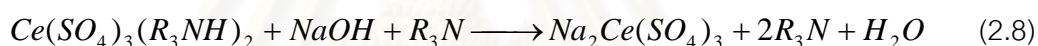


กลไกการถ่ายเทมวลเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่เป็นเบส

เมื่อเราใช้สารสกัดที่เป็นกลางเช่นในการสกัดโครเมียมด้วย tri-n-octylamine (R_3N) เนื่องจาก โมเลกุลของสารสกัดที่เป็นเบสจะไม่มี H^+ เหมือนกับสารสกัดชนิดกรด ดังนั้นในการถ่ายเทมวลนั้นจะต้องมีไอออนที่เป็นบวกอีกชนิดหนึ่งมาแทน H^+ ในรูปที่ 2.5 เป็นการสกัดซีเรียม จะเห็นได้ว่า ทางด้านสารละลายนำกลับ จะเป็นเบสและมี Na^+ มาเป็นประจุบวกถ่ายเทสวนทางกันกับไอออนของโลหะซีเรียม กลไกการสกัดโดยใช้สารสกัดที่เป็นเบสนั้นไม่เหมือนและซับซ้อนกว่าเมื่อใช้สารสกัดที่เป็นกรด ขอให้ผู้อ่านพิจารณาโมเลกุลของ tri-n-octylamine (R_3N) ให้ดี ในรอบแรกของการสกัด โมเลกุลของ tri-n-octylamine (R_3N) จะทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะดังสมการ

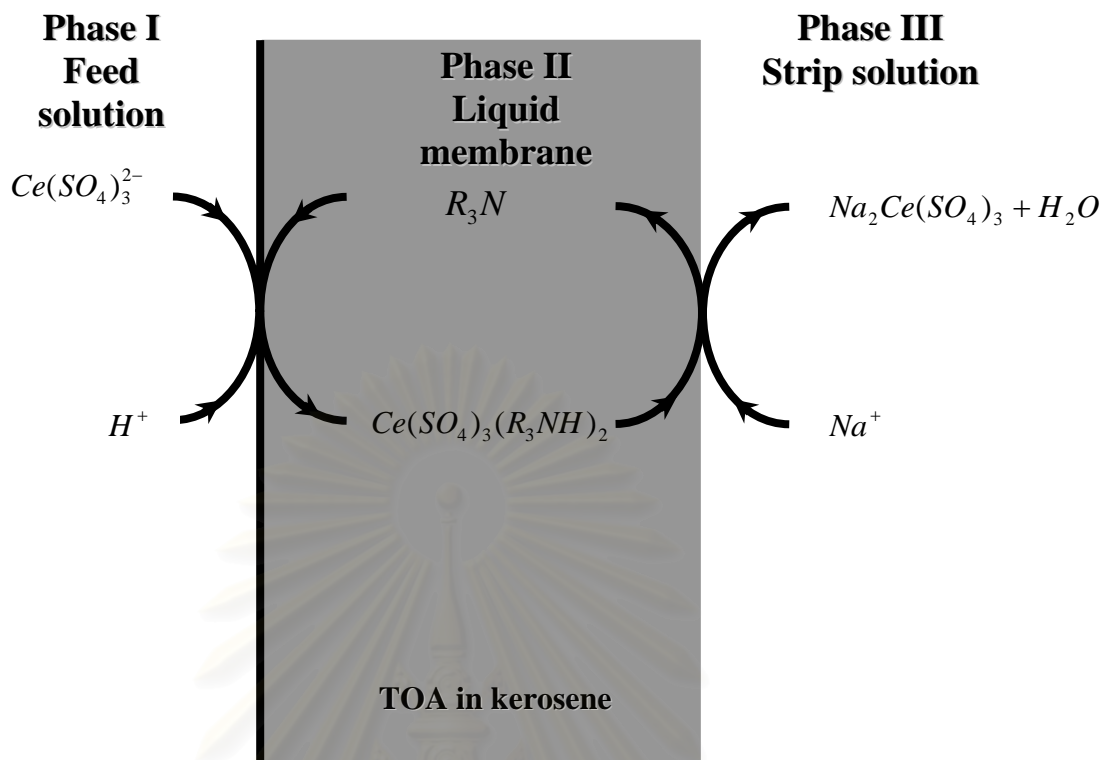


แต่ในด้านนำกลับนั้น สมการการนำกลับจะไม่ใช้สมการย้อนกลับของการสกัดเหมือนกับสารสกัดชนิดกรดดังที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น สมการการนำกลับคือ



เมื่อ โมเลกุลของ tri-n-octylamine ผ่านการสกัดและนำกลับไปแล้วหนึ่งรอบ โมเลกุลของ tri-n-octylamine และถ่ายเทย้อนกลับไปยังด้านสารละลายป้อน เพื่อไปทำปฏิกิริยากับไอออนซีเรียมอีกครั้งดังสมการที่ (2.7) วนเวียนเช่นนี้เรื่อยไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



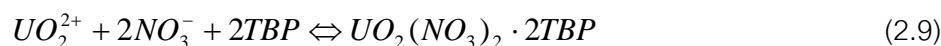
รูปที่ 2.5 แผนผังแสดงการถ่ายเทมวลโดยใช้สารสกัดที่เป็นเบส

จากแผนผังการถ่ายเทมวลในรูปที่ 2.5 จะเห็นได้ว่า ไอออนของโลหะคือ Ce^{4+} จะถ่ายเทสวนทางกับไอออนของไฮโดรเจน (H^+) การถ่ายเทมวลลักษณะนี้เรียกว่าการถ่ายเทมวลแบบควบคู่ชนิด co-transport

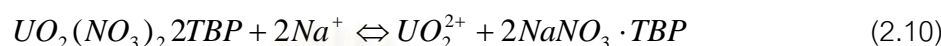
ค. สารสกัดชนิดเป็นกลาง (Neutral Extractant)

สารสกัดชนิดเป็นกลาง (Neutral) โมเลกุลของสารสกัดที่เป็นกลางนั้นจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดแต่ไม่มีไฮโดรเจนที่จะแตกให้ได้ไอออนโลหะในเฟสของสารละลายของน้ำจะถูกสกัดโดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลาง สารสกัดที่เป็นกลางที่นิยมใช้ได้แก่ Tri-n-butylphosphate (TBP) และเป็นสารสกัดที่ผู้เขียนใช้ในงานวิจัยนี้

สารสกัดชนิดเป็นกลางจะจับไอออนโลหะเชิงซ้อนหรือไอออนที่เป็นประจุลบ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนดังสมการ (2.9) สำหรับตัวอย่างของสมการการสกัดโดยสารสกัดชนิดเป็นกลางนั้น ผู้เขียนขอยกตัวอย่างสารสกัดคือ TBP (Pathak et al., 1999; Clifford, 2001; Chimuka, 2003)



และเช่นเดียวกับสารสกัดชนิดเบส ในด้านนำกลับนั้น ละลายนำกลับนั้นจะต้องเป็นเบสหรือเป็นกรดน้อยกว่า สมการการนำกลับจะไม่ใช้สมการย้อนกลับของการสกัดเหมือนกับสารสกัดชนิดกรด ด้านนำกลับนั้นจะต้องเป็นสารละลายเบสในที่นี้คือ NaOH ซึ่งมาทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อนดังสมการ (2.10) (Chimuka et al., 2003)



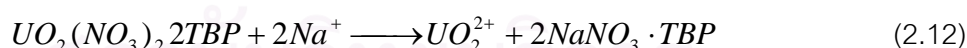
กลไกการถ่ายเทมวลเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่เป็นกลาง

เมื่อเราใช้สารสกัดที่เป็นกลางเช่น Tri-butylphosphate โมเลกุลของสารสกัดที่เป็นกลางจะไม่มี H^+ ในการถ่ายเทมวลนั้นจะต้องมีไอออนที่เป็นบวกอีกชนิดหนึ่งมาแทน H^+ ในรูปที่ 2.6 เป็นการสกัดยูเรเนียมในงานวิจัยนี้โดยใช้ TBP จะเห็นได้ว่าทางด้านสารละลายนำกลับ จะเป็นเบสและมี Na^+ มาเป็นประจุบวกถ่ายเทสวนทางกันกับไอออนของโลหะยูเรเนียม

กลไกการสกัดโดยใช้สารสกัดที่เป็นกลางนั้นไม่เหมือนและซับซ้อนกว่าเมื่อใช้สารสกัดที่เป็นกรด ขอให้ผู้อ่านพิจารณาโมเลกุลของ TBP ให้ดี ในรอบแรกของการสกัด โมเลกุลของ TBP จะทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะดังสมการ (Pancharoen et al., 2006)



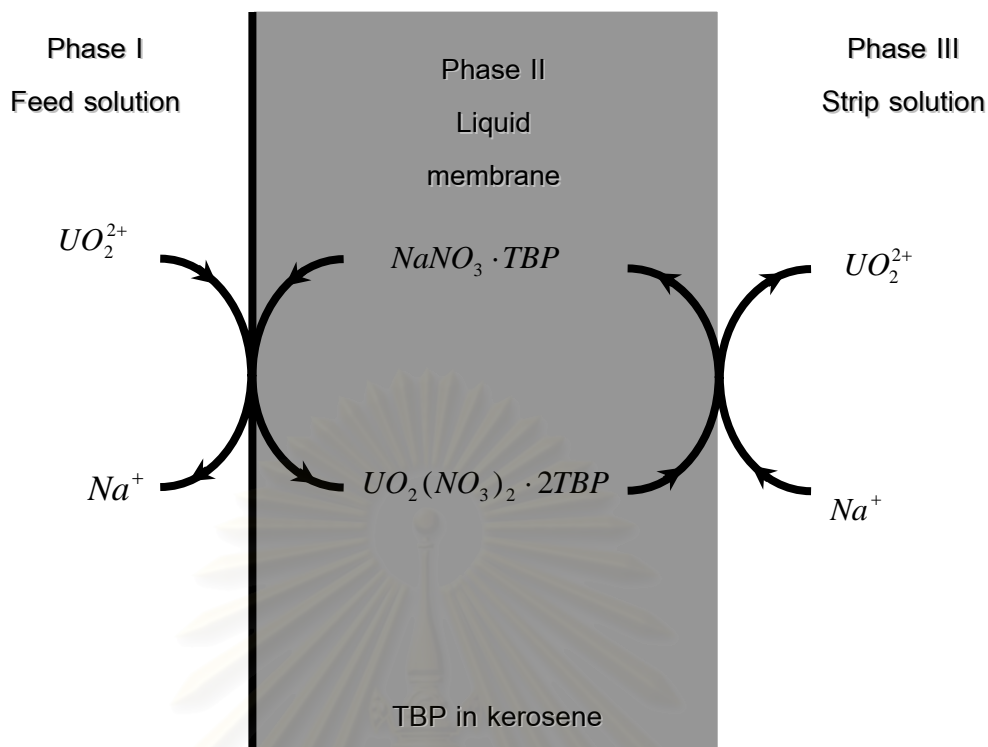
แต่ในด้านนำกลับนั้น สมการการนำกลับจะไม่ใช้สมการย้อนกลับของการสกัดเหมือนกับสารสกัดชนิดกรดดังที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น สมการการนำกลับคือ



เมื่อ โมเลกุลของ TBP ผ่านการสกัดและนำกลับไปแล้วหนึ่งรอบ โมเลกุลของ TBP จะกลายเป็น $NaNO_3 \cdot TBP$ และถ่ายเทไปยังด้านสารละลายป้อน เพื่อไปทำปฏิกิริยากับไอออนยูเรเนียม และสมการการสกัดรอบที่สองของ TBP จะกลายเป็น



สรุปก็คือ เฉพาะรอบที่หนึ่งของการสกัดเท่านั้นที่สมการการสกัดจะเป็นดังสมการที่ (2.11) ส่วนตั้งแต่รอบที่สองเป็นต้นไปสมการการสกัดจะเป็นดังสมการ (2.13)



รูปที่ 2.6 แผนผังทิศทางการถ่ายเทของไอออนโลหะและไฮโดรเนียมไอออนของการถ่ายเทแบบเมื่อใช้สารสกัดชนิดเป็นกลาง

จากแผนผังการถ่ายเทมวลในรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่า ไอออนของโลหะคือ UO_2^{2+} จะถ่ายเทสวนทางกับไอออนประจุบวก (Na^+) การถ่ายเทมวลลักษณะนี้เรียกว่าการถ่ายเทมวลแบบควบคู่ชนิด counter-transport แต่ต่างจากเมื่อใช้สารสกัดที่เป็นกรดคือ ไอออนที่สวนทางกับไอออนโลหะไม่ใช่ไฮโดรเจน แต่เป็นไอออนบวกชนิดอื่น (ในที่นี้คือ Na^+)

จะเห็นได้ว่า สารสกัดทั้งสามชนิดนั้นมีรายละเอียดที่แตกต่างกันไปทั้งในด้านของสารละลายที่ต้องใช้ กลไกการถ่ายเทมวล ตารางที่ 2.1 เป็นการสรุปรายละเอียดของการใช้สารสกัดชนิดต่างๆ เพื่อให้ทำความเข้าใจได้ง่ายยิ่งขึ้น

ตารางที่ 2.1 สรุปรายละเอียดของการใช้สารสกัดชนิดต่างๆ

	สารสกัดชนิด กรด	สารสกัดชนิด เบส	สารสกัดชนิด กลาง
สารละลายป้อน	เป็นเบสกว่า	เป็นกรดกว่า	เป็นกรดกว่า
สารละลายนำกลับ	เป็นกรดกว่า	เป็นเบสกว่า	เป็นเบสกว่า
การถ่ายเทมวล	สวนทาง	ทางเดียวกัน	สวนทาง
ไอออนที่ถ่ายเทไป กับไอออนโลหะ	ไฮโดรเจน	ไฮโดรเจน	ไฮโดรเจน

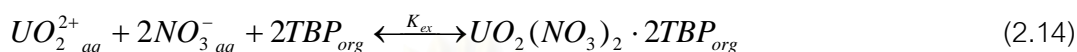
2.1.4 ขั้นตอนการถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่นเหลวสามารถแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน
(ประกร, 2544)

- 1) การแพร่ของไอออนโลหะจากสารละลายป้อน ไปยังผิวของเยื่อแผ่นเหลว
- 2) การเกิดปฏิกิริยาของไอออนโลหะกับสารสกัดเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสของสารละลายป้อน กับเยื่อแผ่นเหลว
- 3) การแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนจากผิวสัมผัสของสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว เข้าไปยังผิวสัมผัสของเยื่อแผ่นและสารละลายนำกลับ
- 4) การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของสารประกอบเชิงซ้อนกลายเป็นไอออนโลหะและสารสกัดที่ผิวสัมผัสของเยื่อแผ่นและสารละลายนำกลับ
- 5) การแพร่ของไอออนโลหะจากผิวของเยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับ

2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการคำนวณ

2.2.1 การหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K_{ex})

จากสมการการสกัด (Clifford, 2001; Chimuka, 2003)



จะได้ค่าคงที่สมดุล คือ

$$K_{ex} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2^{2+}]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^2 [TBP]_{org, free}^2} \quad (2.15)$$

วิธีการหาค่าคงที่สมดุลนั้นโดยปกติจะต้องทำการทดลองเพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารต่างๆที่สภาวะสมดุลและนำค่าไปใส่ในสมการค่าคงที่สมดุลในสมการ (2.15) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในการสกัดยูเรเนียม (สมการที่ (2.15)) คือ $251.2 \text{ L}^4/\text{mol}^4$ (Stas et al., 2005)

2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) หรือในบางตำราอาจใช้คำว่า distribution ratio คืออัตราส่วนของความเข้มข้นของไอออนโลหะที่อยู่ในเยื่อแผ่นเหลวกับความเข้มข้นของไอออนโลหะที่อยู่ในสารละลาย (Seader and Ernest, 1988; Rathore et al., 2001) ดังนั้น ค่า distribution coefficient ของการสกัดยูเรเนียมจึงแสดงได้ดังสมการ

$$D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{org}}{[U]_{total, aq}} \quad (2.16)$$

2.2.3 การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeability coefficients)

Danesi (1984) ได้เสนอสมการของสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน โดยใช้สมมติฐานที่ว่า ค่า distribution ratio ของทางด้าน สารละลายป้อน ไปยังเยื่อแผ่นเหลวนั้นมากกว่าของทางด้าน เยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับเป็นอย่างมาก โดยใช้สมการ

$$V_f \ln \left(\frac{[U]_f}{[U]_f^0} \right) = AP \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad (2.17)$$

ซึ่ง

$$\alpha = \frac{Q_f}{PL\varepsilon\pi Nr_i} \quad (2.18)$$

เมื่อ P คือ ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน $[U]_f$ และ $[U]_f^0$ คือความเข้มข้นของไอออนของยูเรเนียม ที่เวลา t และที่เวลาเริ่มต้นตามลำดับ A และ V_f คือ พื้นที่การถ่ายเทมวล และ ปริมาตรของ สารละลายป้อน ตามลำดับ Q_f คืออัตราการไหลของ สารละลายป้อน ในฝั่งท่อ และ $L, N, r_i, \varepsilon, v_f$ คือ ความยาวของเส้นใยกลวง, จำนวนเส้นใยกลวงในโมดูล, รัศมีภายในของเส้นใย กลวง, ความพรุนของเส้นใยกลวง และ ความเร็วของสารละลายป้อน ตามลำดับ

เราจะหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้โดยการ สร้าง กราฟระหว่าง $V_f \ln \left(\frac{[U]_f}{[U]_f^0} \right)$ กับ

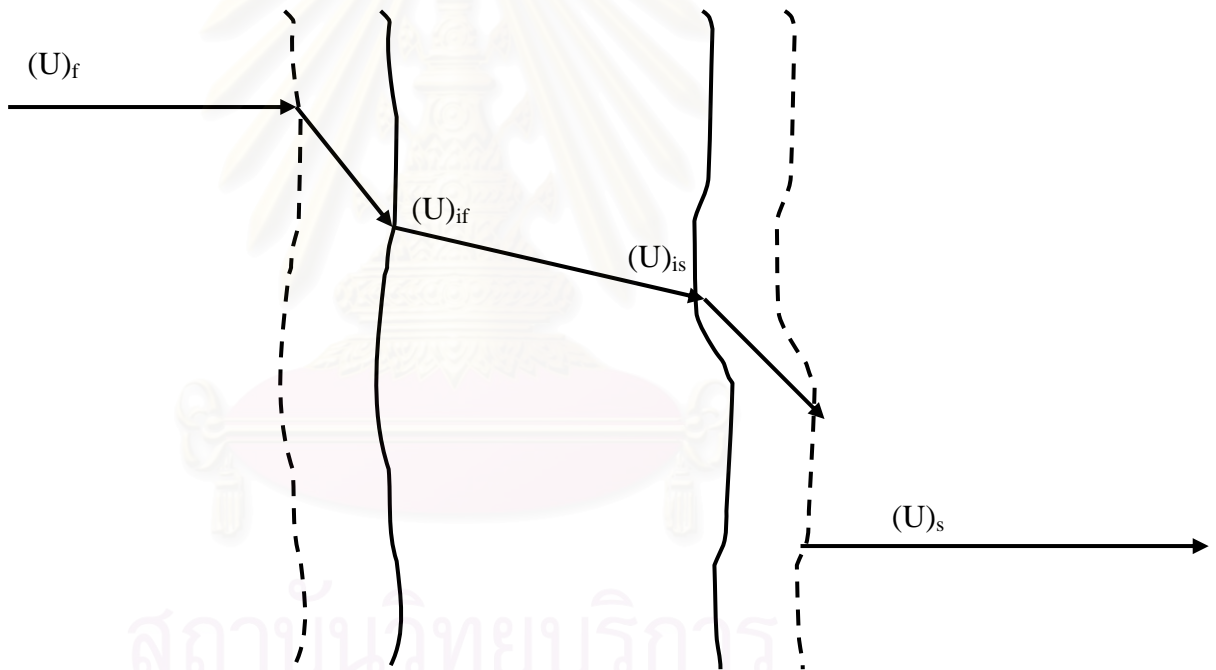
เวลา (t) ก็จะได้ความชันของกราฟคือ $AP \frac{\alpha}{\alpha + 1}$ ซึ่งจะทำให้หาค่า P หรือ ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน ได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.4 แบบจำลองการถ่ายเทมวลและการหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient)

ในด้านของแบบจำลองการถ่ายเทมวลของนั้นจะใช้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านมาช่วยในการหาค่าอื่นๆต่อไป ในกระบวนการการถ่ายเทมวลนั้น เราใช้สมมติฐานที่ว่า การถ่ายเทมวลนั้นมี 3 ขั้นตอน (Kumar et al., 2000) ดังรูปที่ 2.7 คือ

1. เมื่อไอออนโลหะถ่ายเทจากชั้นฟิล์มมายังผิวสัมผัสระหว่างชั้นฟิล์มกับเยื่อแผ่นเหลว
2. เมื่อไอออนเชิงซ้อน (ที่เกิดจากไอออนของโลหะทำปฏิกิริยากับสารสกัด) ถ่ายเทจากฝั่งสารละลายป้อน ไปยังสารละลายนำกลับ
3. เมื่อไอออนโลหะที่นำกลับมาได้ถ่ายเทจากชั้นฟิล์ม 2 มายังผิวสัมผัสระหว่างชั้นฟิล์มกับสารละลายนำกลับ



รูปที่ 2.7 แผนผังการถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่นเหลว

เนื่องจากค่าของสัมประสิทธิ์การซึมผ่านนั้นจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ถ่ายเทมวลของขั้นตอนการถ่ายเทมวลของทั้ง 3 ขั้นตอนที่กล่าวมา สมการของความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน คือ (Amrani et al., 1999)

$$\frac{1}{P_U} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{P_m} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{k_s} \quad (2.19)$$

โดย r_{lm} คือรัศมี log-mean ของเส้นใยกลวง , k_i และ k_s คือค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของฝั่งป้อน และนำกลับ ตามลำดับ P_m คือค่า permeability ของเยื่อแผ่นเหลว ซึ่งสัมพันธ์กับค่า partition coefficient (H) (Kumar et al., 2004) ดังสมการ

$$P_m = Hk_m = K_{ex} [UO_2^{2+}]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^2 [TBP]_{org,free}^n k_m \quad (2.20)$$

ซึ่ง k_m คือสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว

นำ P_m สมการที่ที่ได้ในสมการที่ (2.20) ไปแทนในสมการที่ (2.19) จะได้ว่า

$$\frac{1}{P_U} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex} [UO_2^{2+}]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^2 [TBP]_{org,free}^n k_m} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{k_s} \quad (2.21)$$

และเนื่องจากเราสมมติให้ปฏิกิริยาด้านฝั่งนำกลับ เกิดขึ้นเร็วมาก จึงตัดเทอมสุดท้ายของสมการที่ (2.21) ออก (Aamrani et al., 1999) ได้เป็น

$$\frac{1}{P_U} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex} [UO_2^{2+}]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^2 [TBP]_{org,free}^n k_m} \quad (2.22)$$

ดังนั้น เมื่อเราสร้างกราฟระหว่าง $\frac{1}{P_U}$ กับ $\frac{1}{[NO_3^-]_{aq}^2}$ ก็จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงที่มี

ความชันเท่ากับ $\frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex} [UO_2^{2+}]_{aq} [TBP]_{org,free}^n k_m}$ ทำให้หาค่า k_m ออกมาได้ ส่วนค่าของ k_i

จะคำนวณได้จากจุดตัดแกน $\frac{1}{P_u}$

2.2.5 การหาสมการทำนายค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวล

ต่อไปนี้จะหาสมการที่ใช้ทำนายค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวลจากค่าคงที่ต่างๆที่เราได้หา มาไว้ก่อนหน้านี้ เริ่มจาก กำหนดตัวแปรก่อน โดยให้

$[U]_{org}$ แทนความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างยูเรเนียมกับสารสกัดในเยื่อแผ่นเหลว ดังนั้น $[U]_{org} = [UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]$

$[U]_i$ แทนความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างยูเรเนียมกับสารสกัดที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อน กับเยื่อแผ่นเหลว

จากสมการค่าคงที่สมดุล จะได้ว่า

$$[U]_{org,i} = K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2 [UO_2^{2-}]_{f,i} \quad (2.23)$$

จากสมการฟลักซ์ เมื่อพิจารณาภายในเยื่อแผ่นเหลว (ดูรูปที่ 2.7 ประกอบ)

$$J_m R_m = [U]_{org,i} - [U]_{org,s} \quad (2.24)$$

เราถือว่าความเข้มข้นของยูเรเนียมทางด้านสารละลายนำกลับ ($[U]_{org,s}$) นั้นมีน้อยมากเมื่อเทียบกับทางด้านป้อน เนื่องจากในการทดลองนั้นทำเพียงแต่ 40 นาทีเท่านั้น ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายนำกลับจึงยังไม่มีมากพอและสามารถตัดทิ้งได้ (Amrani et al, 1999) จึงเหลือเป็น

$$J_m R_m = [U]_{org,i} \quad (2.25)$$

จากสมการฟลักซ์ เมื่อพิจารณาจากชั้นสารละลายป้อน จนถึงผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อน และเยื่อแผ่นเหลว (ดูรูปที่ 2.7 ประกอบ) จะได้ว่า

$$J_i R_i = [UO_2^{2-}]_f - [UO_2^{2-}]_{f,i} \quad (2.26)$$

โดยที่ R_m และ R_i คือความต้านทานการถ่ายเทมวลในส่วนของเยื่อแผ่นเหลวและส่วนของสารละลายป้อน ตามลำดับ ส่วน $[UO_2^{2-}]_f$ และ $[UO_2^{2-}]_{f,i}$ คือ ความเข้มข้นของไอออนของยูเรเนียมในสารละลายป้อน และที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อน กับเยื่อแผ่นเหลวที่เวลาเดียวกัน ตามลำดับ

แทน $[U]_{org,i}$ ในสมการที่ (2.25) ลงในสมการที่ (2.23) จะได้ว่า

$$[UO_2^{2-}]_{f,i} = \frac{J_m R_m}{K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2} \quad (2.27)$$

และแทน สมการที่ (2.27) ลงในสมการที่ (2.26) และสมมติให้การถ่ายเทมวลเป็นแบบ steady state นั่นคือ $J_m = J_i = J$ ก็จะเขียนสมการของฟลักซ์ได้ออกมาคือ

$$J = \frac{K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2}{R_m + R_i K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2} [UO_2^{2-}]_f \quad (2.28)$$

พิจารณาสมการดุลมวลของ NO_3^- จะได้ว่า

$$[NO_3^-]_0 = [NO_3^-]_{free} + 2[U]_{org,i} \quad (2.29)$$

โดยที่ $[NO_3^-]_0$ หมายถึง ความเข้มข้นของ NO_3^- ในด้านป้อน ที่เวลาเริ่มต้น เมื่อ ความเข้มข้นของ $[NO_3^-]_0$ มีค่าน้อย เราจะประมาณได้ว่า โมเลกุลของ NO_3^- ทุกโมเลกุลทำปฏิกิริยากับไอออนของยูเรเนียม ดังนั้นจากสมการที่ (2.29) จะได้ว่า

$$[NO_3^-]_0 \approx 2[U]_{org,i} \quad (2.30)$$

จากนั้น รวมสมการที่ (2.23) และ (2.30) เข้าด้วยกัน และจัดเรียงใหม่ จะได้ออกมาเป็น

$$[NO_3^-]^2 [TBP]^2 = \frac{[NO_3^-]_0}{2K_{ex} [UO_2^{2-}]_{f,i}} \quad (2.31)$$

หลังจากนั้น นำสมการที่ (2.30) และ (2.31) แทนลงในสมการที่ (2.29) จะได้ว่า

$$J = \frac{[NO_3^-]_0}{2R_m [UO_2^{2-}]_{f,i} + R_i [NO_3^-]_0} [UO_2^{2-}]_f \quad (2.32)$$

จากสมการที่ (2.32) จะเห็นว่า เราไม่สามารถวัดค่าของ $[UO_2^{2-}]_{f,i}$ (ความเข้มข้นของไอออนยูเรเนียมที่ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว) ได้ ดังนั้นเราต้องหาค่าตัวแปรอื่น

มาแทน โดยนำค่า $[UO_2^{2-}]_{f,i}$ จากสมการที่ (2.26) มาแทนลงในสมการที่ (2.32) และจัดเรียงใหม่ จะได้ออกมาเป็นสมการกำลังสองดังสมการ

$$2J^2 R_m R_i - (2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_0)J + [NO_3^-]_0 [UO_2^{2-}]_f = 0 \quad (2.33)$$

และจัดเรียงสมการใหม่ได้เป็น

$$J = \frac{2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_0 + \sqrt{(2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_0)^2 - 8R_m R_i [NO_3^-]_0 [UO_2^{2-}]_f}}{4R_m R_i} \quad (2.34)$$

เนื่องจาก $\sqrt{(2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_0)^2 - 8R_m R_i [NO_3^-]_0 [UO_2^{2-}]_f}$ นั้นมีค่าน้อยกว่า $2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_0$ อย่างมาก ดังนั้นจึงสามารถตัดเทอม $\sqrt{(2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_0)^2 - 8R_m R_i [NO_3^-]_0 [UO_2^{2-}]_f}$ ออกจากสมการที่ (2.34) ได้ หลังจากนั้นจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$J = \left(\frac{[UO_2^{2-}]_f}{2R_i} + \frac{[NO_3^-]_0}{4R_m} \right) \quad (2.35)$$

จากสมการพลักซ์ในรูปทั่วไปของการถ่ายเทมวลในเยื่อแผ่นเหลว (Chaudry, 1996; Su-Hsia and Ruey-Shin, 2001) คือ

$$J = \frac{-d[UO_2^{2+}]_f V}{dt} \frac{V}{A} \quad (2.36)$$

นำสมการที่ (2.35) และ (2.36) มารวมกันจะได้ว่า

$$-\frac{d[UO_2^{2+}]_f V}{dt} \frac{V}{A} = \frac{[UO_2^{2+}]_f}{2R_i} + \frac{[NO_3^-]_0}{4R_m} \quad (2.37)$$

หลังจากนั้นอินทิเกรตโดยใช้ขอบเขตคือ ที่ $t = 0$, $[UO_2^{2+}]_f = [UO_2^{2+}]_{f,o}$ สุดท้ายแล้วจะได้สมการค่าความเข้มข้นของยูเรเนียมไอออนทางด้านสารละลายป้อน ที่เวลาใดๆ ดังนี้

$$[UO_2^{2+}]_f = \frac{-R_i [NO_3^-]_0}{2R_m} + \left([UO_2^{2+}]_{f,o} + \frac{R_i [NO_3^-]_0}{2R_m} \right) \exp\left(-\frac{A}{2VR_i} t\right) \quad (2.38)$$

ในบทที่ 4 จะมีการนำสมการที่ (2.38) ไปใช้และเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ ว่ามีความใกล้เคียงกันเพียงไร

บทที่ 3

การทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของการทดลองที่เป็นการปฏิบัติ ไม่ว่าจะเป็นสารเคมี เครื่องมือที่ใช้ รายละเอียดของเครื่องมือที่ใช้ และวิธีการดำเนินการทดลองว่าต้องทำอย่างไร

3.1 สารเคมี:

ในการทดลอง ยูเรเนียมที่ใช้เป็นสารละลายป้อน จะใช้ $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ส่วนทอเรียมคือ $\text{Th}(\text{OH})_4$ โดยได้ความอนุเคราะห์จากสำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ ในสารละลายป้อน จะใช้กรดไนตริก HNO_3 เพื่อทำให้สารละลายป้อนเป็นกรด ส่วนสารสกัดนั้นจะใช้ Tri-n-butylphosphate (TBP) และละลายในน้ำมันก๊าด สารละลายสตริปจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ละลายในน้ำกลั่น เพื่อให้เป็นสารละลายเบส ตารางที่ 3.1 เป็นตารางสรุปรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในสารละลายต่างๆ

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้และทำหน้าที่ในสารละลายต่างๆ

สารละลาย	ตัวทำละลาย	ตัวถูกละลาย 1	ตัวถูกละลาย 2	ตัวถูกละลาย 3
สารละลาย feed	น้ำกลั่น	$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$	$\text{Th}(\text{OH})_4$	HNO_3
เยื่อแผ่นเหลว	เคโรซีน	TBP	-	-
สารละลายสตริป	น้ำกลั่น	NaOH	-	-

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 ชุดทดลอง Liqui-Cel[®] Liquid/Liquid Extraction System รุ่น Cat. #5PCM-106 ของบริษัท Hoechst Celanese Corporation ประกอบด้วยเครื่องสูบลม ชุดควบคุมความเร็ว มาตรการวัดการไหล และมาตรการวัดความดัน ทั้งหมดอย่างละสองชุดเพื่อวัดในด้านฝั่งท่อ (tube) และฝั่งเปลือก (shell) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2

3.2.2 ตัวรองรับชุดเส้นใยกลวงของ Celgard[®] X-30 240 Microporous Polypropylene Hollow Fiber โดยที่ชุดเส้นใยกลวงมีข้อมูลรายละเอียดดังตารางที่ 3.2

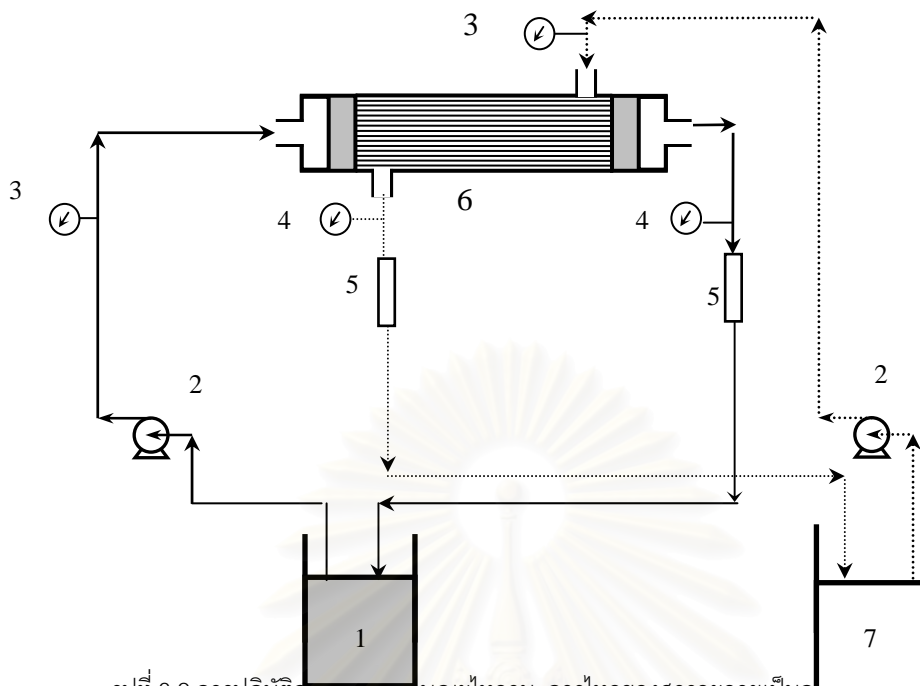
3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยวิธีการอบด้วยนิวตรอน (Nuclear Activation Analysis หรือ NAA) รายละเอียดติดตามอ่านได้ในภาคผนวก ข.



รูปที่ 3.1 ชุดการทดลองการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ตารางที่ 3.2 รายละเอียดของสมบัติต่างๆ ของชุดเส้นใยกลวง (Hoechst Celanese Corporation, 1995)

สมบัติ	ชนิด / ขนาด
วัสดุเส้นใยกลวง	พอลิโพรไพลีน (Polypropylene)
เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเส้นใยกลวง	240 ไมโครเมตร
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของเส้นใยกลวง	300 ไมโครเมตร
ขนาดรูพรุนที่มีประสิทธิภาพ	0.05 ไมโครเมตร
ความพรุนของเส้นใยกลวง	30 %
ความดันแตกต่างสูงสุด	4.2 Kg/cm ² (60 psi)
พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพ	1.4 m ² (15.2 ft ²)
อัตราส่วนของพื้นที่ต่อปริมาตรที่มีประสิทธิภาพ	29.3 cm ² /cm ³ (74.4 m ² /m ³)
ช่วงอุณหภูมิในการปฏิบัติการสูงสุด	1° c ถึง 60° c
มิติของชุดเส้นใยกลวง (D x L)	8' 28 cm (2.5' 8 inch)



รูปที่ 3.2 การปฏิบัติการไหลเสถียรของไหลวน การไหลของสารละลายเป็นกัมมันตภาพรังสีในทิศทางตรงกันข้าม โดยที่ 1 คือบีกเกอร์สารละลายป้อน, 2 คือปั๊มสูบ, 3 คือมาตรวัดความดันขาเข้า, 4 คือมาตรวัดความดันขาออก, 5 คือมาตรวัดอัตราการไหล, 6 คือชุดอุปกรณ์เส้นใยกลวง, 7 คือบีกเกอร์สารละลายนำกลับ (stripping)

3. วิธีการทดลอง

3.3.1 ศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยกสารละลาย ผสมยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงและหาค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงที่สุด มีขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

- (1) เตรียมสารละลายป้อน ซึ่งเป็นสารละลายผสมของยูเรเนียมและทอเรียมเข้มข้น 300 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ปริมาตร 5 ลิตร กรดไนตริกในสารละลายป้อน เป็น 0.2 โมลต่อลิตร และเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเอาไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์
- (2) เตรียมสารละลายนำกลับซึ่งเป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรปริมาตร 5 ลิตร แล้วเก็บตัวอย่างของสารละลายนำกลับขาเข้าเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเริ่มต้น

- (3) เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวซึ่งเป็นสารละลายของสารสกัด TBP ในน้ำมันก๊าดความเข้มข้นเท่ากับ 5% โดยปริมาตร
- (4) ป้อนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปในโมดูลของตัวพองเส้นใยกลวงทั้งทางด้านฝั่งทอ และฝั่งเปลือก ให้ไหลเวียนประมาณ 20 นาที เพื่อให้เยื่อแผ่นเหลวยึดอยู่ในรูพูนจุลภาคของเส้นใยกลวง
- (5) ป้อนสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับเข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อม ๆ กันในลักษณะสวนทางกันและไหลวนโดยมีอัตราการไหลของทั้งสองฝั่งที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาทีดังรูปที่ 3.2 เมื่อสิ้นสุดการทดลองเก็บตัวอย่างของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณยูเรเนียมและทอเรียม
- (6) ทำการทดลองซ้ำข้อ 1 ถึง 5 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อน เป็น 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0 โมลต่อลิตร
- (7) ตัวอย่างที่เก็บได้จากทุกการทดลองไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมด้วยการอาบนิวตรอน (NAA) รายละเอียดอยู่ในภาคผนวก ข.

2 ศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยกสารละลาย ผสมยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงและหาค่าความเป็นกรด-เบส ที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงที่สุดมีขั้นตอนการทำดังนี้

- (1) เตรียมสารละลายป้อน ซึ่งเป็นสารละลายผสมของยูเรเนียมและทอเรียมเข้มข้น 300 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ปริมาตร 5 ลิตร และกรดไนตริกในสารละลายป้อน เป็น 0.2 โมลต่อลิตร และเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเอาไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์
- (2) เตรียมสารละลายนำกลับซึ่งเป็นสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรปริมาตร 5 ลิตร แล้วเก็บตัวอย่างของสารละลายนำกลับมาเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของยูเรเนียมและทอเรียมไฮดรอกไซด์เริ่มต้น

- (3) เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวซึ่งเป็นสารละลายของสารสกัด TBP ในน้ำมันก๊าดความเข้มข้นเท่ากับ 5% โดยปริมาตร
- (4) ป้อนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปในโมดูลของตัวพุงเส้นใย กลวงทั้งทางด้านฝั่งท่อ และฝั่งเปลือก ให้ไหลเวียนประมาณ 20 นาที เพื่อให้เยื่อแผ่นเหลวตั้งอยู่ในรูปพุนจุลภาคของเส้นใยกลวง
- (5) ป้อนสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับเข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อม ๆ กันในลักษณะสวนทางกันและไหลวนโดยมีอัตราการไหลของทั้งสองฝั่งที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาทีดังรูปที่ 3.2 เมื่อสิ้นสุดการทดลองเก็บตัวอย่างของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับจากเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณยูเรเนียมและทอเรียม
- (6) ทำการทดลองซ้ำข้อ 1 ถึง 5 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อน เป็น 400, 500 และ 600 ppm
- (7) นำตัวอย่างที่เก็บได้จากทุกการทดลองไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมด้วยการอาบนิวตรอน (NAA) รายละเอียดอยู่ในภาคผนวก ข.

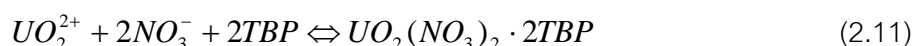
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะแบ่งเป็นสองส่วนใหญ่ๆคือ ในหัวข้อ 4.1 จะเป็นการแสดงผลการทดลองในการแยกยูเรเนียมไอออนและทอเรียมไอออนออกจากกันว่าผลเป็นอย่างไร แยกออกจากกันได้ดีหรือไม่และแสดงผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อการสกัดและการนำกลับ นั่นคือ ผลของความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนในสารละลายขาเข้าและความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายขาเข้า หัวข้อที่ 4.2 จะนำทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 มาใช้ คือการนำค่าที่ได้จากผลการทดลองมาหาค่าคงที่การซึมผ่าน (Permeability, P) ที่ความเข้มข้นของ HNO_3 ค่าต่างๆ และนำมาสร้างเป็นกราฟและใช้กราฟที่ได้มาคำนวณหาค่าต่างๆ คือ k_i และ k_m ต่อไป ตอนสุดท้ายจะมีการนำค่าที่คำนวณออกมาได้ไปใส่ในสมการการถ่ายเทมวลที่ได้มาจากบทที่ 2 อีกด้วย และมีการเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการที่ได้มาว่ามีความแตกต่างหรือใกล้เคียงกันเพียงใด

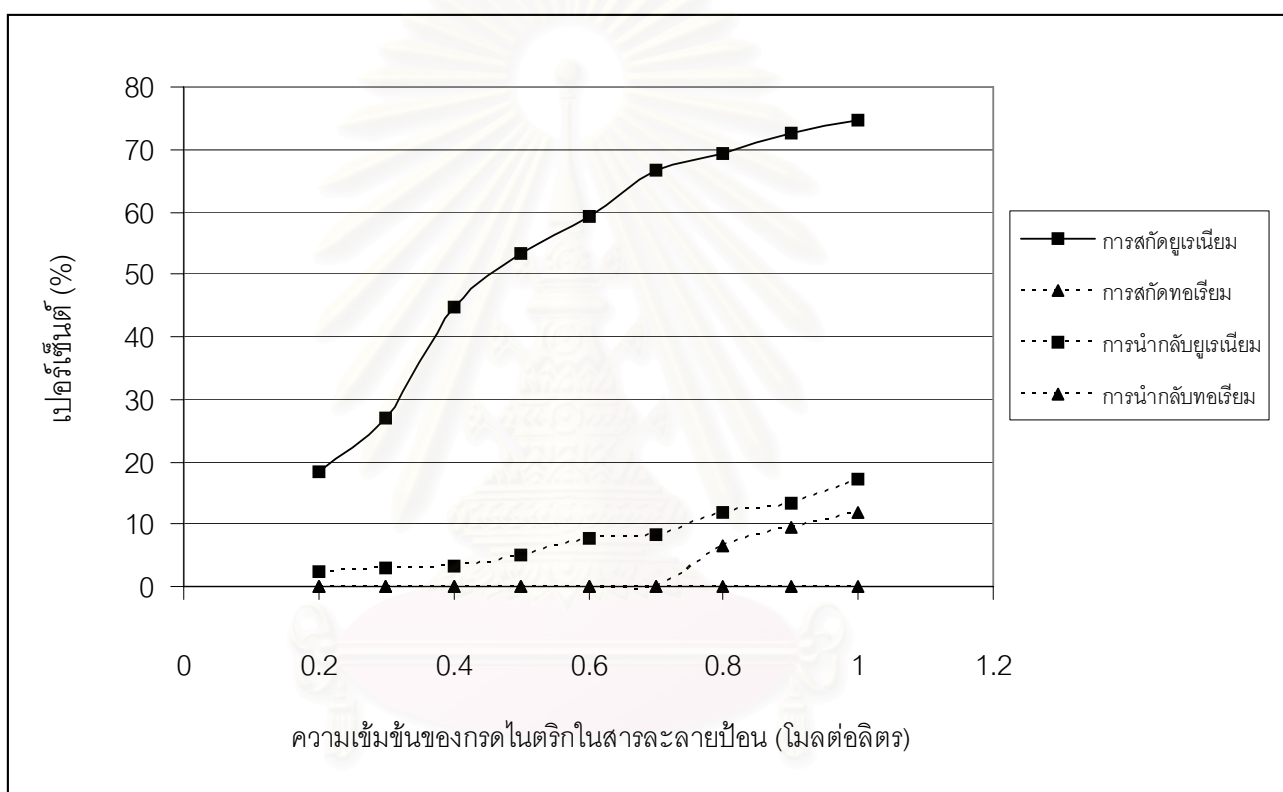
4.1 ผลการทดลองในการแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียมออกจากกัน

เมื่อทดลองสกัดแยกยูเรเนียมไอออนออกจากทอเรียมไอออนโดยใช้ความเข้มข้นของ HNO_3 ต่างๆกัน คือ 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0 โมลต่อลิตร เทียบกับเวลาที่ผ่านไปจากผลการทดลองในรูปที่ 4.1 ผู้อ่านจะสังเกตเห็นสิ่งที่น่าสนใจอยู่สองประการ *ประการแรก* คือเราสามารถแยกไอออนของยูเรเนียมและทอเรียมออกจากกันได้อย่างเป็นที่น่าพอใจ เพราะยูเรเนียมไอออนถูกสกัดแยกออกมาในขณะที่ทอเรียมไอออนนั้นเกือบจะไม่ถูกสกัดเลย ทั้งนี้เป็นเพราะ เมื่อความเข้มข้นของสารสกัด TBP เป็น 5% โดยปริมาตร จะสามารถสกัดได้เฉพาะไอออนของยูเรเนียมเท่านั้น (patak,1999; บัญชา, 2544) *ประการที่สอง* เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริก จะทำให้ความสามารถในการสกัดสูงขึ้นที่เป็นเช่นนี้เพราะจากสมการการสกัด

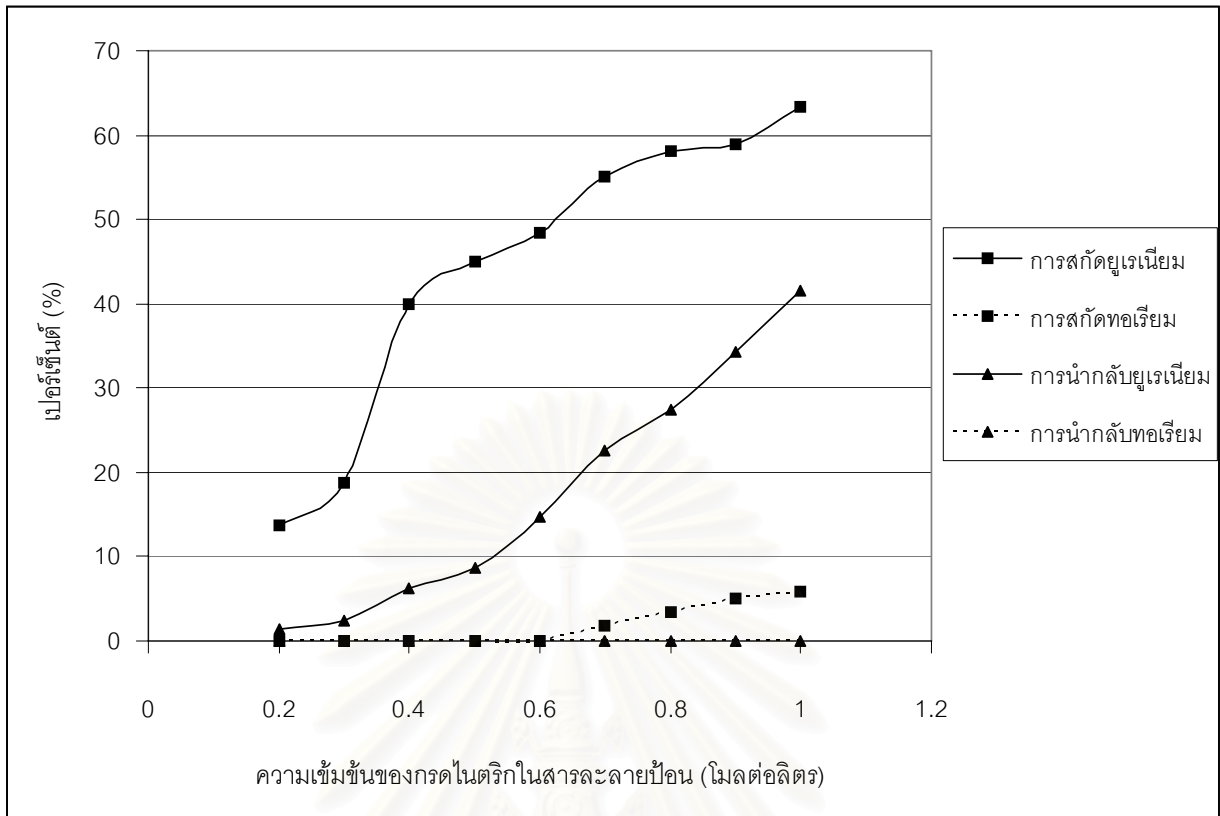


เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ HNO_3 นั่นคือเราเพิ่ม NO_3^- ตามหลักการสมดุลของเลอชาเตอลิเยร์เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดเพิ่มขึ้นจะทำให้สมดุลเลื่อนไปทางสารผลิตภัณฑ์ทางขึ้นเพื่อรักษา

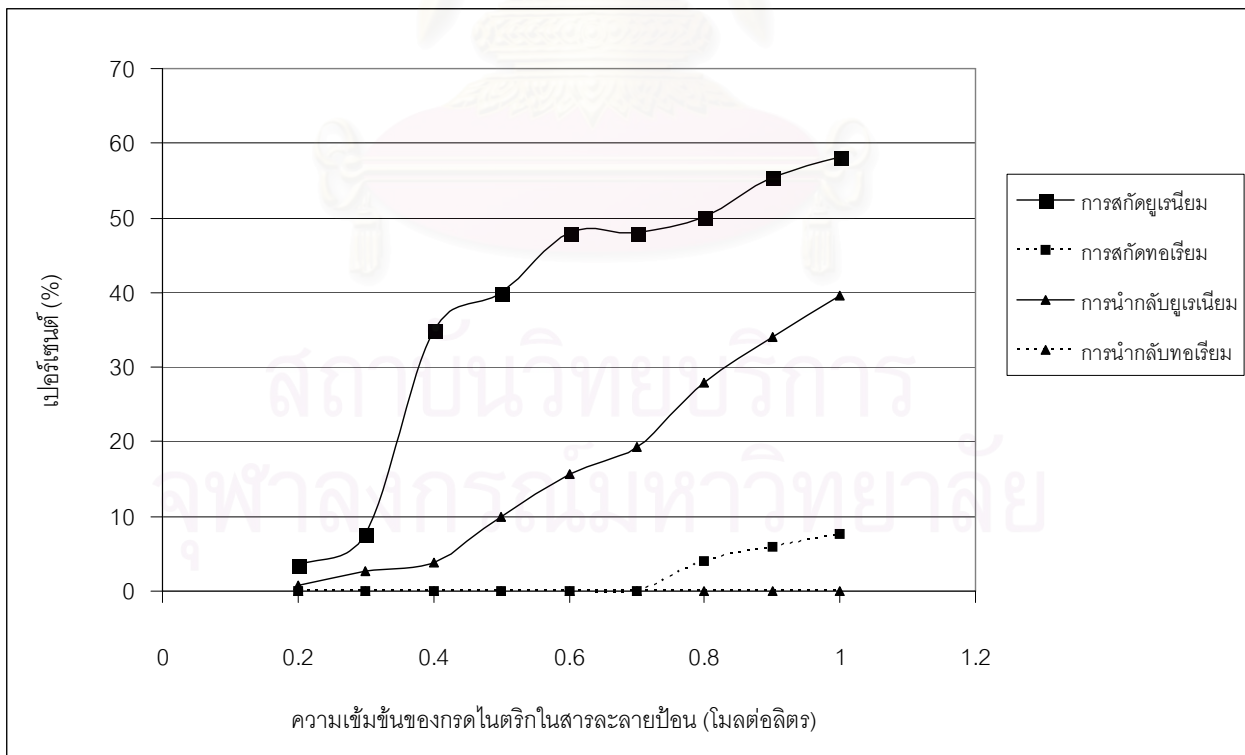
สมดุลไว้ ฉะนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ HNO_3 เปอร์เซ็นต์การสกัดจึงเพิ่มขึ้นดังที่เห็น (ประภร, 2544) และเราจะนำผลการทดลองจากรูป 4.1 นี้ ไปคำนวณหาค่าคงที่ต่างๆต่อไป ในด้านค่าการคัดเลือกผ่าน (selectivity) นั้นอาจถือได้ว่าเป็น 100% เนื่องจากไอออนของทองเหลือง นั้นเกือบจะไม่ถูกสกัดออกมาเลยเลย ไอออนที่ถ่ายเทผ่านเยื่อแผ่นเหลวมีแต่ไอออนของยูเรเนียม เท่านั้น โดยจะสามารถสกัดแยกธาตุยูเรเนียมออกมาได้ถึง 37 42 49 และ 50% เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทองเหลืองในสารละลายป้อนเป็น 300 400 500 และ 600 ppm ตามลำดับ ส่วนสารละลายนำกลับนั้นใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร



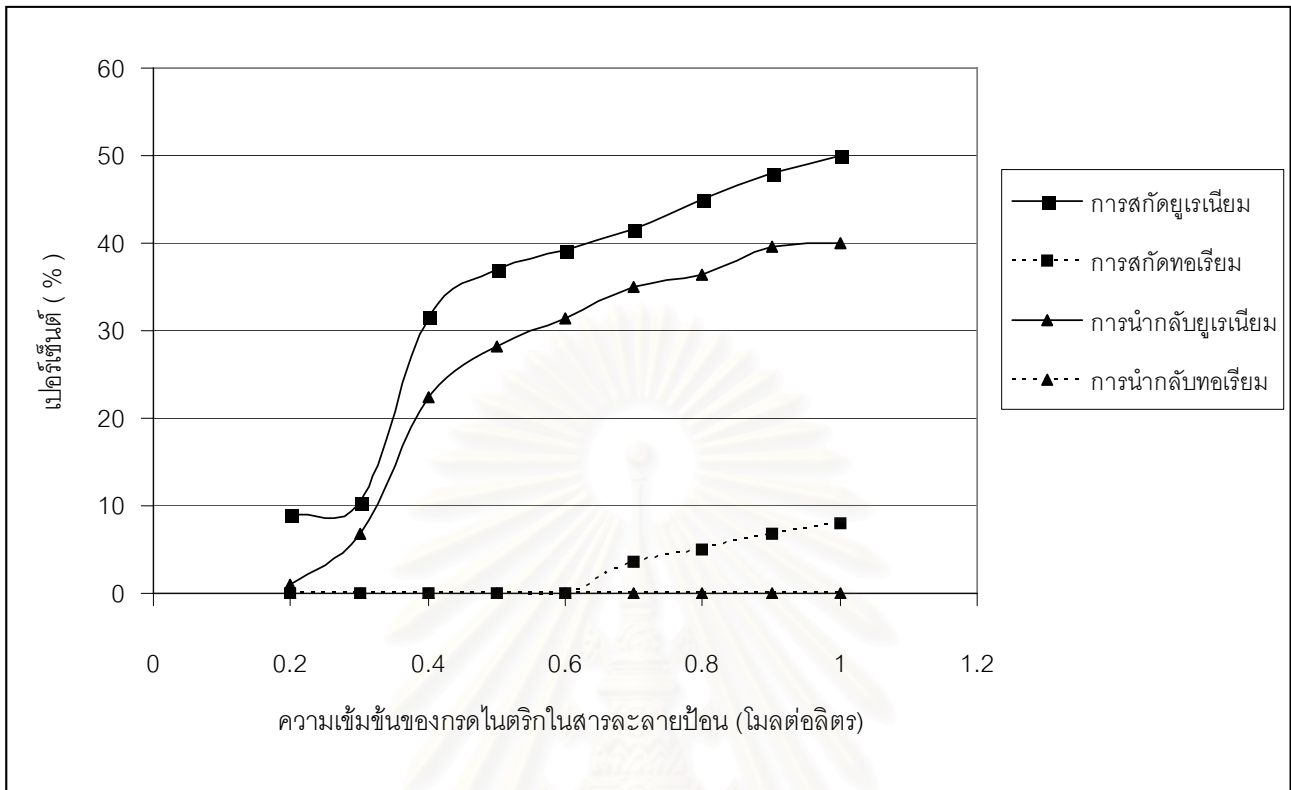
รูปที่ 4.1 ก. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทองเหลืองไอออนเป็น 300 ppm



รูปที่ 4.1 ข. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 400 ppm



รูปที่ 4.1 ค. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 500 ppm



รูปที่ 4.1 ง. ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนเป็น 600 ppm

4.2 การนำทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาใช้ในการทำนายผลการทดลอง

ในส่วนนี้เป็นการนำทฤษฎีของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 มาใช้ เริ่มจากนำผลการทดลองในข้อ 4.1ก - 4.1ง. มาหาค่าคงที่การซึมผ่าน (Permeability, P) ที่ความเข้มข้นของ HNO_3 ค่าต่างๆและนำมาสร้างเป็นกราฟและใช้กราฟที่ได้มาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลว (k_f) และสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) เมื่อหาค่า k_f และ k_m ออกมาได้ จะนำไปใส่ในสมการการถ่ายเทมวลที่ได้มาจากบทที่ 2 อีกด้วย และสิ่งที่จะขาดไม่ได้คือการนำค่าที่ได้ระหว่างผลการทดลองกับค่าที่ได้จากสมการทำนายผลมาเปรียบเทียบกับกันว่ามีความใกล้เคียงหรือแตกต่างกันมากน้อยเพียงใด

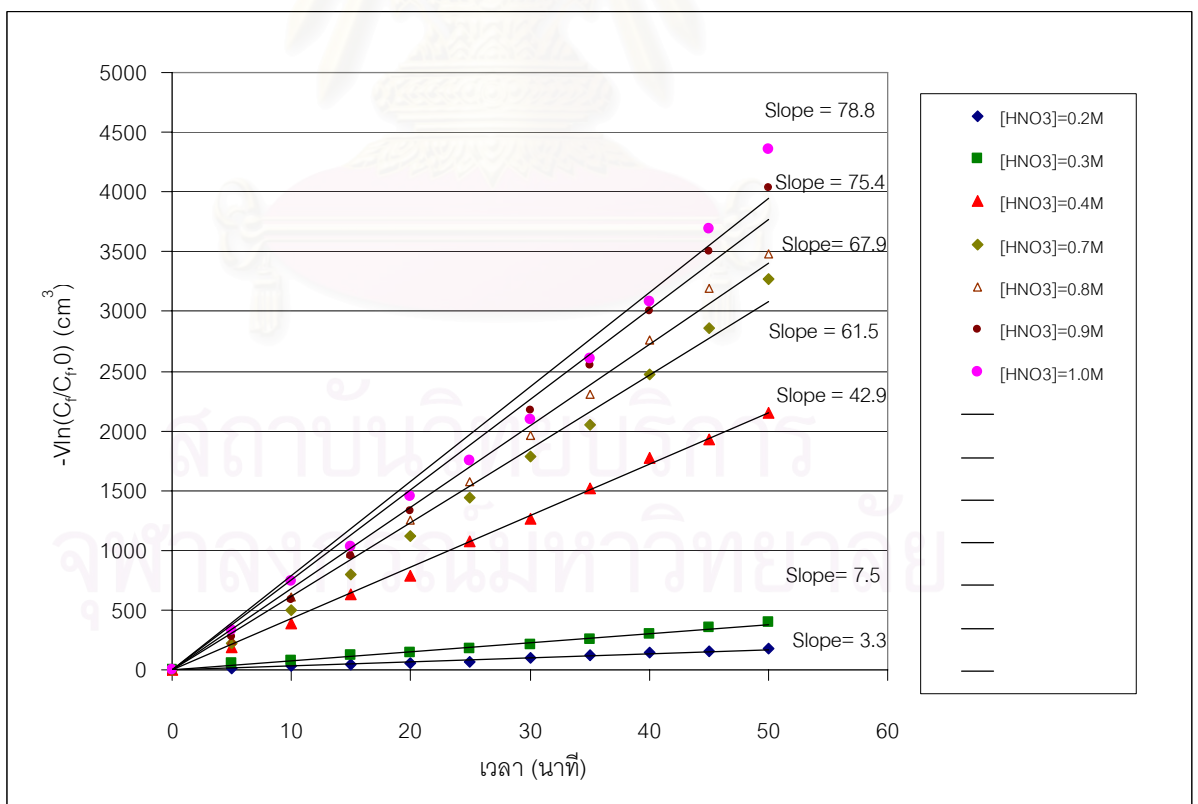
4.2.1 คำนวณค่าคงที่การซึมผ่าน

จากข้อมูลในรูปที่ 4.1 เราสามารถนำมาคำนวณค่าคงที่การซึมผ่าน (Permeability, P) ได้โดยใช้สมการที่ (2.17) คือ

$$V_f \ln\left(\frac{[U]_f}{[U]_f^0}\right) = AP \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad (2.17)$$

โดยสร้างกราฟระหว่าง $V_f \ln\left(\frac{[U]_f}{[U]_f^0}\right)$ กับ เวลา t ดังรูปที่ 4.2 จะได้กราฟออกมาเป็นเส้นตรงที่มีความ

ความชันเท่ากับ $AP \frac{\phi}{\phi + 1}$ เราจะหาค่าคงที่การซึมผ่าน (Permeability, P) ได้จากค่าความชันของกราฟนั่นเองและเมื่อความเข้มข้นของ HNO_3 เปลี่ยนไป ค่าคงที่การซึมผ่านก็จะเปลี่ยนไปด้วยจากรูปที่ 4.1 ก-ง เมื่อความเข้มข้นของ HNO_3 เพิ่มขึ้น การสกัดเกิดได้ดีขึ้นดังนั้นค่าคงที่การซึมผ่านก็ต้องเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ค่าความเข้มข้นของ HNO_3 มีค่าเป็น 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 โมลต่อลิตร จะสามารถคำนวณค่าคงที่การซึมผ่านออกมาได้เป็น 2.42×10^{-4} , 5.93×10^{-4} , 1.40×10^{-3} , 6.16×10^{-2} , 7.10×10^{-2} , 8.30×10^{-2} และ 8.89×10^{-2} cm/s ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 กราฟระหว่าง $-V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right)$ กับ เวลา t ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกค่าต่างๆ

4.2.2 การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล

เราจะนำค่า P ต่างๆที่ได้จากข้อ 4.2.1 มาสร้างกราฟระหว่าง $\frac{1}{P}$ กับ $\frac{1}{[NO_3^-]^2}$ ดัง

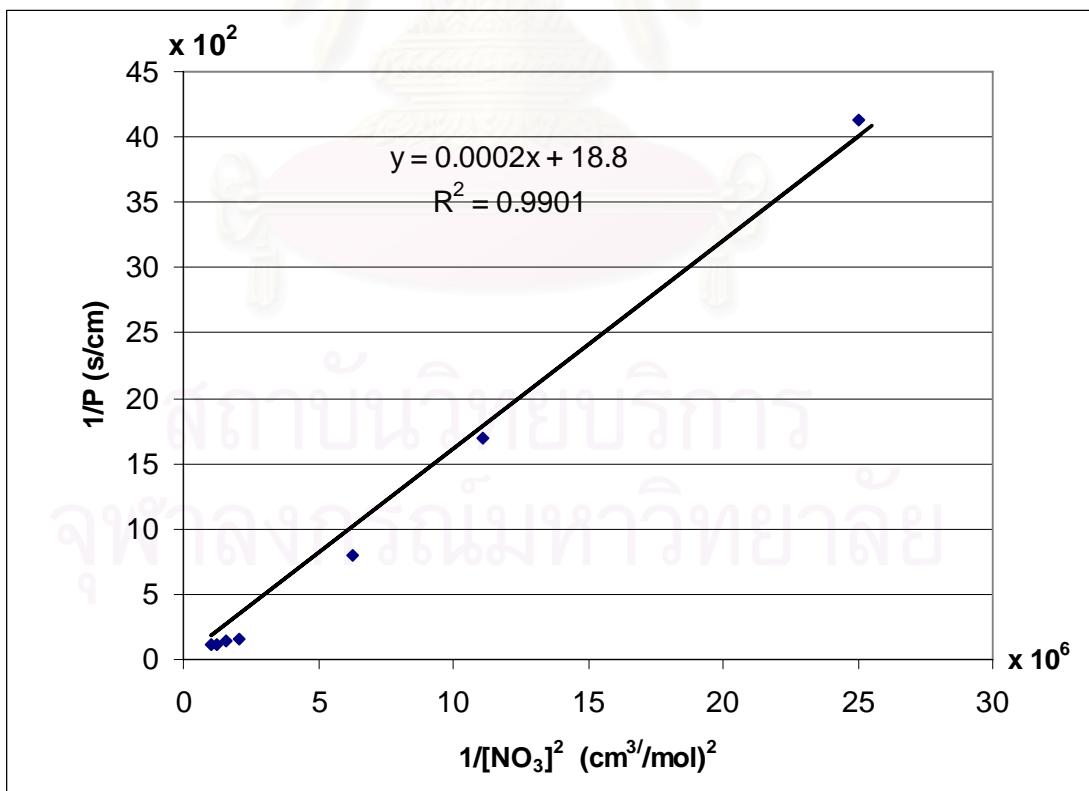
รูปที่ 4.3 เมื่อเทียบกับสมการ

$$\frac{1}{P_U} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex} [UO_2^{2+}]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^2 [TBP]_{org,free}^2 k_m} \quad (2.22)$$

ก็จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงที่มี ความชันเท่ากับ $\frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex} [UO_2^{2+}]_{aq} [TBP]_{org,free}^2 k_m}$ ทำให้หาค่า

k_m ออกมาได้ ส่วนค่าของ k_i จะคำนวณได้จากจุดตัดแกน $\frac{1}{P_u}$ จากทั้งหมดนี้ เราได้ค่า k_i

และ k_m ออกมา คือ 5.32×10^{-2} and 7.44×10^{-4} cm/s ตามลำดับ จากค่าที่ออกมาจะเห็นได้ว่า k_m มีค่าน้อยกว่า k_i อยู่มาก แสดงว่าการถ่ายเทมวลในเยื่อแผ่นเหลวนั้นช้ากว่าตอนแพร่เข้าสู่เยื่อแผ่นเหลวมาก ขั้นตอนควบคุมการถ่ายเทมวลคือขั้นตอนการถ่ายเทไอออนเชิงซ้อนของยูเรเนียมในเยื่อแผ่นเหลวนั้นเอง



รูปที่ 4.3 กราฟเส้นตรงที่ได้จากการพล็อตระหว่าง $\frac{1}{P}$ กับ $\frac{1}{[NO_3^-]^2}$

4.3 การใช้สมการทำนายผลการสกัดของการถ่ายเทยูเรเนียมไอออน

จากบทที่ 2 เราได้สมการความเข้มข้นของยูเรเนียมไอออนทางด้านสารละลาย feed ที่เวลาใดๆ คือ

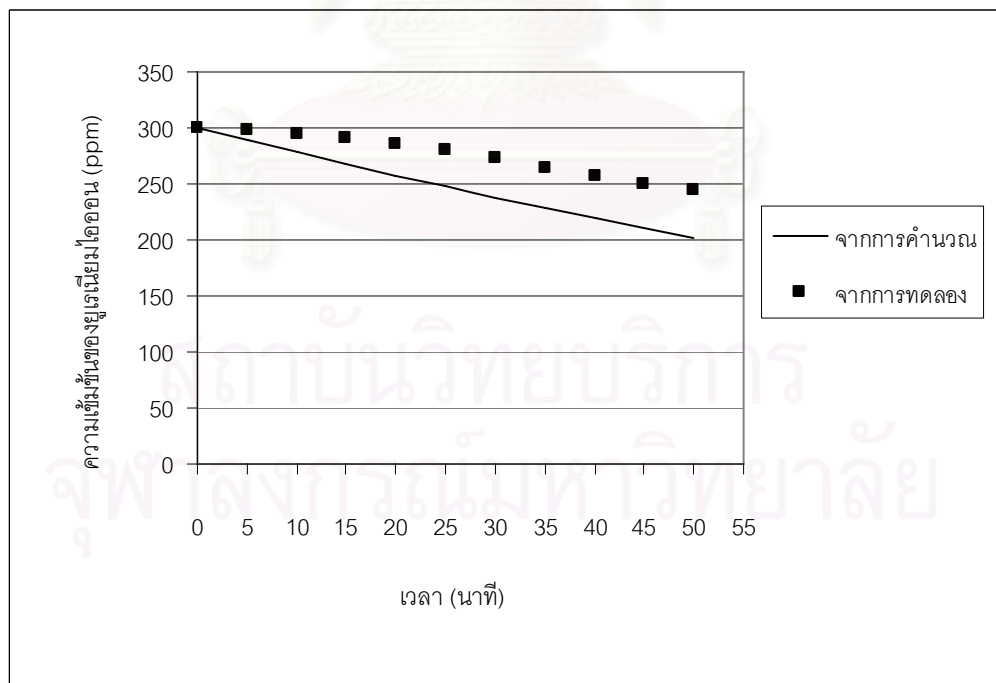
$$[UO_2^{2+}]_f = \frac{-R_i[NO_3^-]_0}{2R_m} + \left([UO_2^{2+}]_{f,o} + \frac{R_i[NO_3^-]_0}{2R_m} \right) \exp\left(-\frac{A}{2VR_i}t\right) \quad (2.38)$$

ต่อไปนี้จะคำนวณหาค่าความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆโดยใช้สมการที่ (2.38) และเทียบกับค่าจากผลการทดลอง โดยค่าคงที่ต่างๆที่ใช้ในสมการคือ

$$R_i = 18.79 \text{ s/cm} \quad R_m = 1344.08 \text{ s/cm}$$

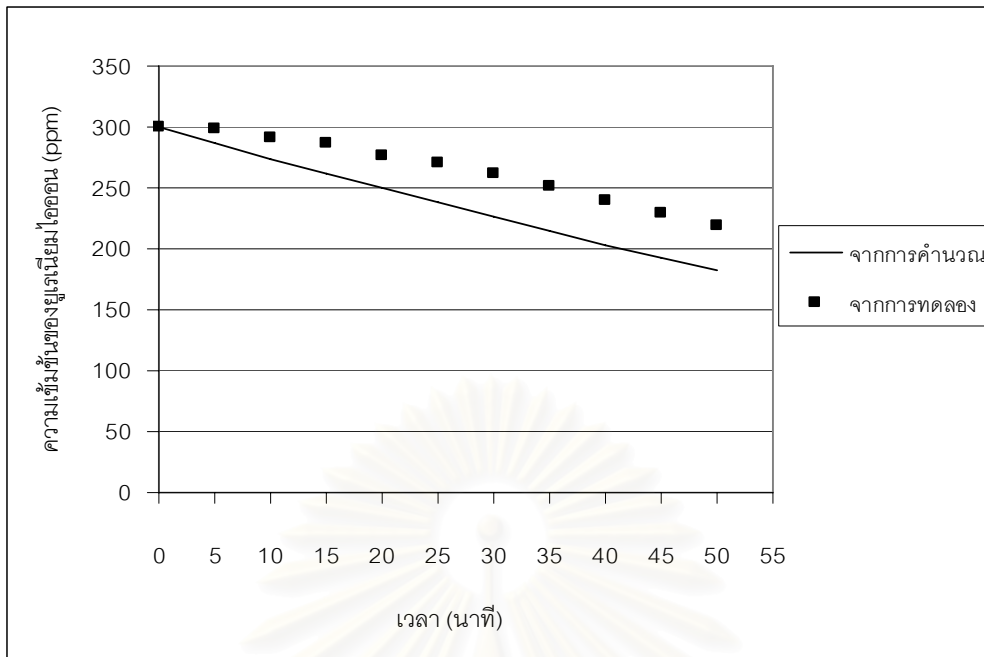
$$A = 14,000 \text{ cm}^2 \quad V = 10,000 \text{ cm}^3$$

รูปที่ 4.4-ก-ณ เป็นผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลอง และค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลาย feed ตั้งแต่ 0.2-1.0 และความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm

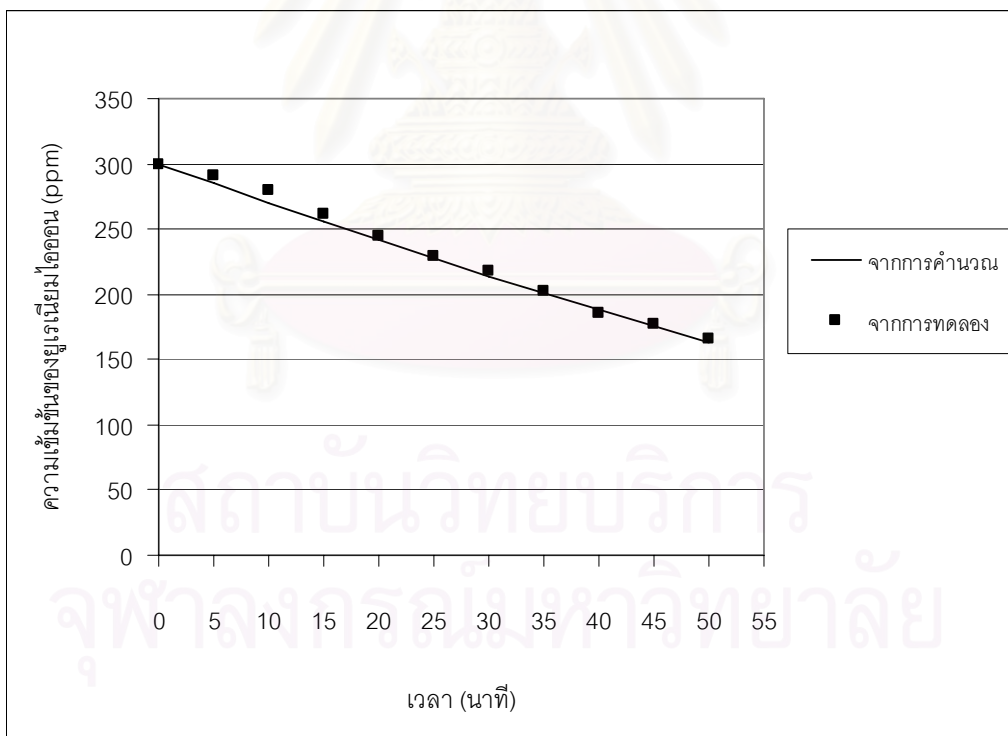


รูปที่ 4.4 ก. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

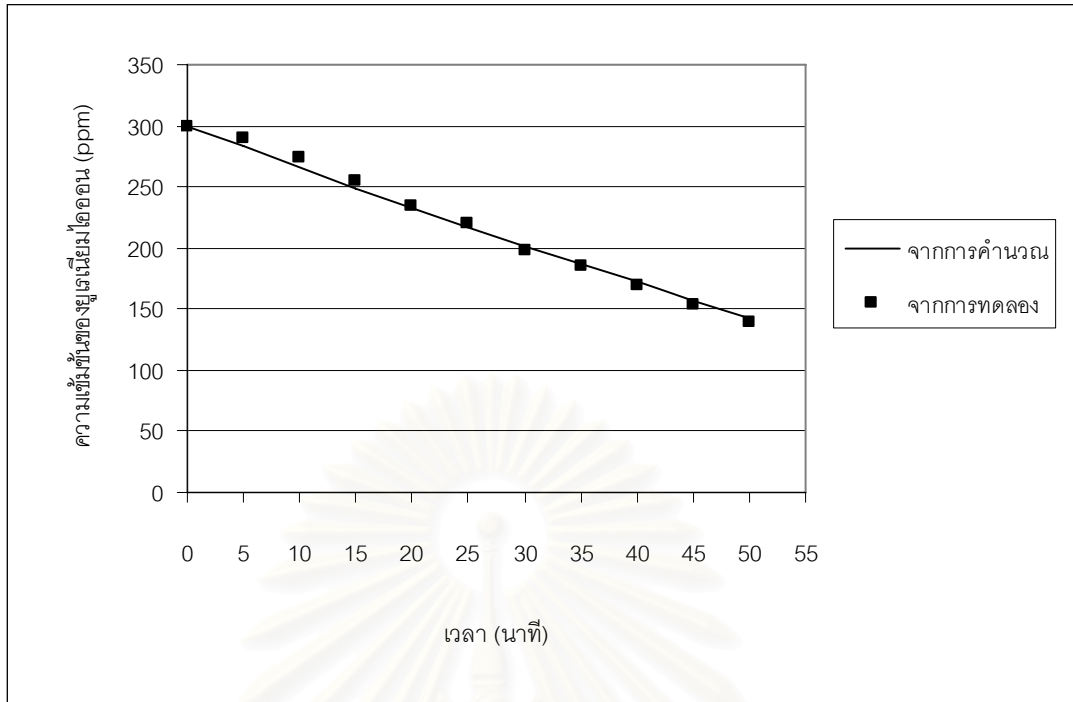
เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.2 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.4 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.3 โมลต่อลิตร

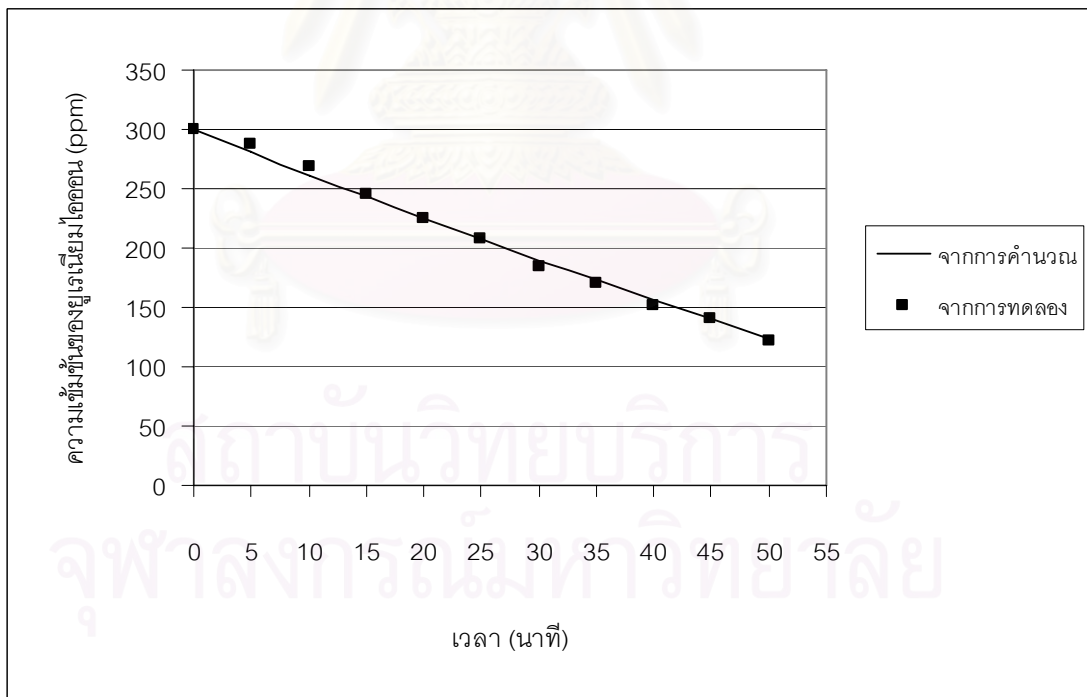


รูปที่ 4.4 ค. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.4 โมลต่อลิตร



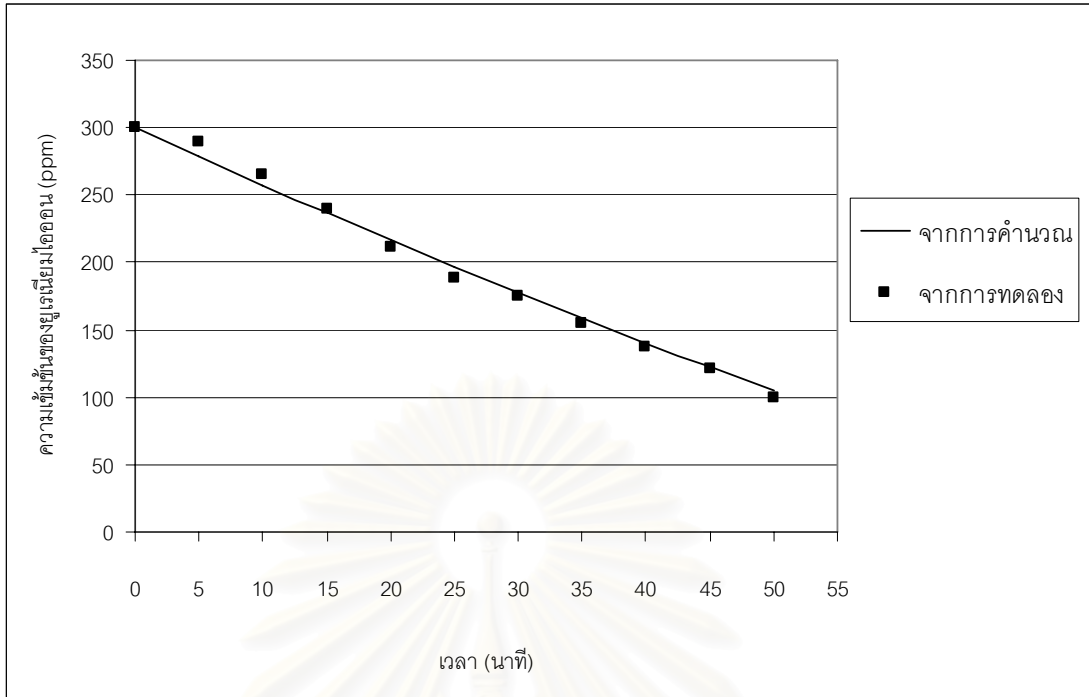
รูปที่ 4.4 ง. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.5 โมลต่อลิตร



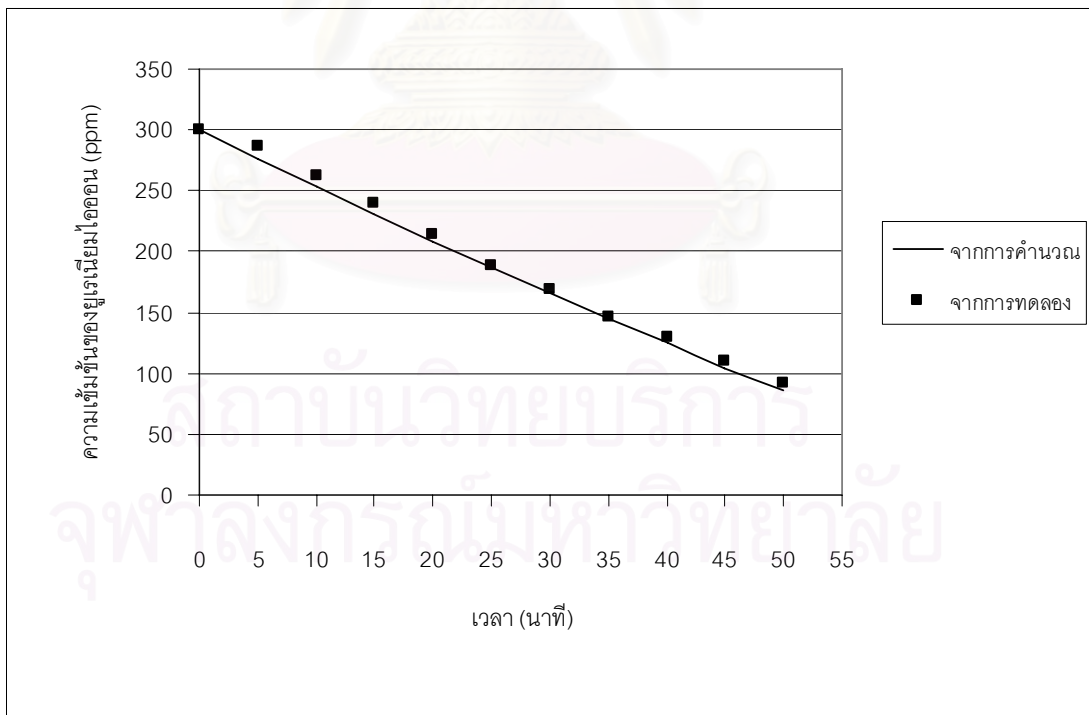
รูปที่ 4.4 จ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.6 โมลต่อลิตร



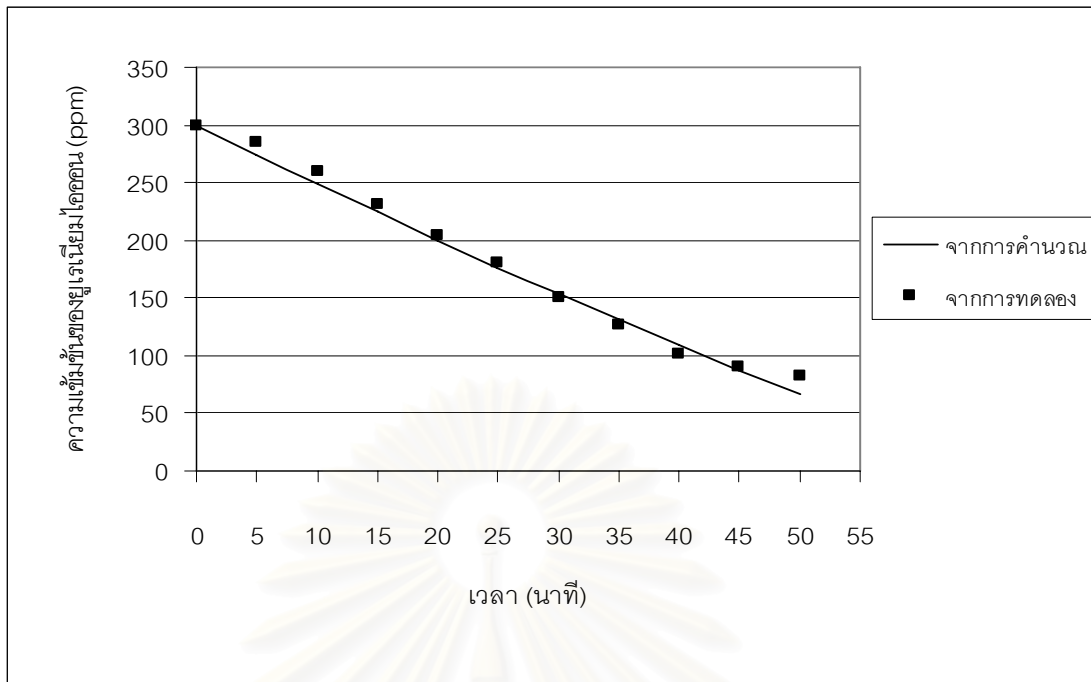
รูปที่ 4.4 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมไนโตรเจนในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.7 โมลต่อลิตร



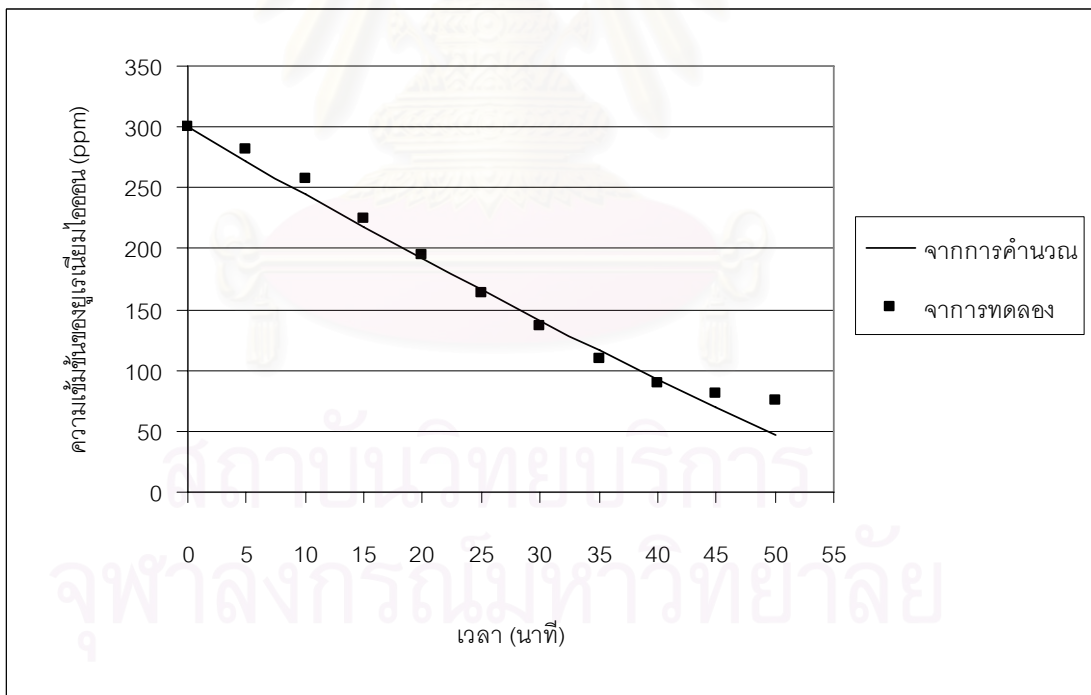
รูปที่ 4.4 ช. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมไนโตรเจนในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.8 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.4 ซ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

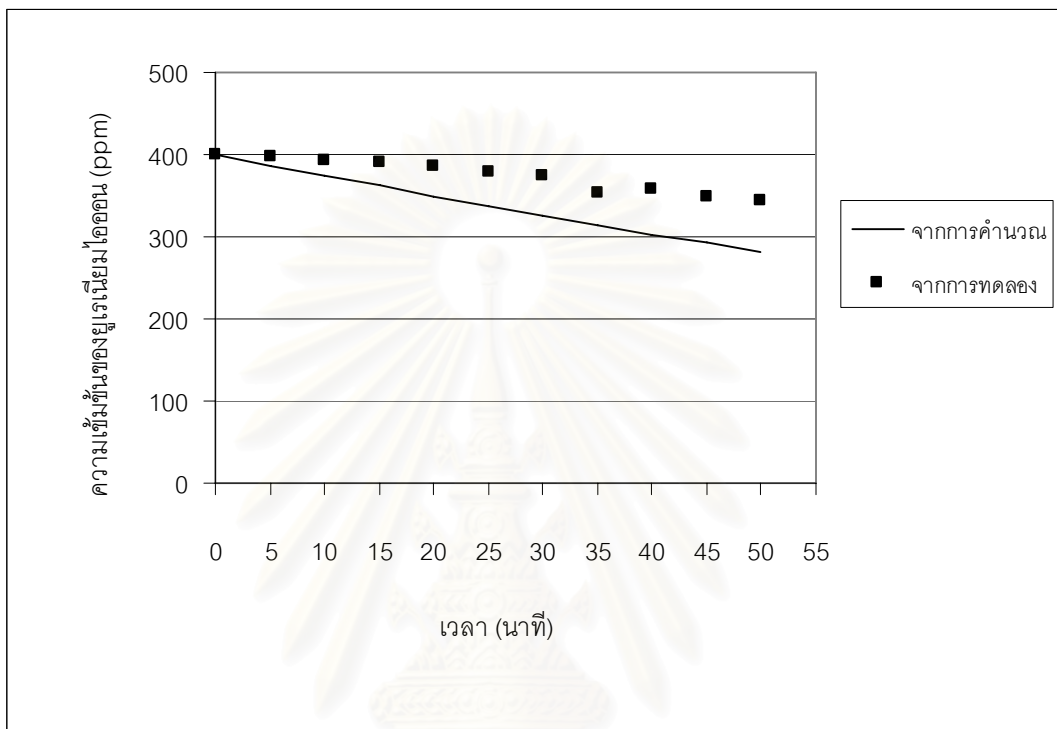
เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.9 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.4 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

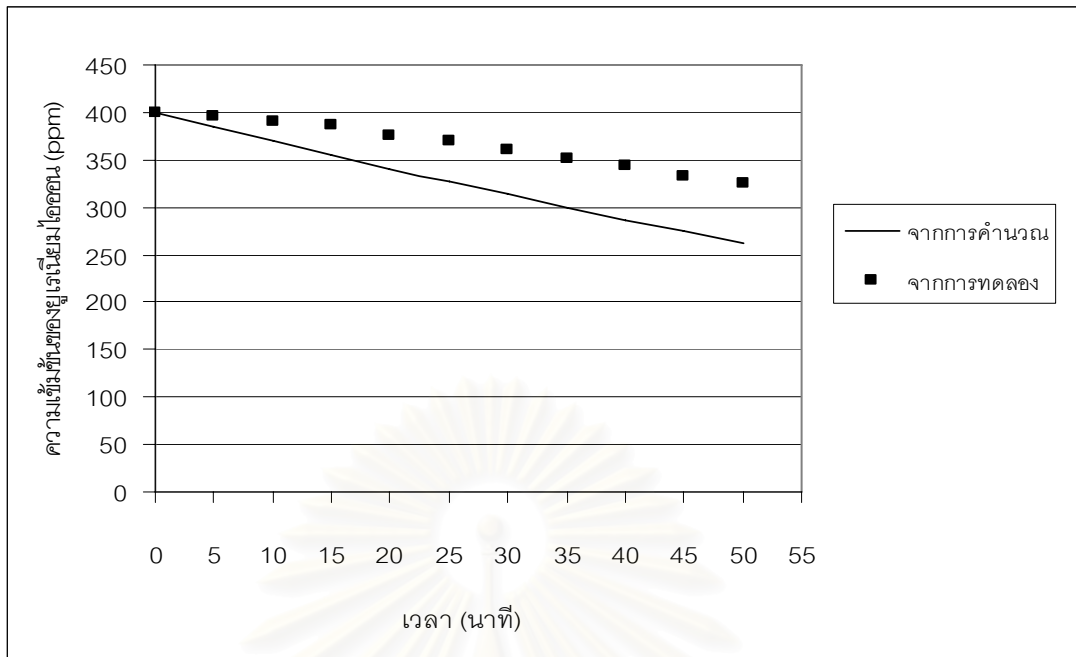
เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 1.0 โมลต่อลิตร

และรูปที่ 4.5-ก-ฉ เป็นผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลอง และค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลาย feed ตั้งแต่ 0.2-1.0 และความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm



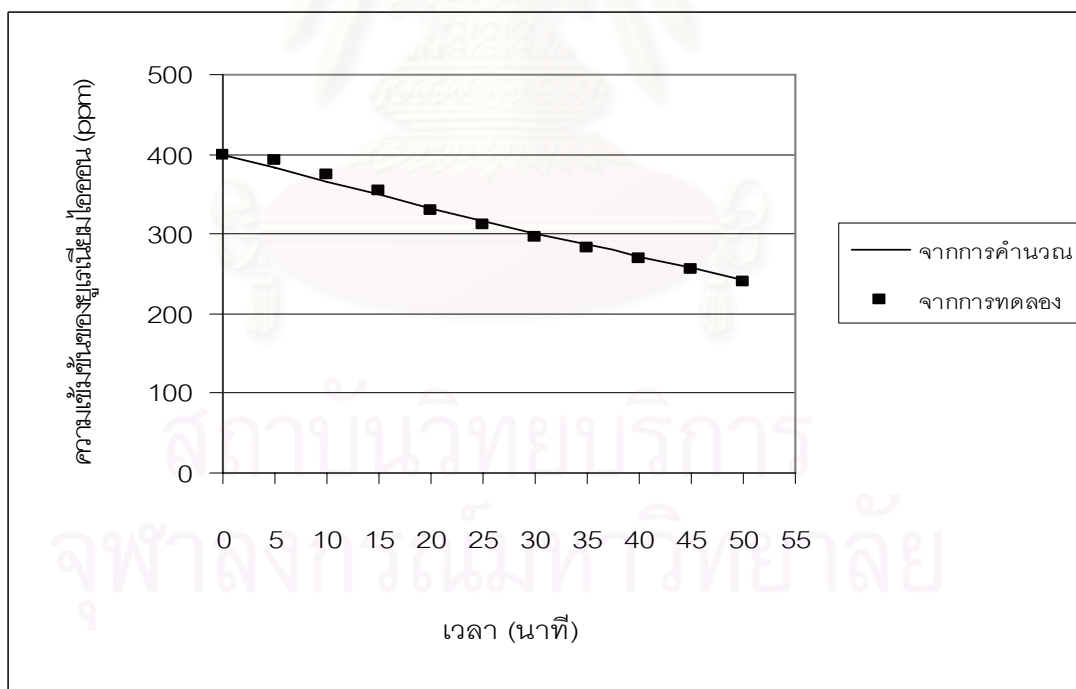
รูปที่ 4.5 ก. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.2 โมลต่อลิตร



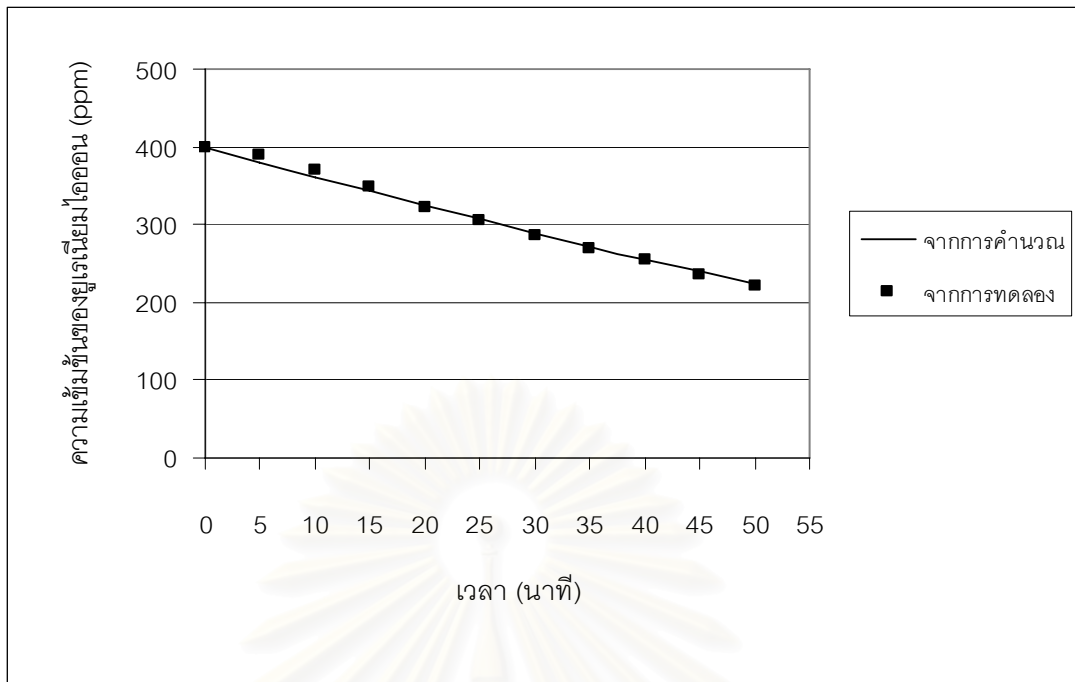
รูปที่ 4.5 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.3 โมลต่อลิตร

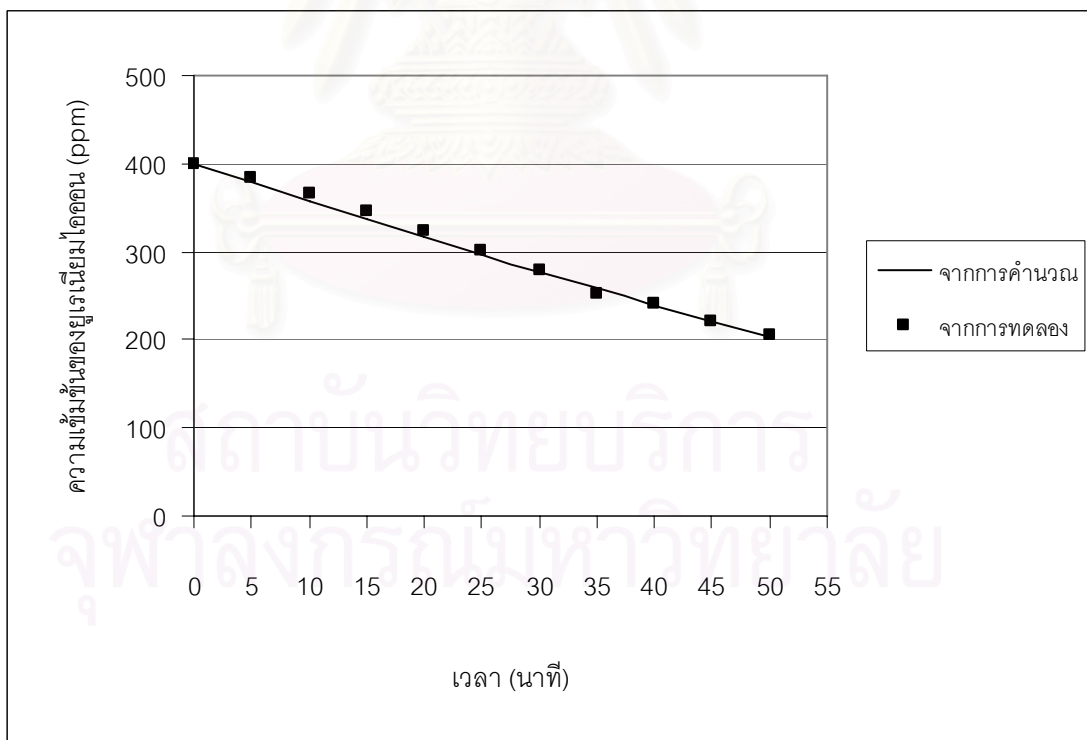


รูปที่ 4.5 ค. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

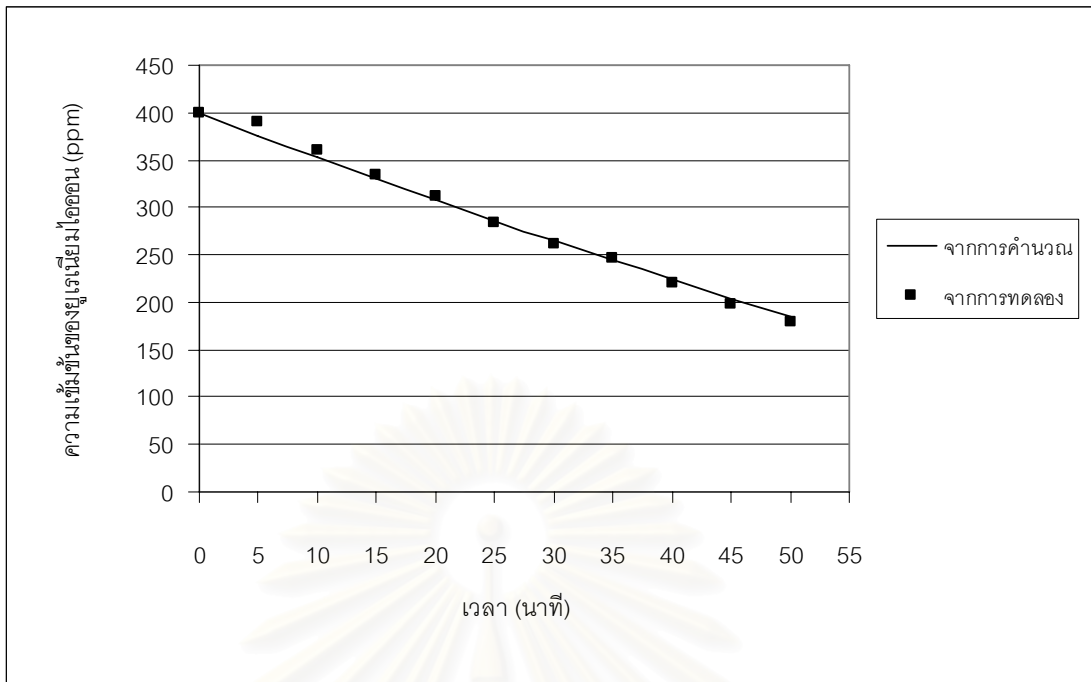
เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.4 โมลต่อลิตร



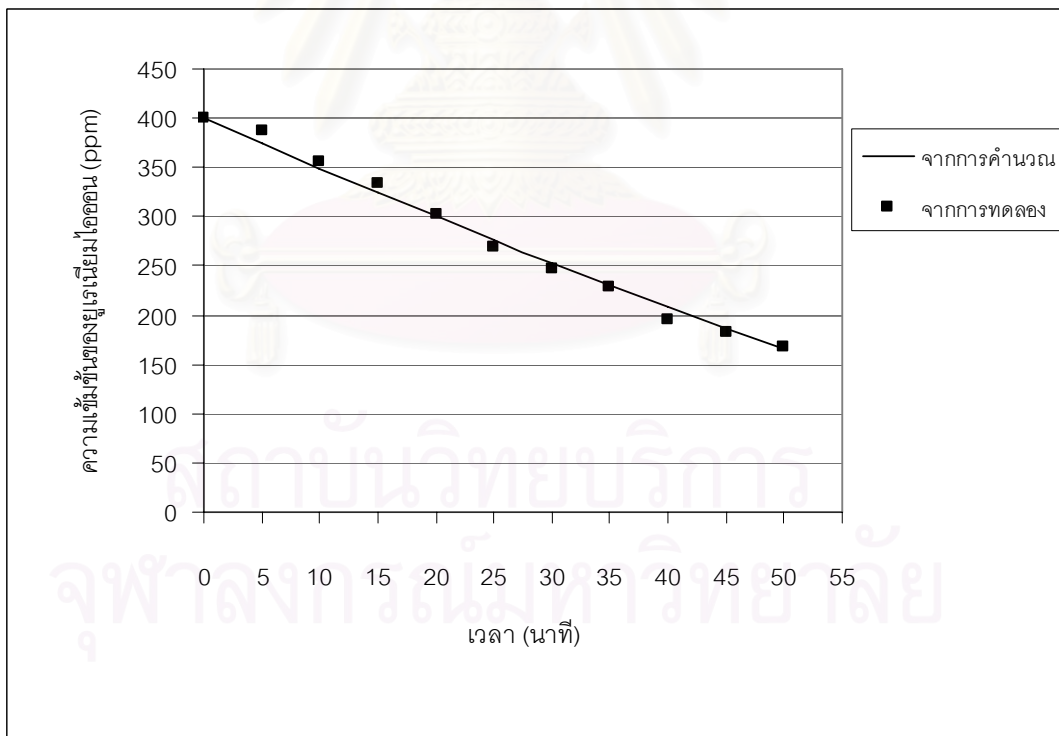
รูปที่ 4.5 ง. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.5 โมลต่อลิตร



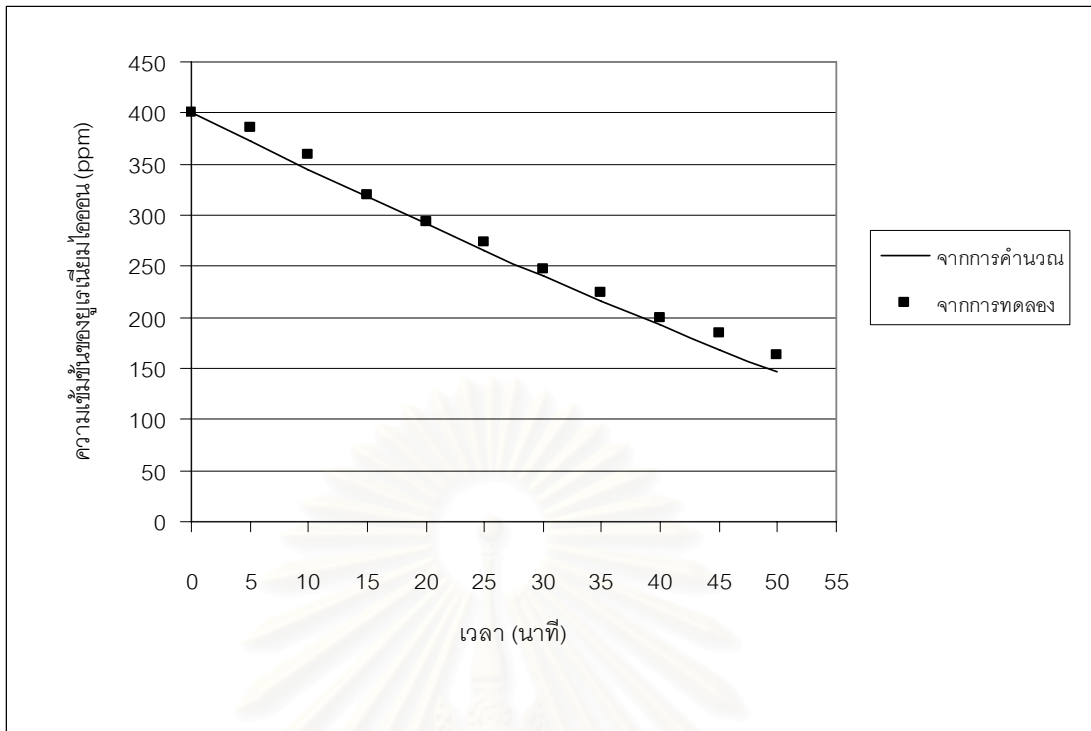
รูปที่ 4.5 จ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.6 โมลต่อลิตร



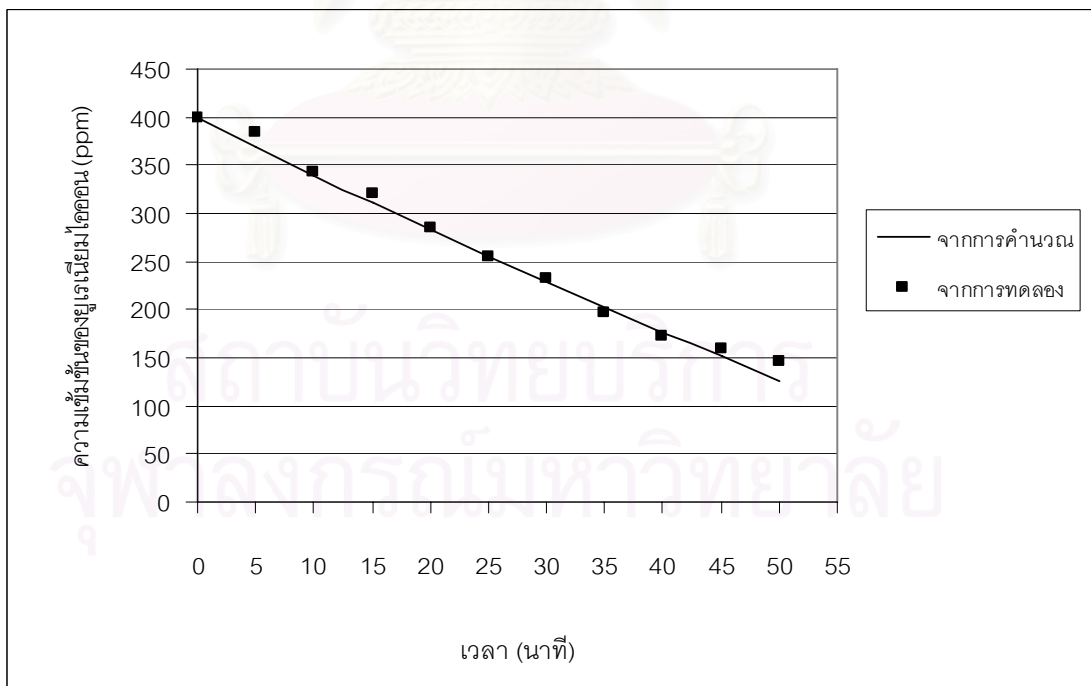
รูปที่ 4.5 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อ ความเข้มข้นของยูเรียไนโตรเจนในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนขาเข้าเป็น 0.7 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.5 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อ ความเข้มข้นของยูเรียไนโตรเจนในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนขาเข้าเป็น 0.8 โมลต่อลิตร

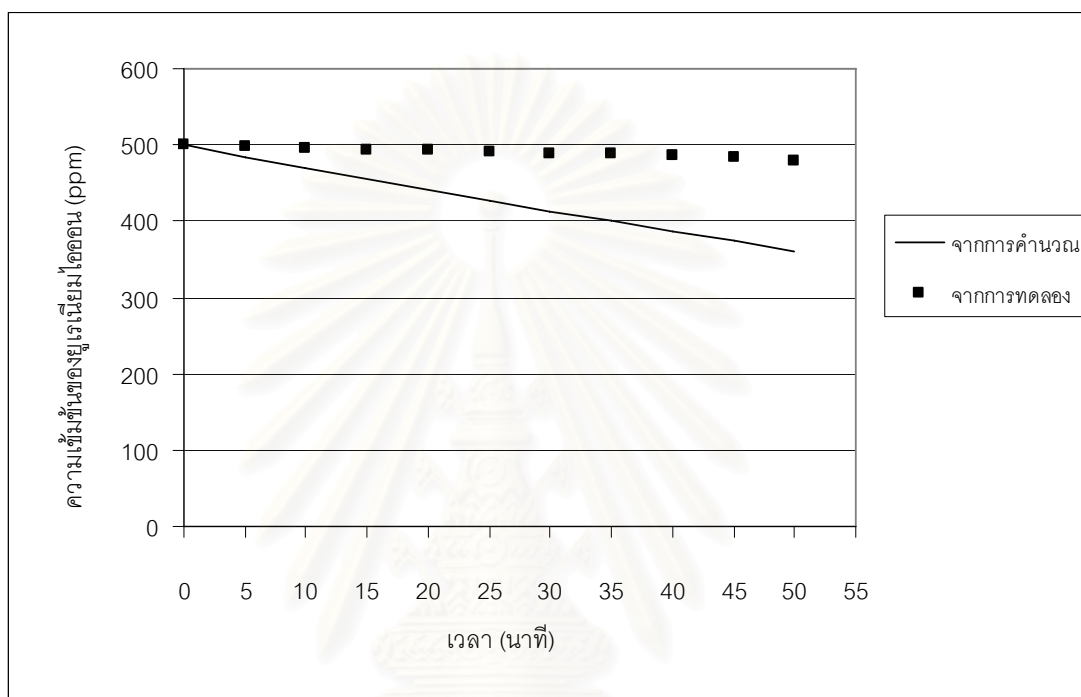


รูปที่ 4.5 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อ ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนขาเข้าเป็น 0.9 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.5 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อ ความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนขาเข้าเป็น 1.0 โมลต่อลิตร

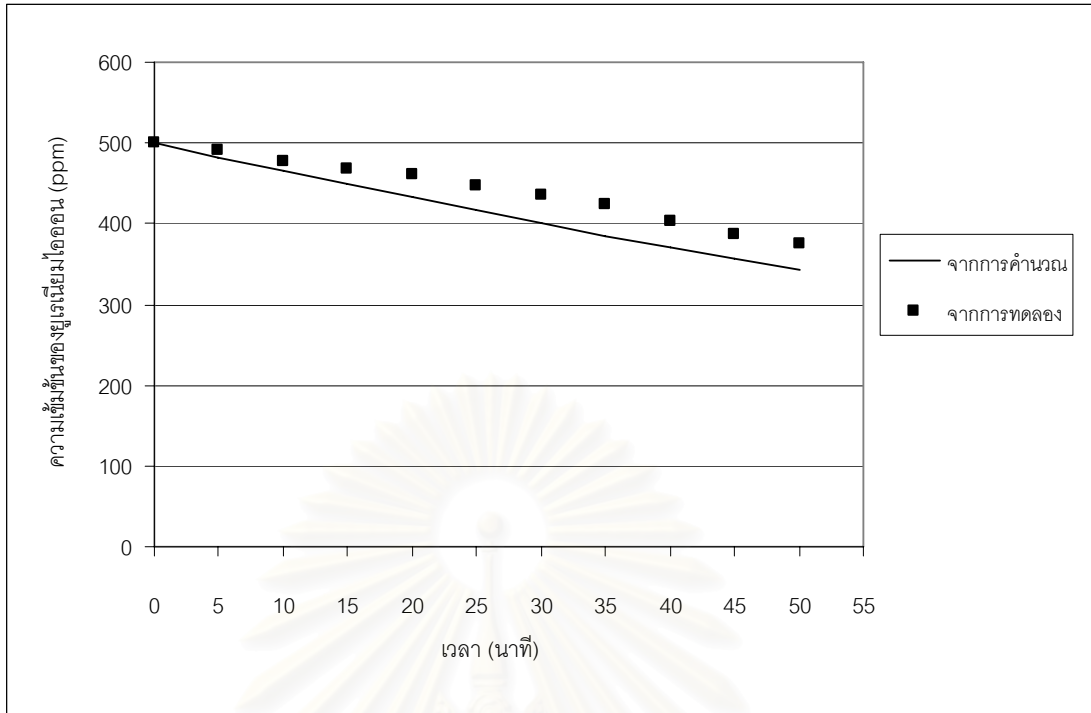
รูปที่ 4.6-ก-ฉ เป็นผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลอง และค่าที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้สมการที่ (2.38) ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลาย feed ตั้งแต่ 0.2-1.0 และความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm



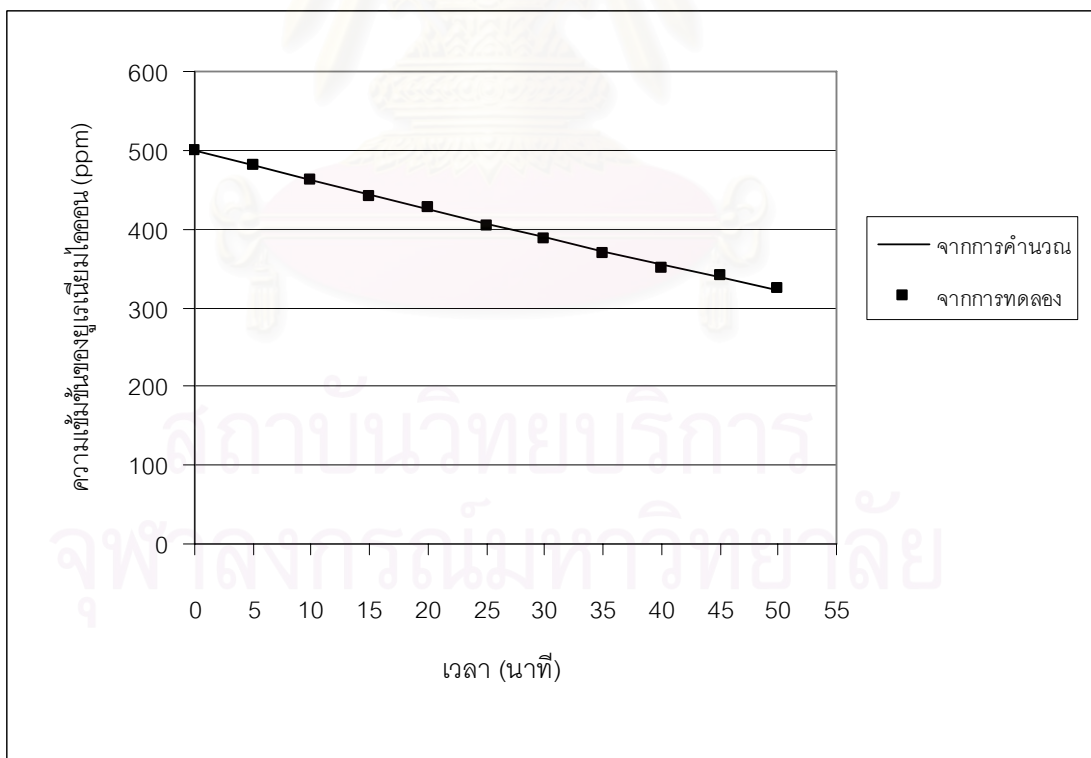
รูปที่ 4.6 ก. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.2 โมลต่อลิตร

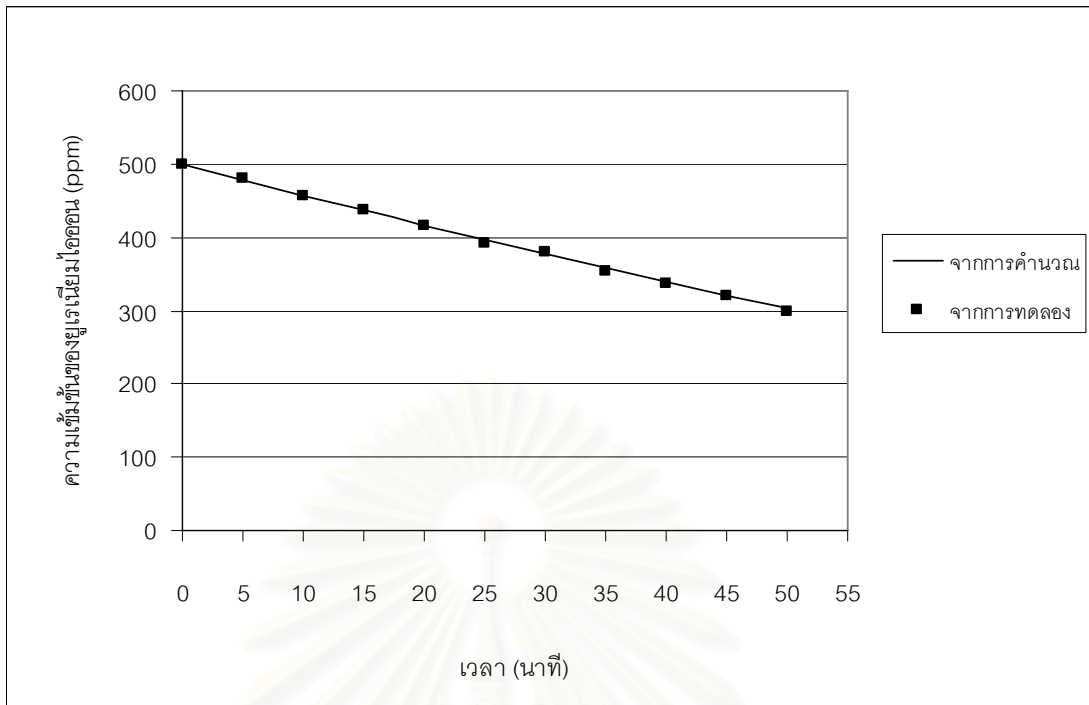
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.3 โมลต่อลิตร

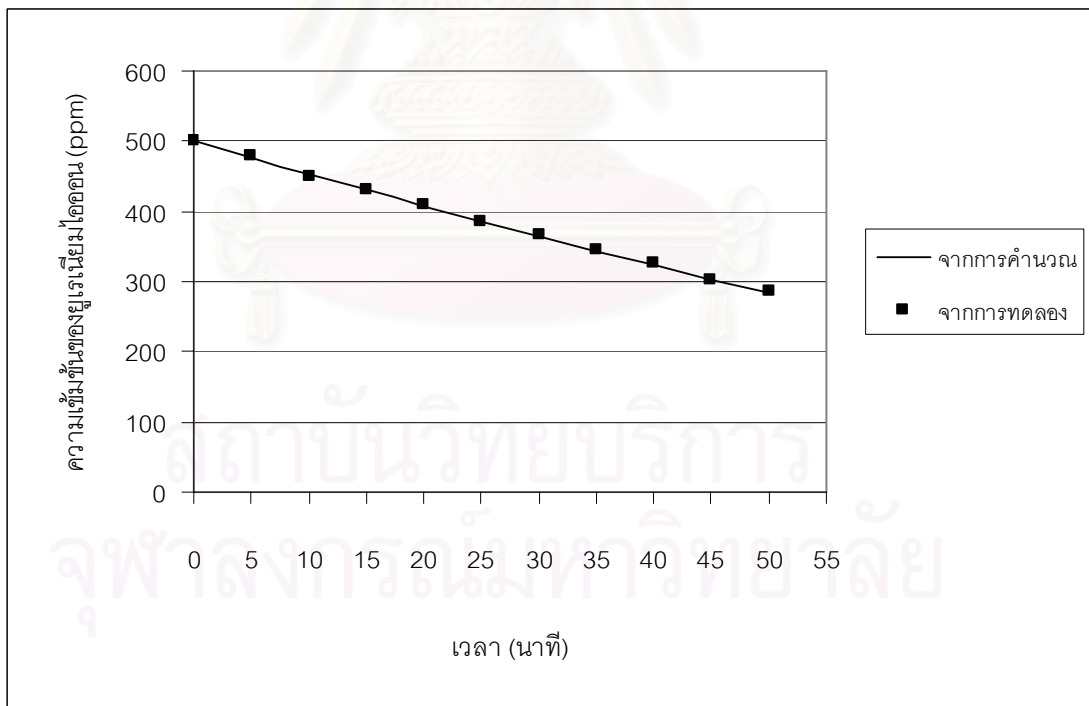


รูปที่ 4.6 ค. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.4 โมลต่อลิตร



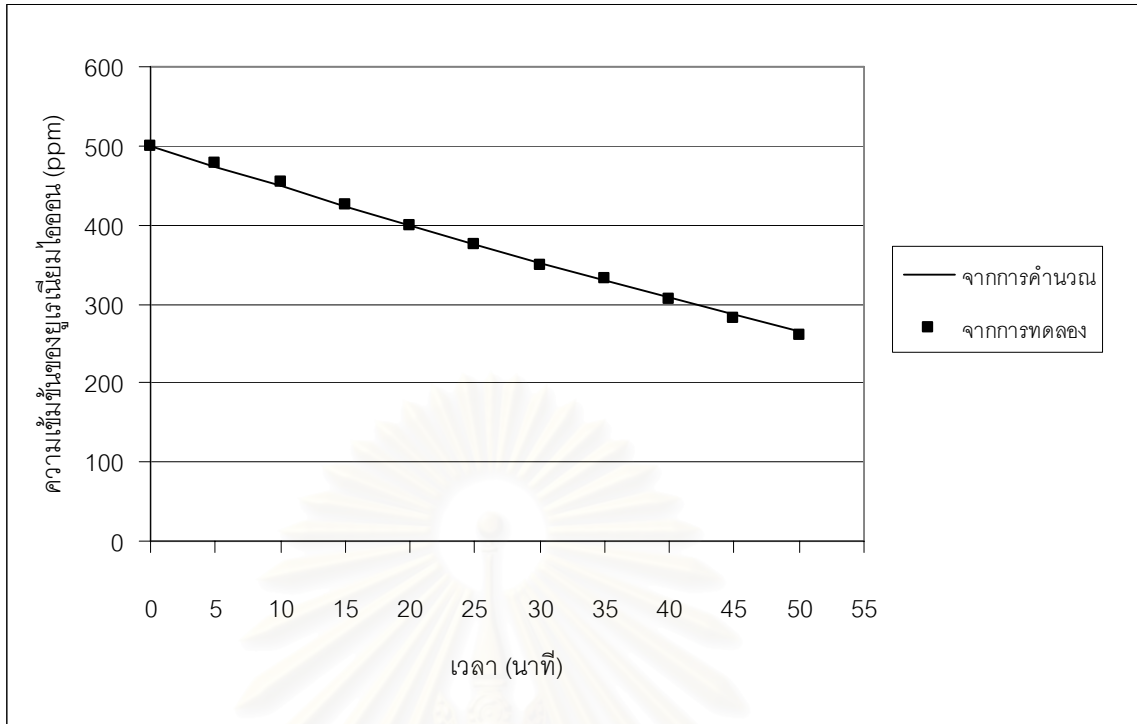
รูปที่ 4.6 ง. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.5 โมลต่อลิตร



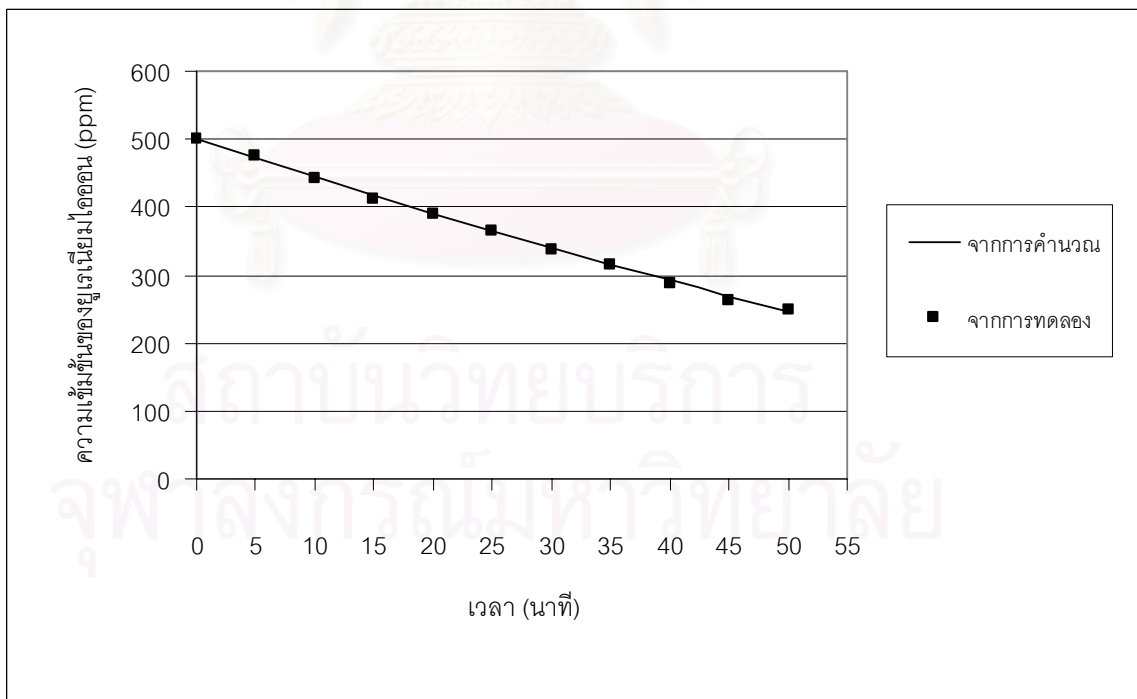
รูปที่ 4.6 จ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.6 โมลต่อลิตร



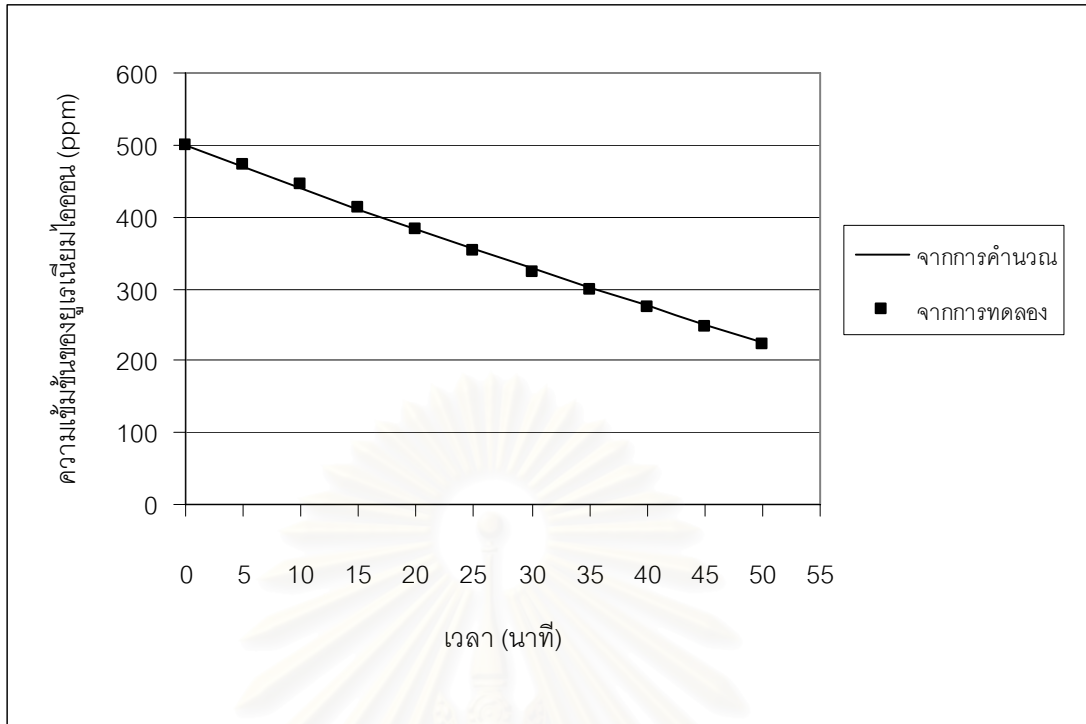
รูปที่ 4.6 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนขาเข้าเป็น 0.7 โมลต่อลิตร



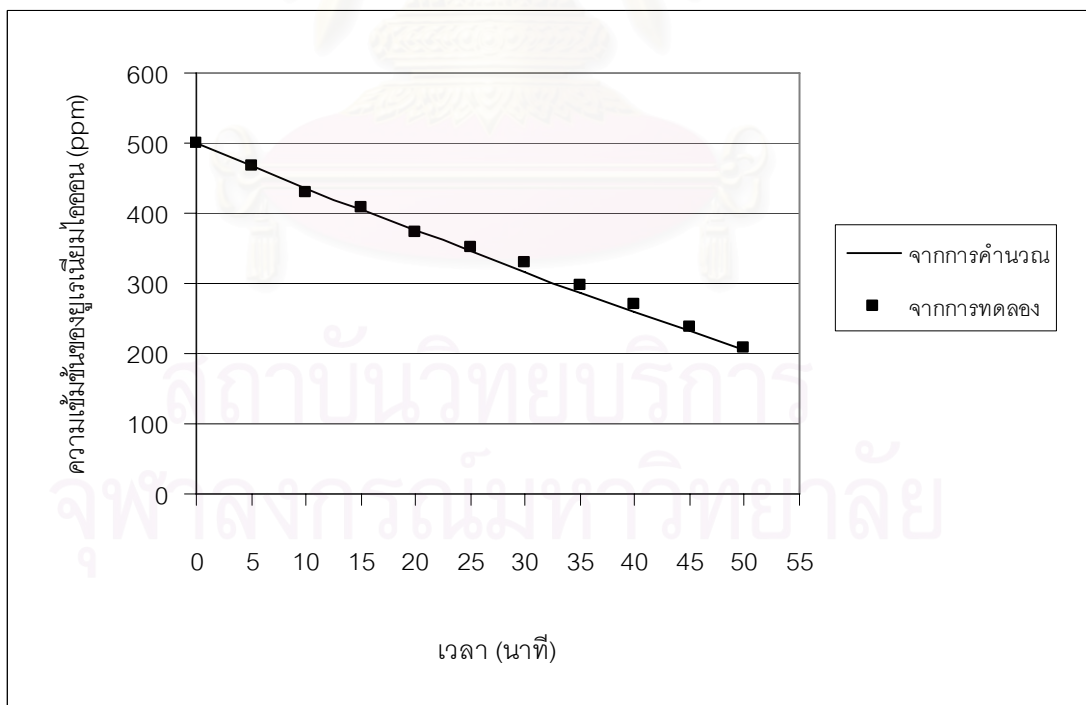
รูปที่ 4.6 ช. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนขาเข้าเป็น 0.8 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.6 ซ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

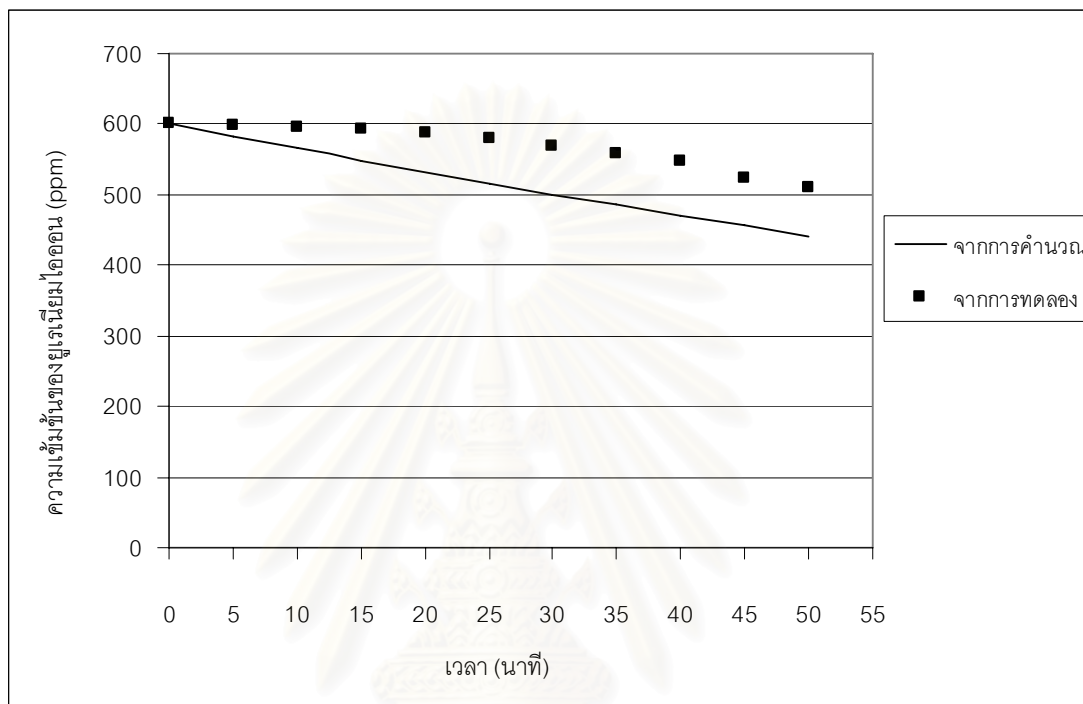
เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.9 โมลต่อลิตร



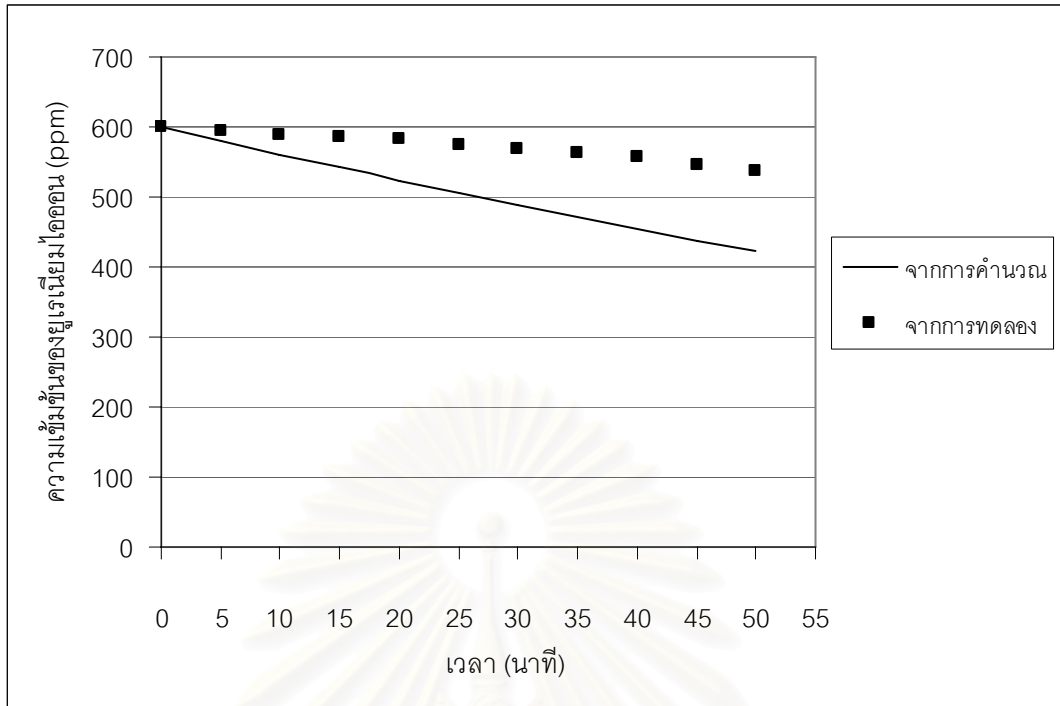
รูปที่ 4.6 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 1.0 โมลต่อลิตร

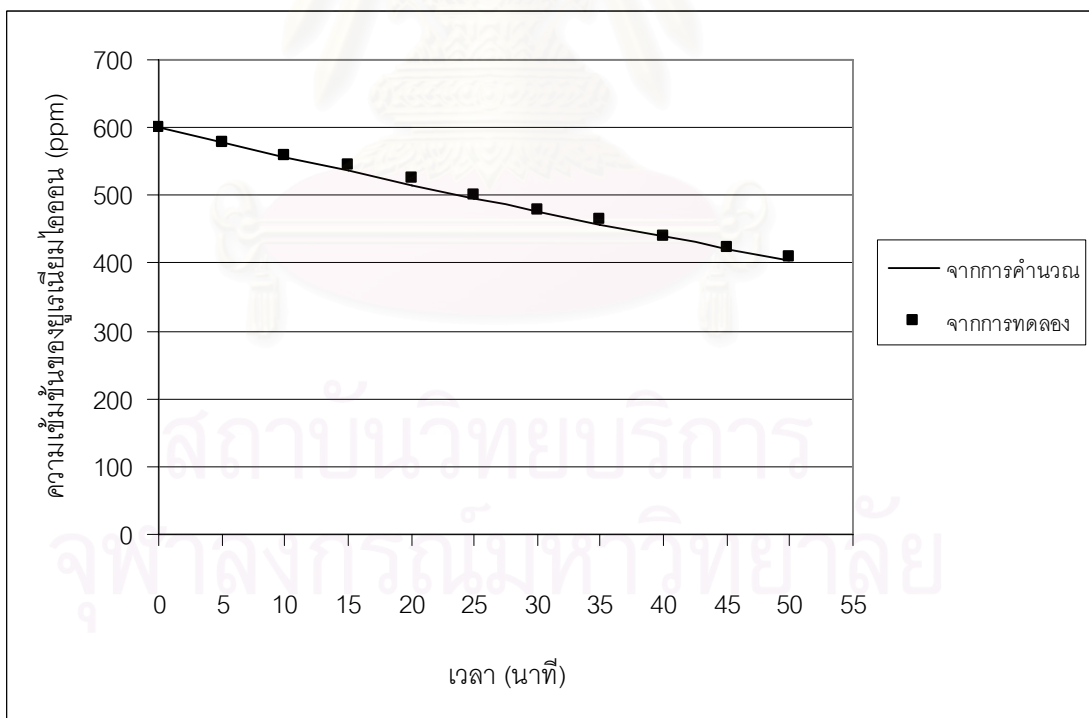
และรูปที่ 4.7-ก-ฉ เป็นผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลอง และค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) ที่ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลาย feed ตั้งแต่ 0.2-1.0 และความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm



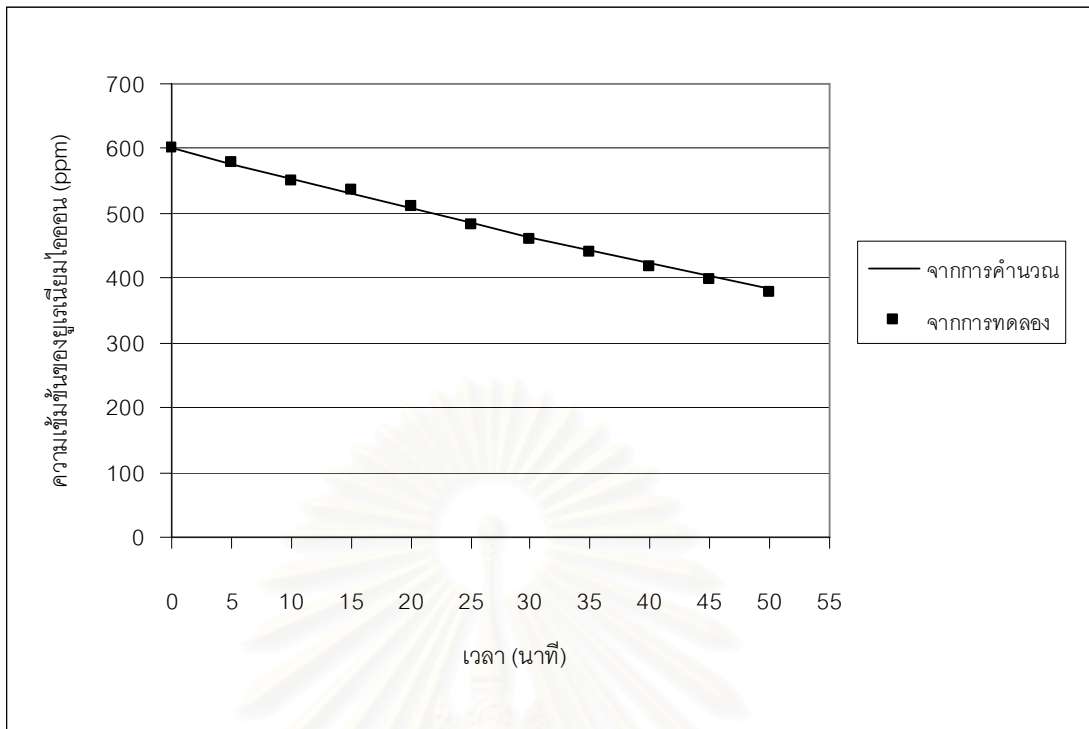
รูปที่ 4.7 ก. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.2 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.7 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.3 โมลต่อลิตร

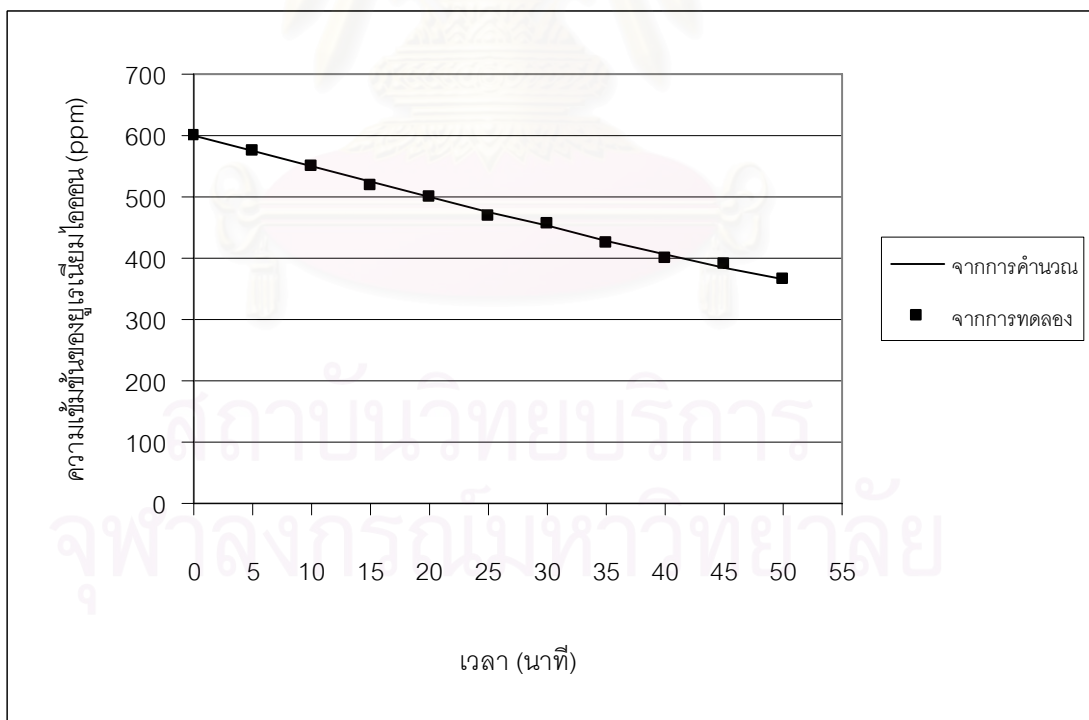


รูปที่ 4.7 ค. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.4 โมลต่อลิตร



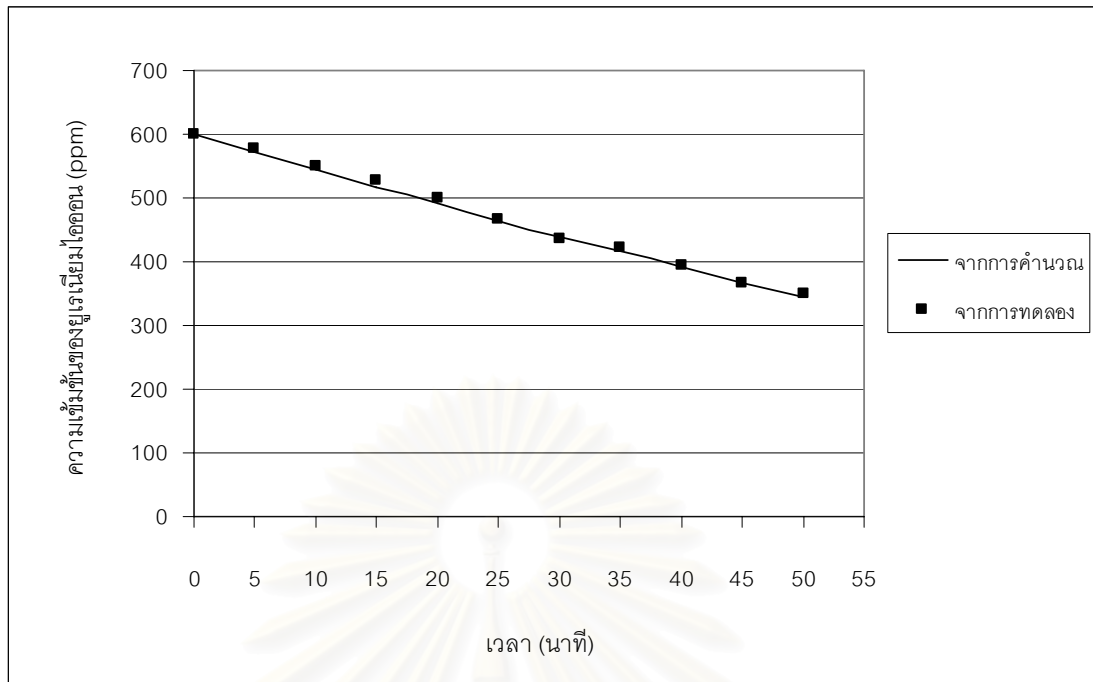
รูปที่ 4.7 ง. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.5 โมลต่อลิตร

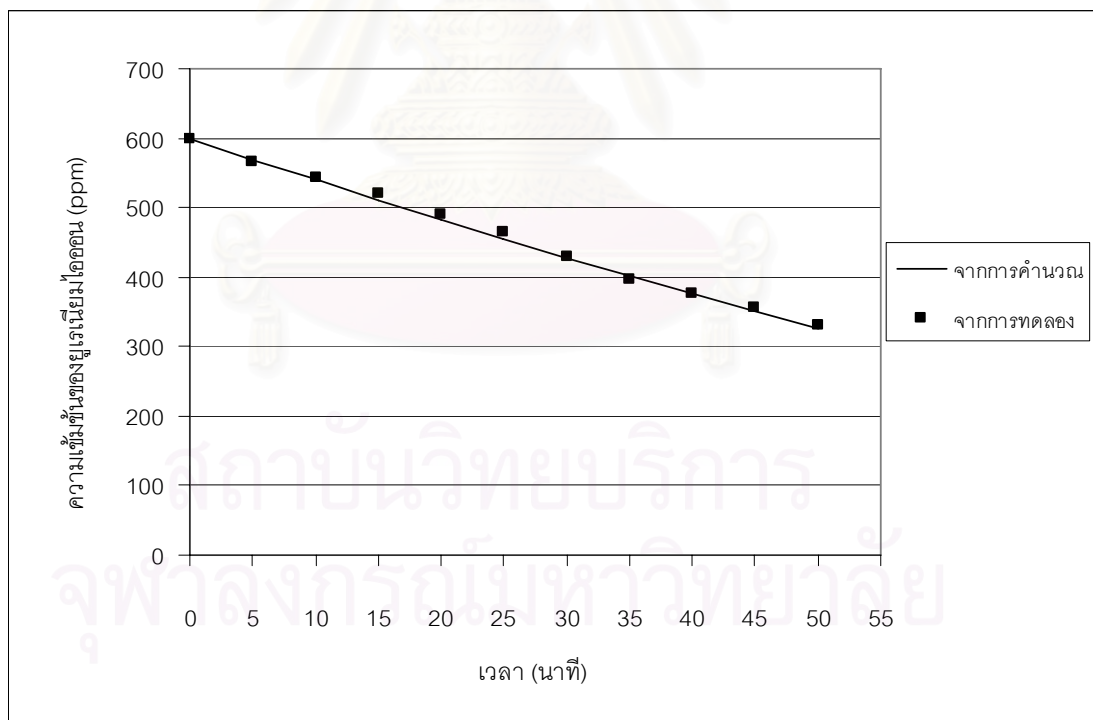


รูปที่ 4.7 จ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

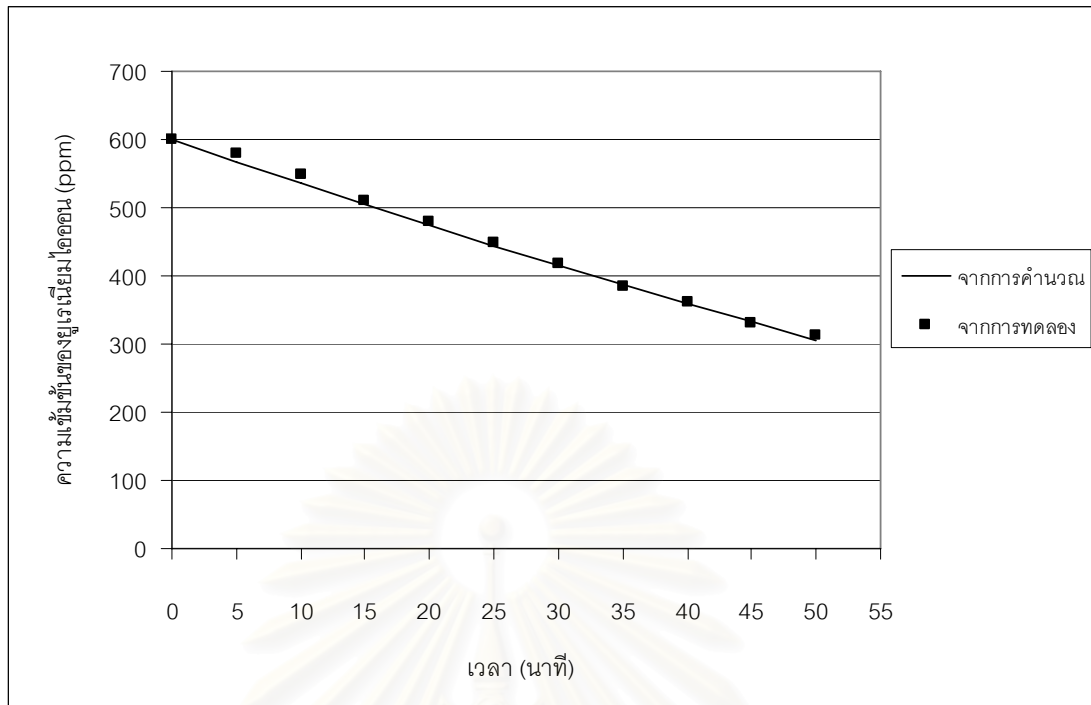
เมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.6 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.7 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.7 โมลต่อลิตร

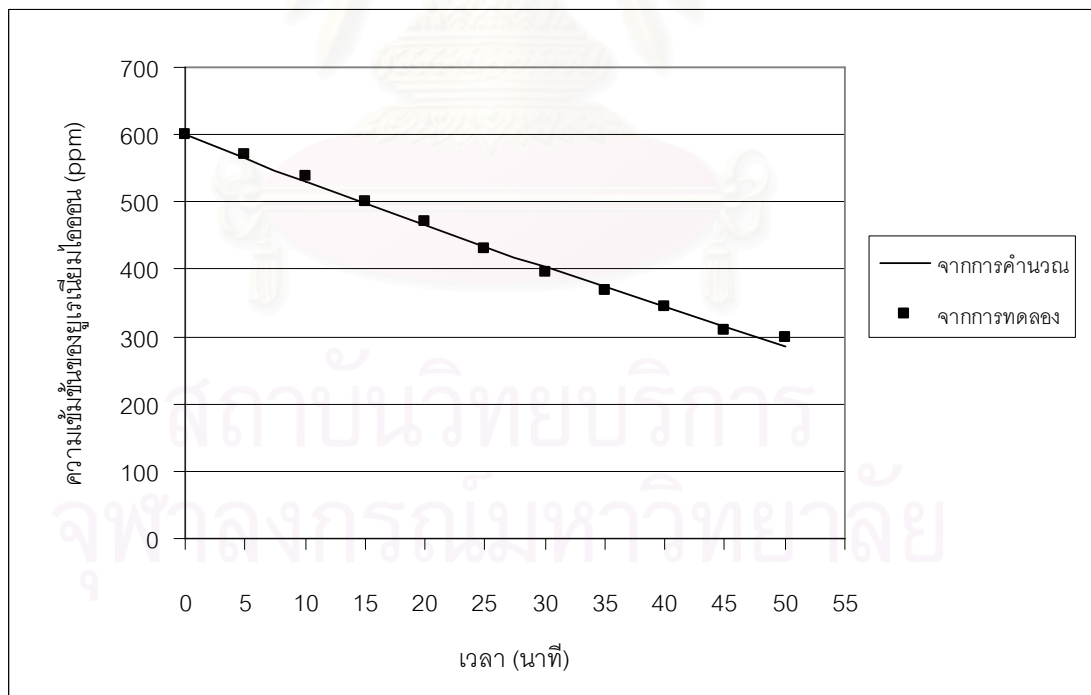


รูปที่ 4.7 ช. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38) เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.8 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.7 ข. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 0.9 โมลต่อลิตร



รูปที่ 4.7 ฉ. เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณโดยใช้สมการที่ (2.38)

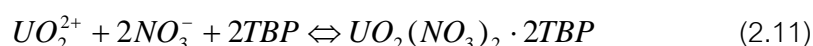
เมื่อความเข้มข้นของยูเรียในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm และความเข้มข้นของกรดไนตริกในด้านสารละลายป้อนเข้าเป็น 1.0 โมลต่อลิตร

จากผลการทดลองทั้งหมดดังในรูปที่ 4.4 - 4.7 จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก ตั้งแต่ 0.4-1.0 โมลต่อลิตร สมการที่ (2.38) ใช้ทำนายผลการทดลองได้ดีเป็นที่น่าพอใจ ไม่ว่าจะ เป็นที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมไอออนเป็น 300 400 500 และ 600 ppm เราจึงสรุปได้ว่า สมการที่ (2.38) สามารถใช้ทำนายผลการสกัดแยกยูเรเนียมไอออนออกจากทอเรียมไอออนโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงได้ โดยสภาวะที่ใช้ทำนายผลได้คือ

1. ตั้งแต่เวลาที่ 0-50 นาที
2. ความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนมีค่าตั้งแต่ 0.4-1.0 โมลต่อลิตร
3. ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมไอออนในสารละลายป้อนมีค่าตั้งแต่ 300-600 ppm
4. ใช้สารสกัดคือ TBP ความเข้มข้น 5% โดยปริมาตร
5. ใช้ NaOH เป็นสารละลายนำกลับมีความเข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร

4.4 การคำนวณหาค่าการซึมผ่าน (Permeability)

ในการคำนวณหาค่าการซึมผ่านนั้น จะทำได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $-V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right)$ กับ เวลา t ซึ่งจากสมการที่ (2.17) จะได้กราฟออกมาเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $AP \frac{\phi}{\phi+1}$ เราจะหาค่าคงที่การซึมผ่าน (Permeability, P) ได้จากค่าความชันของกราฟนั่นเอง ดังตัวอย่างในรูปที่ 4.2 รูปที่ 4.8 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนกับค่าการซึมผ่านที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนมีค่าเป็น 300 400 500 และ 600 ppm จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนจะทำให้ค่าการซึมผ่านเพิ่มขึ้น เนื่องจาก ในสมการการสกัด

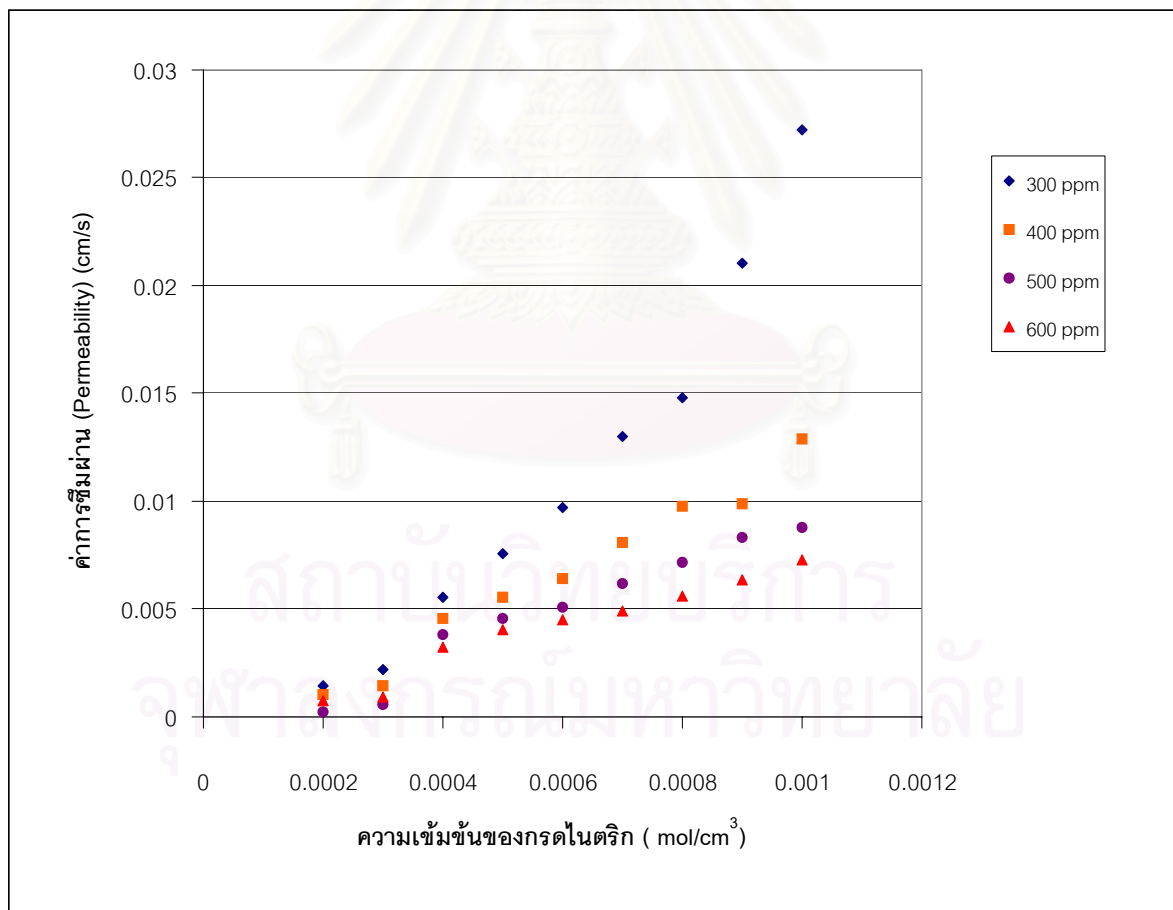


เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ HNO_3 นั่นคือเราเพิ่ม NO_3^- ตามหลักการสมดุลของเลอชาเตอริเยร์ เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดเพิ่มขึ้นจะทำให้สมดุลเลื่อนไปทางสารผลิตภัณฑ์ทางขึ้นเพื่อรักษาสมดุลไว้ ฉะนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ HNO_3 ค่าการซึมผ่านจึงเพิ่มขึ้นดังที่เห็น

เช่นเดียวกับด้านของเปอร์เซ็นต์การสกัด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออนยูเรเนียมและทอเรียม ค่าการซึมผ่านจะลดลงเนื่องจากการเกิด Concentration Polarization (Eiji et al., 1997) นั่นคือเมื่อความเข้มข้นมากขึ้น ไอออนโลหะจะไปขัดขวางการถ่ายเทมวล ที่จะถ่ายเทไปยังผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว นอกจากนี้ยังทำให้ความหนืดของสารละลายป้อนมากขึ้นซึ่งมีผลให้ค่าการซึมผ่านลดลง ดังสมการของ Nernst (Schulz, 1988; Cussler, 1997)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (4.1)$$

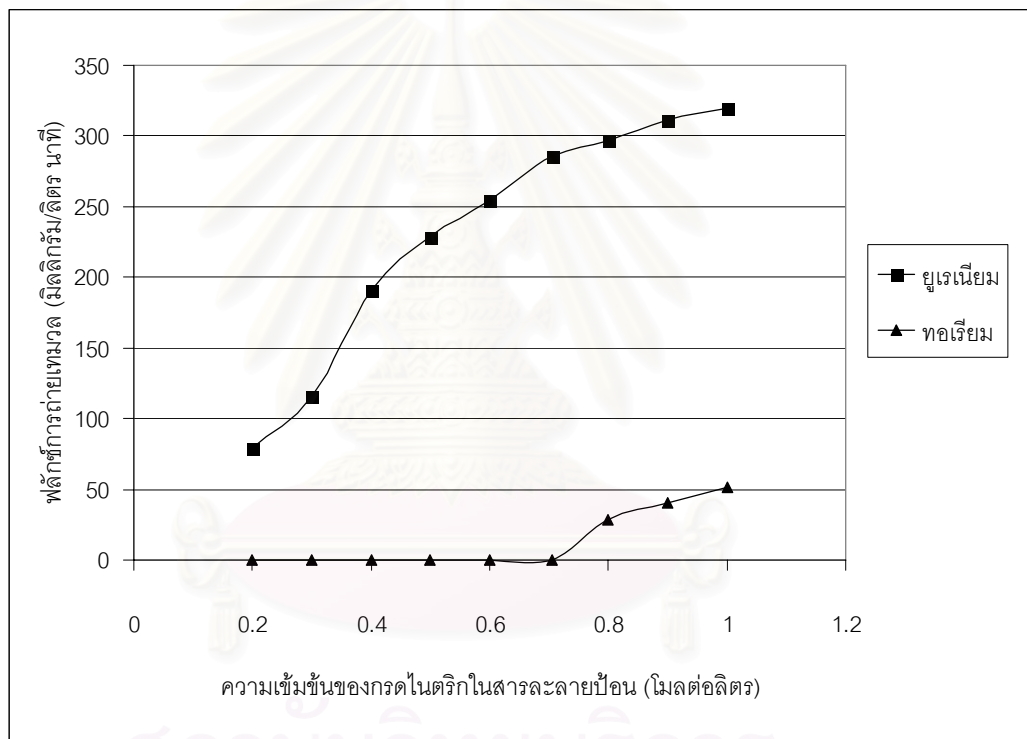
เมื่อ D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) k_B คือค่าคงที่ Boltzman's η คือ ค่าความหนืด r คือรัศมีของโมเลกุลของสารที่แพร่ผ่าน และ T คือ อุณหภูมิของการแพร่ จากสมการที่ (4.1) จะเห็นได้ว่าเมื่อความหนืดเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ลดลงและค่าการซึมผ่านก็เช่นเดียวกัน



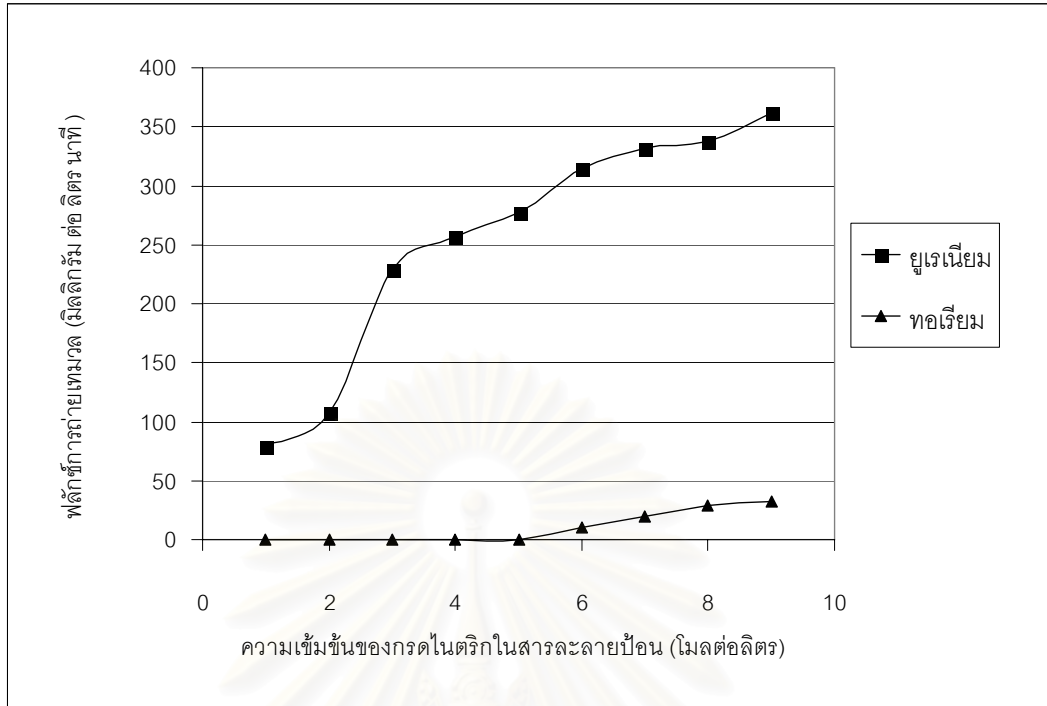
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการซึมผ่านกับความเข้มข้นของกรดไนตริก, ยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อน

4.5 ค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวล (Flux)

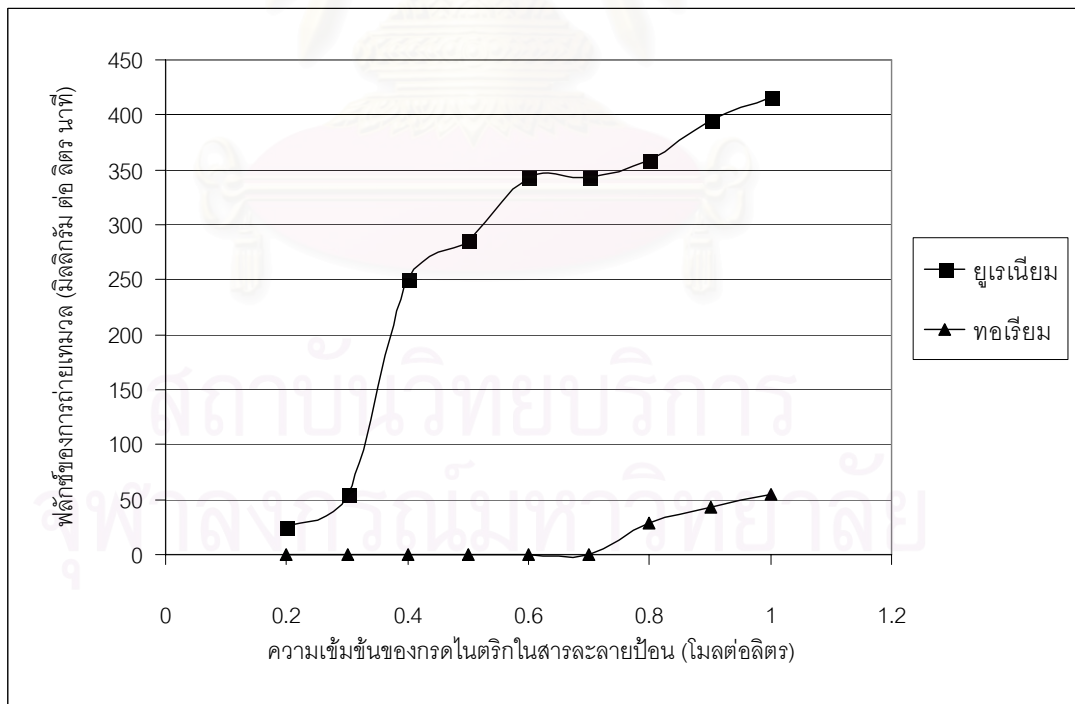
ข้อมูลสุดท้ายที่ผู้วิจัยต้องการที่จะนำเสนอ นั่นคือ ค่าฟลักซ์ หรือ อัตราการถ่ายเทมวลต่อพื้นที่ต่อหน่วยเวลา ซึ่งค่านี้สามารถคำนวณได้โดยตรงจากผลการทดลอง โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายขาเข้าและออก ขนาดของพื้นที่ผิวของเส้นใยกลวง ปริมาตรของฝั่งท่อและเซลล์ (วีรวัฒน์, 2542) คำนวณออกมาเป็นค่าฟลักซ์ได้ รายละเอียดการคำนวณอ่านได้จากภาคผนวก รูปที่ 4.9-4.12 แสดงค่าฟลักซ์เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมเป็น 300, 400, 500 และ 600 ppm ตามลำดับ



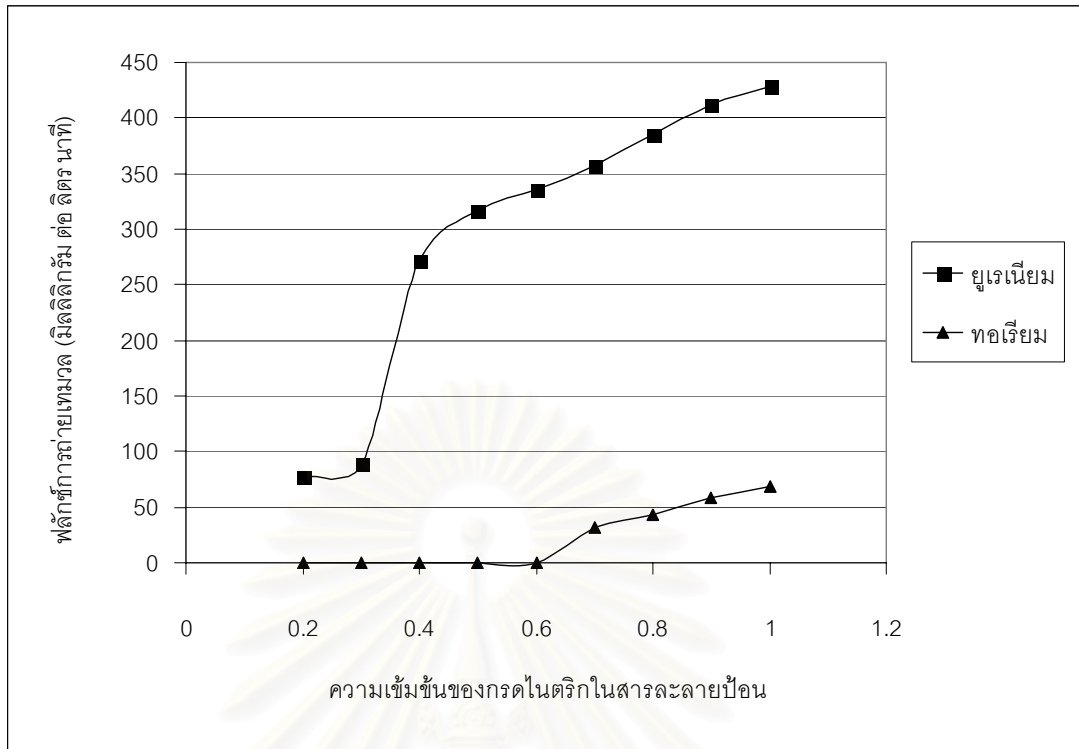
รูปที่ 4.9 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนต่อค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวลที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนเป็น 300 ppm



รูปที่ 4.10 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนต่อค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวลที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนเป็น 400 ppm



รูปที่ 4.11 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนต่อค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวลที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนเป็น 500 ppm



รูปที่ 4.12 ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อนต่อค่าผลผลิตของการถ่ายเทมวลที่ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนเป็น 600 ppm

จากรูปที่ 4.9-4.12 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของผลผลิตเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับเปอร์เซ็นต์การสกัดเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไนตริกในสารละลายป้อน ด้วยเหตุผลเช่นเดียวกันคือตามหลักการสมดุลของเลอชาเตอริเยร์ดังที่กล่าวไว้แล้ว

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ขอสรุปผลการทดลองอย่างง่าย ๆ และสั้น ๆ ในการที่จะแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียม ด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง นั่นคือ เมื่อเราต้องการจะแยกยูเรเนียมออกจากทอเรียม ด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงนั้น จะต้องมีการปัจจัยดังนี้

1. ความเข้มข้นของ TBP เป็น 5% โดยปริมาตร
2. ความเข้มข้นของกรดไนตริกเป็น 0.4-1.0 โมลต่อลิตร
3. ใช้โซเดียมไดรอกไซด์เป็นสารละลายนำกลับ
4. สมการทำนายผลการทดลอง เมื่อทำตามข้อที่ 1-3 เวลาที่ต้องการทำนายไม่เกิน 50 นาที และความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมตั้งแต่ 300 – 600 ppm คือ

$$[UO_2^{2+}]_f = \frac{-R_i[NO_3^-]_0}{2R_m} + \left([UO_2^{2+}]_{f,o} + \frac{R_i[NO_3^-]_0}{2R_m} \right) \exp\left(-\frac{A}{2VR_i} t\right)$$

จากผลการทดลองนั้น ถ้าจะคิดค่าการคัดเลือกผ่าน(selectivity) อาจถือได้ว่าเป็น 100% เนื่องจากไอออนของทอเรียมนั้นเกือบจะไม่ถูกสกัดออกมาเลย ในงานวิจัยนี้จึงสนใจแต่การถ่ายเทมวลของยูเรเนียมเท่านั้น ไอออนที่ถ่ายเทผ่านเยื่อแผ่นเหลวมีแต่ไอออนของยูเรเนียมเท่านั้น สภาวะในการแยกที่ดีที่สุดคือ ที่ความเข้มข้นของ TBP เป็น 5% โดยปริมาตรและความเข้มข้นของกรด

ไนตริกเป็น 1.0 โมลต่อลิตร โดยจะสามารถสกัดแยกธาตุยูเรเนียมออกมาได้ถึง 37 42 49 และ 50% เมื่อ ความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมในสารละลายป้อนเป็น 300 400 500 และ 600 ppm ตามลำดับ จากการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลสามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient) ของทางด้านสารละลายป้อน (k_i) และในเยื่อแผ่นเหลว (k_m) พบว่า ค่า k_i และ k_m มีค่าเป็น 5.32×10^{-2} และ 7.44×10^{-4} cm/s ตามลำดับ นั้นหมายถึงว่าขั้นตอนควบคุมการถ่ายเทมวลคือขั้นตอนการถ่ายเทไอออนเชิงซ้อนของยูเรเนียมในเยื่อแผ่นเหลว และมีการใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาหาค่าคงที่การซึมผ่าน (Permeability) โดยเมื่อความเข้มข้นของสารละลายป้อนมากขึ้นค่าคงที่การซึมผ่านจะลดลง และสุดท้ายคือมีการหาค่าพหุคูณของการถ่ายเทมวลอีกด้วยเพื่อที่จะได้มีข้อมูลของการถ่ายเทมวลอย่างครบถ้วน

ดุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้หากจะมองให้ลึกซึ้งแล้ว จะเห็นได้ว่า ผู้เขียนได้รวบรวมความรู้
 ทางด้านวิศวกรรมเคมีในหลายๆส่วนเข้าไว้ด้วยกันและนำความรู้ต่างๆเหล่านั้นมาประยุกต์ใช้จน
 ทำให้ดุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ได้ ไม่ว่าจะเป็น ในเรื่องของ ธาตุโลหะต่างๆ
 การแยกไอออนโลหะ การสกัด เยื่อแผ่นเหลว เส้นใยกลวง สารสกัด การถ่ายเทมวล กลไกการ
 สกัด การนำกลับ ธาตุยูเรเนียม ธาตุทอเรียม เครื่องมือที่ใช้ทดลองและวิเคราะห์ และการใช้
 ทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาทำนายผลการทดลอง ด้วยความหวังว่าผู้อ่านจะได้รับความรู้จากดุษฎี
 นิพนธ์ฉบับนี้อย่างมากที่สุด เหตุที่ไม่เขียนเป็นภาษาอังกฤษเนื่องจากต้องการให้ชนทุกชั้น
 การศึกษาได้อ่านและทำความเข้าใจได้เป็นอย่างดี พยายามเขียนด้วยภาษาที่เข้าใจง่าย หลีกเลี่ยง
 ศัพท์เทคนิควิชาการถ้าไม่จำเป็น ทั้งหมดนี้ผู้เขียนได้รวบรวมข้อมูล ทำการทดลองมาตลอด 3 ปี
 การศึกษาเพื่อที่จะนำความรู้ที่วิจัยออกมาได้นี้มาสู่สายตาของประชาชนด้วยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า
 ดุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้จะนำมาซึ่งอีกก้าวหนึ่งของวิศวกรรมเคมี



สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- บัญชา คำสิงห์. 2544. การสกัดยูเรเนียมและทอเรียมจากแร่โมนาไซต์โดยใช้หอสกัดแบบจานหมุนมีรู. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ประกร รามกุล. 2544. การแยกไอออนผสมของแลนทานัมและนีโอดีเมียม โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วีรวัฒน์ ปัตทวิคกคา 2541. อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายผสมกรดอะซิติกกับไซเตียมอะซิเตตต่อการสกัดแยกไอออนสังกะสีด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุภัทร สัมมาภัสสิงค์. 2549. การสกัดยูเรเนียมและทอเรียมจากแร่โมนาไซต์ โดยใช้หอสกัดแบบจานมีรูยึดติดคงที่และป้อนสารเป็นช่วงๆ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. ยูเรเนียม. กรุงเทพมหานคร. 2549.
- สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. ทอเรียม. กรุงเทพมหานคร. 2549.
- สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย. การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน Neutron Activation Analysis (NAA). กรุงเทพมหานคร. 2549

ภาษาอังกฤษ

- Aamrani, F.Z., Kumar A., Beyer L., Florido, A. and Sastre, A.M. 1999 Mechanistic study of active transport of silver(I) using sulfur containing novel carriers across a liquid membrane. Journal of Membrane Science.152 :263-275.
- Alan, G., Sun-Tak, H. 1999. Hollow fiber membrane contactors. Journal of Membrane Science. 159: 61-106.
- Chaudy Ashraf M., Shahid Amin and M. Tayyib Malik, 1996. Tri-n-octylamine-Xylene-Based Supported Liquid Membranes and Transport of Ce(IV) Ions. Separation Science and Technology. 31(9):1309.

- Chimuka, L., Cukrowska, E., Soko, L. and Naicker, K. 2003. Supported-liquid membrane extraction as a selective sample preparation technique for monitoring uranium in complex matrix samples., Journal of Separation Science. 26.
- Clifford, A. A., ZHU, S., Smart, N. G., Lin, Y., Wai, C. M., Yoshida, Z., Meguro, Y. and Iso. S. 2001. Modelling of the Extraction of Uranium with superficial carbondioxide. Journal of Nuclear Science and Technology, 38(6).
- Cotton, F.A. Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed. John Wiley & Sons, 1988
- Cussler E.L. 1997. Diffusion mass transfer in Fluid Systems Cambridge University Press, USA.
- Dahuron L., E.L. Cussler. 1988. Protein extractions with hollow fibers, AIChE. 34(1):130.
- Danesi P. R. 1984. A simplified model for the coupled transport of metal ions through hollow fiber supported liquid membranes, Journal of Membrane Science. 20:231-248.
- Francisco, J. A. and Antonio, C. 1999. Solvent Extraction with LIX973N for the selective separation of copper and nickel, J. Chem. Technol Biotechnol, 74.
- Kertész R., Schlosser Š. and Šimo M. Mass-transfer characteristics of a spiral-channel SLM module in pertraction of phenylalanine Desalination, 163(1-3):103-117
- Kulkarni, P.S. 2003. Recovery of uranium(VI) from acidic wastes using tri-*n*-octylphosphine oxide and sodium carbonate based liquid membrane, Chemical Engineering Journal. 92:209–214.
- Loiacono, O., Drioli, E. and R. Molinari. 1986. Metal ions separation and concentration with supported liquid membranes, Journal of Membrane Science. 28:123-138.
- Luccio M. Di, Smith B .D., T. Kida, T .L.M. Alves and C .P. Borges, Evaluation of flat sheet and hollow fiber supported liquid membranes for fructose pertraction from a mixture of sugars, Desalination, 148 (2002) :213-220.
- McCabe, W.L., Smith, J.C. and Harrott, P. 1993. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th Edition. McGraw-Hill, Inc.
- Pancharoen, U , Ramakul, P. and Pattaweekongka, W. 2005. 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(6):926-931

- Pancharoen, U., Ramakul, P., Pattaveekongka, W., Hronec, M. 2006. Feasibility Study on the Separation of Uranium and Thorium by a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane and Mass Transfer Modeling *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(5): 673-681
- Patthaveekongka, W., Vijitchalermping, N. and Pancharoen, U.,2003. Selective Recovery of Palladium from Used Aqua Regia by Hollow Fiber Supported with Liquid Membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(6):1092-1096.
- Patthaveekongka W., Ramakul, P., Assabumrungrat, S. 2006. Transport of Cerium, Lanthanum, Neodymium and Palladium via Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Based on Equilibrium Theory. *Journal of Chinese Institute of Chemical Engineer.*, 37(3) :1-11.
- Pathak, P .N, Veeraraghavan R., Prabhu D.R., Mahajan G.R. and Manchanda V.K. 1999 Separation Studies of uranium and thorium using di-2-ethylhexyl isobutylamide (D2EHIBA) *Separation Science and Technology.*, 34(13).
- Porter C.1990. *Handbook of Industrial Membrane Technology* New Jersey: Noyes Publications.
- Ramakul, P. and Pancharoen, U., 2003. Synergistic Extraction and Separation of Mixture of Lanthanum and Neodymium by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane, *Korean Journal of Chemical Engineering.* 20:724-730.
- Ramakul, P., Nakararueng, K. and Pancharoen, U. 2004.One-through Selective Separation of Copper, Chromium and Zinc ions by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 21(6):1212.
- Ramakul, P., Pancharoen U. and Hronec M. 2005. Selective separation of trivalent and tetravalent lanthanide from mixture by hollow fiber supported liquid membrane. *Journal of Chinese Institute of chemical Engineers.* 36(5):1-7.
- Ramakul, P., Pattaveekongka, W. and Pancharoen, U.2006. Mass transfer modeling of membrane carrier system for extraction of Ce(IV) from sulfate media using hollow fiber supported liquid membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 23(1):85-92.
- Ramakul, P., Songkun, E., Pattaveekongka, W., Hronec, M. and Pancharoen, U. 2006. Permeation study on the hollow-fiber supported liquid membrane for the

- extraction of Cobalt(II).Korean Journal of Chemical Engineering. 23(1):117-123.
- Rathore, N.S., Sonawane J.V., Kumar, A., Venugopalan, A.K., Singh, R.K. D.D. Bajpai and J.P. Shukla. 2001. Hollow fiber supported liquid membrane: a novel technique for separation and recovery of plutonium from aqueous acidic wastes Journal of Membrane Science. 189:119-128.
- Schulz, G., 1988. Separation Techniques with Supported Liquid Membrane, Desalination. 68:191-202.
- Sheng, S. F, Mastuyama H. and Teramoto M. 2004. Ce(III) recovery by supported liquid membrane using polyethylene hollow fiber prepared via thermally induced phase separation”, Separation and Purification Technology., 36:17-22.
- Stas, J., Dahdouh, A. and Shlewit, H. 2005. Extraction of Uranum (VI) From Nitric Acid and Nitrate Solutions by Tribytylphosphate/kerosene, Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. 49(1):3–18.
- Seader, J. D. and Ernest, J. H. 1984. Separation Process Principles. John Wiley and Sons, Inc.:231-248.
- Su-Hsia, L., Ruey-Shin, J. 2001 Mass-transfer in hollow-fiber modules for extraction and back-extraction of copper(II) with LIX64N carrier. Journal of Membrane Science.188:251-262.
- Tavlarides, L. L., Bae, J. H., and Lee, C. K. 1987. Solvent Extraction, Membranes and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation. Separation Science and Technology.,22(2&3):581.
- Yadvendra, K. Agrawal , Pranav Shrivastav and Shobhana K. Menon 2000. Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether”, Separation and Purification Technology. 20:177–183.
- Valenzuela, F., C. Fonseca, C. Basualto,. O. Correa , C. Tapia and J. Sapag.2005. Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method. Minerals Engineering,18(1):33-40.

ภาคผนวก ก
ศึกษาการทำงานของระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง

ภาคผนวกที่ ก.1 การแยกสารประเภทโลหะหนัก

ก.1.1 การแยกไอออนของทองแดง โครเมียม และสังกะสี

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร : The Korean Journal of Chemical Engineering ปีที่ 21
ฉบับที่ 6 หน้า 1212 ชื่อเรื่อง "One-through Selective Separation of Copper, Chromium and Zinc ions by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane", เมื่อปี 2004

ผลการทดลอง:

ตารางที่ ก-1 ผลของค่าความเป็นกรดต่อความเข้มข้นของสารละลายน้ำกลับและ
สารละลายป้อนขาออกในโมดูลเส้นใยกลวงที่ 1 และ 2

ค่าความเป็นกรดต่าง	ความเข้มข้นของสารละลายน้ำกลับในโมดูลแรก (ppm)			ความเข้มข้นของสารละลายน้ำกลับในโมดูลที่สอง(ppm)			ความเข้มข้นของสารละลายป้อนขาออก			เปอร์เซ็นต์การสกัด (%)			เปอร์เซ็นต์การสกัดป (%)		
	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn
1.0	1.5	0	0	0	11.3	0	98	84	100	2	16	0	1.5	11.3	0
1.5	3.5	0	0	0	12.8	0	95	82	100	5	18	0	3.5	12.8	0
2.0	8.1	0	0	0	16.8	0	90	78	100	10	22	0	8.1	16.8	0
2.5	11.6	0	0	0	25.3	0	86.5	69.8	100	13.5	30.2	0	11.6	25.3	0
3.0	11.2	0	0	0	23.5	0	86.3	72.9	100	13.7	27.1	0	11.2	23.5	0
3.5	12.1	0	0	0	17.5	0	85.4	79	100	14.6	21	0	12.1	17.5	0
4.0	12.2	0	0	0	15	0	85.4	83	100	14.6	17	0	12.2	15	0

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของ Aliquat336 และ LIX84-I = 1% โดยปริมาตร ความเข้มข้นของทองแดง โครเมียม และสังกะสี = 100 ppm ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อน = 100 ppm อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ตารางที่ ก-2 ผลของความเข้มข้นของ LIX84-I ในเยื่อแผ่นเหลวต่อความเข้มข้นของสารละลาย
นํากลับและสารละลายป้อนขาออกในโมดูลเส้นใยกลวงที่ 1 และ 2

ความ เข้มข้น ของ LIX84-I	ความเข้มข้นของ สารละลาย นํากลับในโมดูล แรก (ppm)			ความเข้มข้นของ สารละลาย นํากลับในโมดูล ที่สอง(ppm)			ความเข้มข้นของ สารละลายป้อน ขาออก			เปอร์เซ็นต์การ สกัด (%)			เปอร์เซ็นต์การ นํากลับ(%)		
	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn
1.0	11.2	0.0	0.0	0.0	25.1	0.0	87	69.5	100	13	30.5	0.0	11.2	25.1	0.0
1.5	12.0	0.0	0.0	0.0	21.6	0.0	85	71.4	100	15	28.6	0.0	12	21.6	0.0
2.0	17.5	0.0	0.0	0.0	23.0	0.0	79.5	72.0	100	20.5	28	0.0	17.5	23	0.0
2.5	22.0	0.0	0.0	0.0	22.5	0.0	67.2	71.3	100	32.8	28.7	0.0	22	22.5	0.0
3.0	27.0	0.0	0.0	0.0	22.6	0.0	65.8	69.9	100	34.2	30.1	0.0	27	22.6	0.0
3.5	28.3	0.0	0.0	0.0	21.3	0.0	66	70.0	100	34.0	30	0.0	28.3	21.3	0.0
4.0	27.2	0.0	0.0	0.0	20.0	0.0	65.8	69.0	100	34.2	31	0.0	27.2	20	0.0

สภาวะที่ใช้ ความเข้มข้นของ LIX84-I = 2.5% โดยปริมาตร pH ของสารละลายป้อน = 2.5 ความเข้มข้น

ของทองแดงโครเมียม และสังกะสี = 100 ppm ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อน

= 100 ppm อัตราการไหลของสารละลายป้อนและนํากลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-3 ผลของความเข้มข้นของ Aliquat336 ในเยื่อแผ่นเหลวต่อความเข้มข้นของ สารละลายน้ำกลั่นและสารละลายป้อนขาออกในโมดูลเส้นใยลงที่ 1 และ 2

ความเข้มข้นของ Aliquat	ความเข้มข้นของ สารละลาย น้ำกลั่นในโมดูล แรก (ppm)			ความเข้มข้นของ สารละลาย น้ำกลั่นในโมดูล ที่สอง(ppm)			ความเข้มข้นของ สารละลายป้อนขาออก			เปอร์เซ็นต์การ สกัด (%)			เปอร์เซ็นต์การ สตรีป (%)		
	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn
1.0	25.0	0.0	0.0	0.0	23.5	0.0	66.4	76.5	100	33.6	30.0	0.0	25.0	23.5	0.0
1.5	26.1	0.0	0.0	0.0	31.2	0.0	66.6	68.8	100	33.4	36.3	0.0	26.1	31.2	0.0
2.0	23.2	0.0	0.0	0.0	42.0	0.0	66.4	58.0	100	33.6	50.0	0.0	23.2	42.0	0.0
2.5	24.4	0.0	0.0	0.0	51.3	0.0	67.7	48.7	100	32.3	66.6	0.0	24.4	51.3	0.0
3.0	24.1	0.0	0.0	0.0	61.2	0.0	67.0	38.8	100	33.0	80.3	0.0	24.1	61.2	0.0
3.5	25.0	0.0	0.0	0.0	66.7	0.0	66.9	33.3	100	33.1	87.5	0.0	25.0	66.7	0.0
4.0	24.5	0.0	0.0	0.0	70.4	0.0	66.3	29.6	100	33.7	91.0	0.0	24.5	70.4	0.0
4.5	24.8	0.0	0.0	0.0	72.3	0.0	66.0	27.7	100	34.0	90.0	0.0	24.8	72.3	0.0
5.0	24.6	0.0	0.0	0.0	71.1	0.0	65.8	28.9	100	34.2	91.5	0.0	24.6	71.1	0.0

สภาวะที่ใช้ ความเข้มข้นของ LIX84-I = 1% โดยปริมาตร pH ของสารละลายป้อน = 2.5 ความเข้มข้น

ของทองแดงโครเมียม และสังกะสี = 100 ppm ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อน

= 100 ppm อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลั่น = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

One-through Selective Separation of Copper, Chromium and Zinc Ions by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

Ramakul Prakorn, Nakararueng Kwanta and Pancharoen Ura¹

Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Payatai Road Bangkok, Thailand 10330

(Received 7 June 2004 • accepted 30 August 2004)

Abstract—The separation of a mixture of Cu(II), Cr(VI) and Zn(II) simultaneously from a sulfate media using two consecutive hollow fiber microporous liquid membrane extraction systems has been studied. The experiments were made in the one-through mode. LIX84-I and Aliquat336 were used as carrier extractants for copper and chromium in the first and second hollow fiber modules, respectively. Pure copper and pure chromium ions are extracted and stripped from first and second hollow fiber modules, respectively, but zinc ions cannot be extracted by both extractants due to pH conditions used in this study and remain in the raffinate. Results indicate that the percentage of extraction is highly dependent on pH of the feed solution and the pH value is 2.5 for the maximum extraction. The percentage of extraction of copper and chromium ions is enhanced when the concentration of LIX84-I and Aliquat336 is increased of which both maximum value is 0.5 M, and these results also occur in stripping phase. The influence of sulfuric acid and sodium hydroxide concentration in strip solution of each column was examined, and it was found that the percentage of extraction and stripping is further increased due to the difference of driving force. The maximum percentage of extraction for copper is 33% and 92% for chromium. The experimental results indicated the feasibility of separation and recovery of these metals from the dilute solution by using membrane technology.

Key words: Extraction, Liquid Membrane, Hollow Fiber, Copper, Chromium, Zinc

INTRODUCTION

The presence of copper, chromium and zinc ions in the environment is a major concern due to their toxicity to many life forms. These heavy metals are widely used in various applications. Chromium has numerous industrial applications including their use in stainless steels, nonferrous alloy, metal plating, refractory material and electroplate coating chromate preservative. Copper is currently used in kitchen utensils, as thermal and electric conductors, and in sanitation. Copper solution is used in various chemical processes, and zinc and its compounds are used in production of alloys (brass, bronze) as anticorrosion coatings (galvanization) of steel and iron products, in electrical apparatus, especially dry cell batteries, in the rubber and textile industry, glass ceramic manufacture, and chemical manufacture [Seiler, 1994]. The major components of effluent/wastes of some metallurgical/plating industries are zinc and copper. Concentrates of the zinc industry are obtained during the hydrometallurgical zinc-winning process, and the waste contains Cu (28.6%) and Zn (22.4%). Similarly, the plating industry waste contains zinc, copper and some chromium [Sarangi, 2004].

For this reason, the selective extraction and separation of these metals from their mixed solution is of great interest in hydrometallurgical processes due to the possibility of recovering the metal values, as well as addressing the environmental pollution problems. This separation or removal of copper, zinc and chromium can be achieved by liquid membranes systems that have been widely applied to the extraction and recovery of metal ions from solutions. The simultaneous extraction and stripping operation is very attrac-

tive because metal ions can move from low to high concentration solutions. The membranes contain an extractant or a carrier which possesses the potential for selective permeation by using the facilitated transport mechanism [Gherrou and Hacene, 2002]. This technique has been widely applied to the extraction and recovery of metal ions. One promising technique of liquid membrane is the use of micro porous hollow fiber modules as liquid-liquid phase contactors. The basic principle of hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) is the immobilization of organic extractant into the pores of a hydrophobic membrane [Loiacono et al., 1986; Sheng et al., 2004].

The potential advantages of HFSLMs over traditional separation techniques are: lower capital and operating costs, low energy and low extractant consumption factors and high fluxes compared to solid membranes [Loiacono et al., 1986; Sheng et al., 2004]. Due to these advantages, SLMs may be very useful for the recovery of metals from solutions.

The processes of most of researches that deal with the separation of copper, zinc or chromium or other mixed ions cannot purely separate from their mixed solution: 100% selectivity cannot be obtained [Sarangi and Das, 2004; Kyuchoukov, 2000; Qwusu, 1998].

In this paper, we focused on the separation of three component ions—copper, zinc and chromium—from mixture by using one-through flow. Two modules of hollow fiber supported liquid membrane were connected in series. Because of high selectivity of extractant, pure copper and pure chromium ions were separated from the first and second module, respectively. 100% selectivity could be achieved.

LIX84-I was used for extracting copper (Cu^{2+}) from mixture of three component ions because LIX84-I is a strong copper extractant [Fernado and Haris, 2000]. Aliquat336 was used for extracting chromium (HCrO_4^-) because quaternary ammonium salt is known

¹To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ura.p@chula.ac.th

to be an efficient extractant of many solutes, such as anionic species [Berta et al., 2004]. Copper and chromium are extracted selectively and simultaneously, and zinc was in the residue.

THEORY

A liquid membrane extractant, carrier was immobilized in the pores of a hydrophobic microporous supporter which binds one of the components very selectively from the feed solution. The SLM separated the aqueous feed solution and the strip solution. The species are accumulated in the strip at a concentration generally greater than that in the feed solution. The permeation of the species is due to a chemical potential gradient (the driving force of the process) existing between two opposite sides of the SLM [Schulz, 1988; Ramakul and Pancharoen, 2003].

The transport of metal ions by extractant, the facilitated transport [Alguacil, 2002], is described as follows [Porter, 1990]:

The metal ions are complexed by extractant at the interface feed-phase/membrane and the complex formed diffuses through the membrane phase to the interface membrane/strip-phase where the decomplexation of the metal ions occurs. In the case that the carrier is being an acidic extractant (HA), the simple extraction reaction is shown as follows [Porter, 1990; Ramakul and Pancharoen, 2003]:



The driving force is achieved by the hydronium ion (pH) gradient. The hydronium ion is counter-transported with metal ion. This case, called counter-transport, is presented in Fig. 1. The forward reaction occurs at the feed-membrane interphase and the backward reaction occurs at membrane/strip interphase.

The other case occurs when the metal carrier is a basic or neutral extractant. This process, shown in Fig. 2, called co-transport, is driven by the concentration gradient of the OH^- . The hydroxide ion is counter-transported with metal ion. As a result, hydrogen and metal ions are transported in the same direction, co-transport, and metal ions must be in anion complex form [Porter, 1990]. The chemistry of extraction is shown in Eq. (2). X is denoted as Cl^- for the first cycle of extraction of extractant and denoted as OH^- for the next cycle [Nakararueng, 2004].

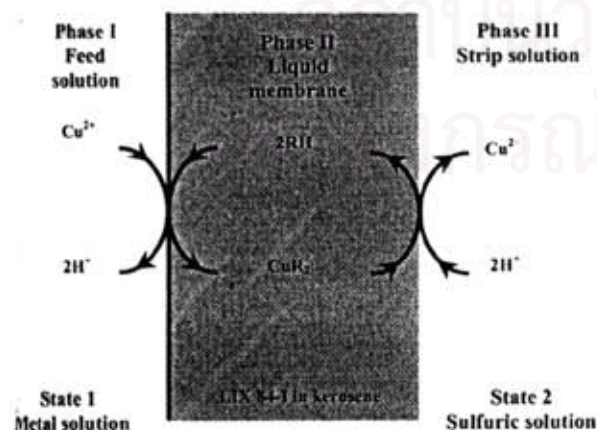


Fig. 1. Counter-transport scheme for acidic extractant.

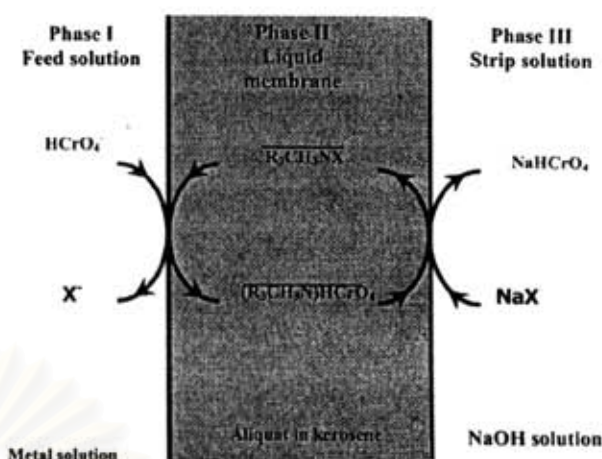


Fig. 2. Co-transport scheme for basic extractant.

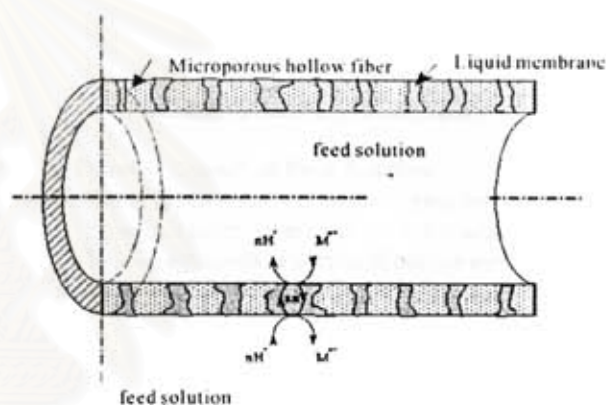


Fig. 3. Flow pattern in hollow fiber supported liquid membrane.



The extraction and stripping steps in Fig. 1 and Fig. 2 occurred in hollow fiber modules as shown in Fig. 3. The hollow fiber module consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane was trapped in hydrophobic micropore due to capillary force [Schulz, 1988] and separated feed and strip solution. Feed solution and strip solution flow countercurrently and liquid membrane was between them [Ramakul and Pancharoen, 2003].

In this work, two kinds of metal ions, copper, zinc and chromium were mixed together in feed solution. Copper and zinc are in cation (Cu^{2+} and Zn^{2+}) but chromium is in an anion complex form (HCrO_4^-). Copper ions can be extracted by an acidic extractant, LIX84-I from first hollow fiber module while HCrO_4^- can be extracted by a basic extractant, Aliquat336, from the second one.

In this experiment, the percentage of extraction was determined as follows:

$$\% \text{extraction} = \frac{C_{i, \text{feed}} - C_{i, \text{strip}}}{C_{i, \text{feed}}} \times 100 \quad (3)$$

and the percentage of recovery:

$$\% \text{stripping} = \frac{C_{i,rf}}{C_{i,ff}} \times 100 \quad (4)$$

The selectivity is defined as follow:

$$S_i = \frac{C_{i,rf}}{\sum_{i=1}^n C_{i,rf}} \quad (5)$$

where $C_{i,ff}$, $C_{i,rf}$, $C_{i,of}$ are the concentration of feed, raffinate, outlet strip of component i , respectively.

EXPERIMENTAL

1. Chemicals

For a feed solution, $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and K_2CrO_4 were supplied by Merck, LIX84-I from Henkel Thai Ltd. and Methyltriethylammonium Chloride (Aliquat336) from Merck were used as liquid membrane. H_2SO_4 and NaOH were used as strip solution. All chemicals were A.R. grade.

2. Apparatus

Two of the Liqui-Cel® Extra-Flow modules offered by CELGARD LLC (Charlotte, NC; formerly Hoechst Celanese), were used as a support material. This module uses Celgard® microporous polyethylene fibers that are woven into fabric and wrapped around a central tube feeder that supplies the shellside fluid. Woven fabric allows more uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained with individual fibers. The properties of the hollow fiber module are shown in Table 1. The fiber is potted into a solvent-resistant polyethylene tubesheet and shell casing in polypropylene.

The Liqui-Cel® Laboratory Liquid/Liquid Extraction System was

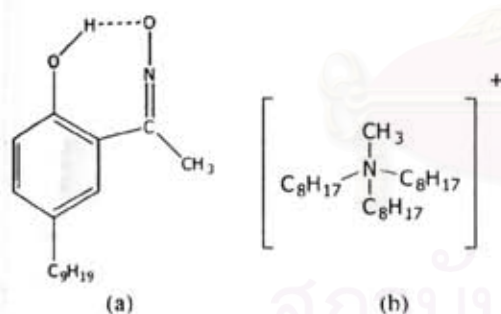


Fig. 4. Chemical structure of the extractant. (a) LIX84-I, (b) Aliquat336.

Table 1. Properties of hollow fiber module [Ramakul, 2002]

Properties	Description
Materials	Polypropylene
Inside diameter of hollow fiber	240 μm
Outside diameter of hollow fiber	300 μm
Size of pore	0.05 μm
Porosity	30 %
Maximum pressure drop	4.2 kg/cm^2 (60 psi)
Contact area	139 m^2
Dimension of module	(2.5 \times 8 inch)

used. It is composed of three gear pumps, three variable speed controllers, three rotameters and three pressure gauges.

• pH was measured by pH-meter HI8418A.

• The concentrations of three metal ions were measured by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP).

3. Procedure

The feed solution was made by dissolution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_4 and ZnSO_4 , and pH was adjusted by H_2SO_4 . The liquid membrane phase was prepared by dissolution of LIX84-I for the first hollow fiber module and Aliquat336 for the second hollow fiber module. Both extractants were dissolved in kerosene. The strip solution was H_2SO_4 and NaOH for the first and second hollow fiber modules, respectively. The organic solution which contained LIX84-I and Aliquat336 was circulated in the tube and shell side of the first and second hollow fiber modules, respectively, for 20 minutes. Then, the experiment was started by flowing the feed solution into the tube side of both hollow fiber modules. Simultaneously, the strip solution was pumped into the shell side of hollow fiber module counter-currently and once-through-mode operation was used. The flow diagram is shown in Fig. 5 [Nakaranueng, 2004].

RESULTS AND DISCUSSION

1. The Effect of the pH of Feed Solution

The effect of pH on concentration of stripping solution from the first and the second hollow fiber module and the raffinate is shown in Table 2. Good agreement of a material balance can be obtained. The selectivity was calculated by using Eq. (5) and 100% selectivity of copper and chromium can be achieved.

The percentage of extraction and stripping was calculated by using Eqs. (3) and (4), respectively, as shown in Table 2. The dependence

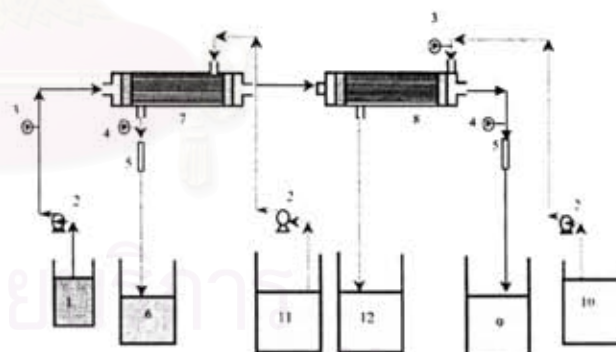


Fig. 5. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode operation in hollow fiber supported liquid membrane.

1. Feed reservoir to first hollow fiber module
2. Gear pump
3. Inlet pressure gauges
4. Outlet pressure gauges
5. Flow meters
6. Strip outlet reservoir for copper extraction
7. First hollow fiber module
8. Second hollow fiber module
9. Raffinate reservoir
10. Inlet strip reservoir for chromium extraction
11. Inlet strip reservoir for copper extraction
12. Strip outlet reservoir for chromium extraction

Table 2. Effect of pH on concentration of stripping solution from first, second column and raffinate while using 1% (v/v) Aliquat336, 100 ppm Cu^{2+} , HCrO_4^- and Zn^{2+} , 0.1 M H_2SO_4 and 0.5 M NaOH for Strip solution in the first and second hollow fiber modules, respectively

pH	Concentration of stripping solution from <i>first</i> column (ppm)			Concentration of stripping solution from <i>second</i> column (ppm)			Concentration of raffinate (ppm)			Percentage of extraction (%)			Percentage of stripping (%)		
	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn
1.0	1.5	0	0	0	11.3	0	98	84	100	2	16	0	1.5	11.3	0
1.5	3.5	0	0	0	12.8	0	95	82	100	5	18	0	3.5	12.8	0
2.0	8.1	0	0	0	16.8	0	90	78	100	10	22	0	8.1	16.8	0
2.5	11.6	0	0	0	25.3	0	86.5	69.8	100	13.5	30.2	0	11.6	25.3	0
3.0	11.2	0	0	0	23.5	0	86.3	72.9	100	13.7	27.1	0	11.2	23.5	0
3.5	12.1	0	0	0	17.5	0	85.4	79	100	14.6	21	0	12.1	17.5	0
4.0	12.2	0	0	0	15	0	85.4	83	100	14.6	17	0	12.2	15	0

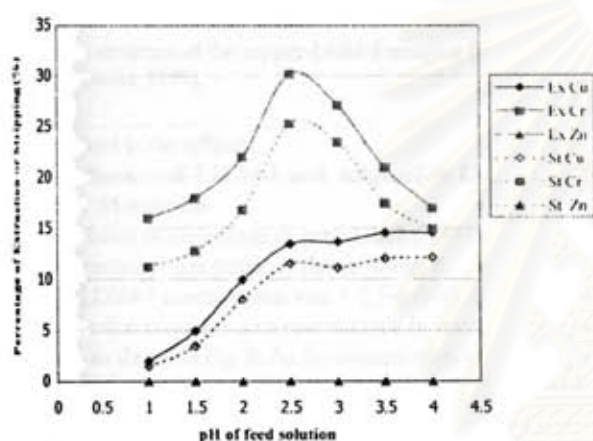


Fig. 6. Plot of percentage of extraction and stripping against pH of feed solution for the membrane using mixture of 1% LIX84-I and 1% Aliquat336 and using 100 ppm Cu^{2+} , HCrO_4^- and Zn^{2+} in feed solution and 0.1 M H_2SO_4 , 0.5 M NaOH for strip solution in first and second hollow fiber module, respectively.

of the percentage of extraction and stripping of copper and chromium ions on the pH value of feed solution is shown in Fig. 6.

In the first hollow fiber module, the extractant that carries copper ions from the feed solution through the liquid membrane is acidic extractant (LIX84-I) in which the concentration gradient of hydrogen ion is the driving force, and countercurrent transport occurs. It is evident that the percentage of extraction increases with increasing pH value in the range of 1.0 to 2.5. When pH value is higher than 2.5, the percentage of extraction is constant and all of these results also occur in the stripping phase as shown Fig. 6.

Selectivity of Cu and Cr was calculated by using Eq. (5). The concentration of stripping solution from first and second hollow fiber column is pure Cu and Cr, respectively, as shown in Table 2. The 100% of selectivity can be obtained in both Cu and Cr.

The extracted reaction of copper ions by LIX84-I in the first hollow fiber module can be expressed as in Eq. (1). From Le Chatelier's principle, when hydronium ion concentration decreased (pH increase), the metal ions were extracted more and converted to the product. As LIX84-I is an acidic extractant, it can react with metal

ions in an acid solution only. Therefore, the percentage of extraction reaches a constant when the pH is higher than 2.5.

In the second hollow fiber module, the chromium ions are carried by Aliquat336 from the raffinate solution of the first hollow fiber module through the liquid membrane. Aliquat336 is a basic extractant in which the concentration gradient of hydroxide ion is the driving force and counter-current (or co-current with the hydronium ions) transport occurs. The dependence of the percentage of extraction of ions on the pH value of feed solution is shown in Fig. 6. It is found that the percentage of extraction increases with decreasing pH value in the range of 4.0 back to 2.5. At pH value of 2.5, the percentage of extraction is maximum. When the pH value is lower than 2.5, the percentage of extraction abruptly decreases and these results also occur in the stripping phase.

The extracted reaction of chromium ions in the second hollow fiber module by Aliquat336 can be expressed as in Eq. (2). From Le Chatelier's principle, when the concentration of hydroxide ions was decreased (pH decrease) the chromium ions were extracted more and converted to the product. As Aliquat336 is a basic extractant, it can react with metal ions in a basic or low acidity solution only [Thornton, 1992]. Therefore, the percentage of extraction decreases when the pH is lower than 2.5. From the result of the experiment, the pH for the maximum percentage of extraction of copper and chromium from their mixed solution was 2.5 and the pH of the following experiments was fixed at 2.5.

It should be noted that a high pH value in the aqueous phase may cause the metal ions to precipitate and these would hinder the extraction [Campderrós et al., 1998]. In the first column, copper was extracted by LIX84-I only because LIX84-I is a strong copper extractant which acts by cation exchange in a chelate-type complex formation. Cu(II) is able to form a chelate complex with the oximic extractant and release a hydrogen ion into the aqueous solution from which the metal was extracted. Under the pH conditions used in these experiments, Zn(II) cannot be extracted [Fernado and Haris, 2000]. Hydroxyoximes, the active components of LIX84-I, contain two chemically active groups: a phenolic group of low acidity and oximino group containing nitrogen with a free electron pair. As a result, a stable complex with the structure as shown in Fig. 7 is formed, especially with Cu(II) ions [Francisco and Antonio, 1999]. In the second column, zinc also cannot be extracted by Aliquat336 because Aliquat336 only reacts with anion metal complex. Consequently, zinc

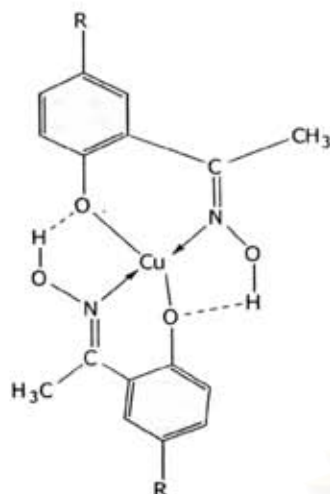


Fig. 7. The structure of the copper-Lix84-I complex [Francisco and Antonio, 1999].

ions remained in the raffinate.

2. The Influence of LIX84-I and Aliquat336 Concentration in Liquid Membrane

The variation of percentage of extraction LIX84-I concentration vs. the extractant concentration is shown in Fig. 8.

When LIX84-I concentration was 1-2.5% (v/v), the percentage of the extraction of copper ions rose abruptly by increasing its concentration, as shown in Fig. 8. As the concentration of LIX84-I was 2.5% (v/v), the percentage of extraction and stripping was maximum. For the extraction of chromium ions in the second column, the percentage of extraction rose gradually when the Aliquat336 concentration increased and LIX84-I concentration was fixed at 2.5% (v/v), as shown in Fig. 9. When the concentration of Aliquat336 was 4% (v/v), the percentage of extraction was maximum. However, with the concentration of LIX84-I and Aliquat336 exceeding 2.5% (v/v) and 4% (v/v), respectively, both percentages of extraction were constant due to the viscosity of membrane being increased according to the molecular kinetic interpretation of Nernst. The diffusion coefficient (D) can be defined as [Schulz, 1988].

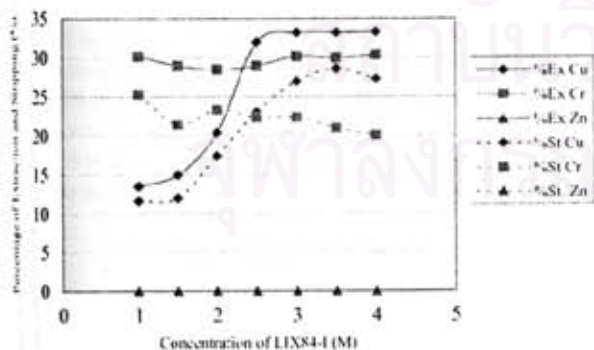


Fig. 8. Plot of percentage of extraction and recovery against LIX84-I concentration while using 1% (v/v) Aliquat336 for the membrane, 100 ppm Cu^{2+} , HCrO_4^- and Zn^{2+} in feed solution and 0.1 M H_2SO_4 , 0.5 M NaOH for Strip solution in the first and second hollow fiber modules, respectively.

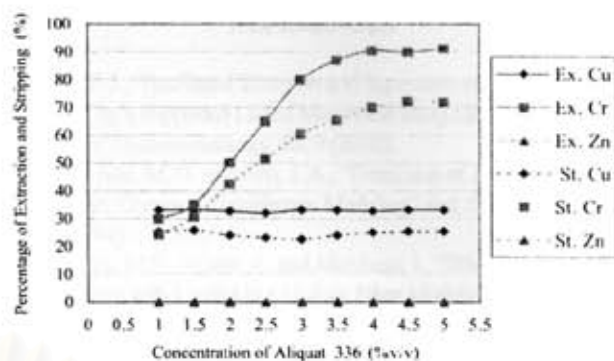


Fig. 9. Plot of percentage of extraction and recovery against Aliquat336 concentration while using 2.5% (v/v) LIX84-I for the membrane, 100 ppm Cu^{2+} , HCrO_4^- and Zn^{2+} in feed solution and 0.1 M H_2SO_4 , 0.5 M NaOH for strip solution in the first and second hollow fiber modules, respectively.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad (6)$$

where η is the viscosity of the liquid membrane r , and T the radius of the diffusion component and process temperature, respectively. Hence, all the following LIX84-I and Aliquat336 concentrations will be fixed at 2.5% (v/v) and 4% (v/v), respectively.

3. The Influence of Sulfuric Acid and Sodium Hydroxide Concentration in Strip Solution

The effect of H_2SO_4 and NaOH concentration in the first and second hollow fiber modules on the stripping was shown in Fig. 10 and Fig. 11, respectively.

The stripping of copper ions by LIX84-I in first hollow fiber module and chromium ions by Aliquat336 in the second hollow fiber module can be expressed as in the backward reaction of Eq. (1) and (2), respectively. From the principle of Le Chatelier, when hydronium ion concentration increases, the concentration difference of hydronium ion between feed and strip solution increases. Therefore,

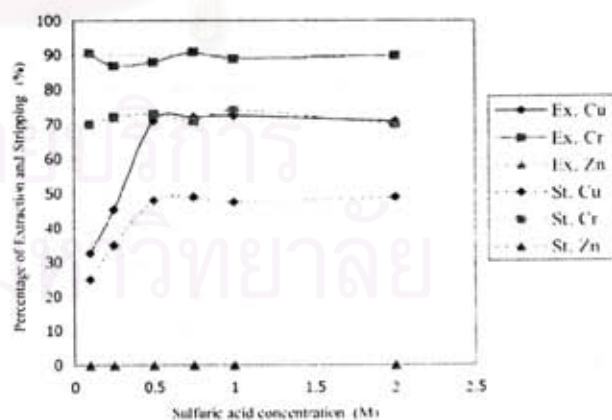


Fig. 10. Plot of percentage of extraction and recovery against sulfuric acid concentration in first hollow fiber module while using 2.5% (v/v) LIX84-I for the membrane, 100 ppm Cu^{2+} , HCrO_4^- and Zn^{2+} in feed solution and 0.1 M H_2SO_4 , 0.5 M NaOH for strip solution in the first and second hollow fiber modules, respectively.

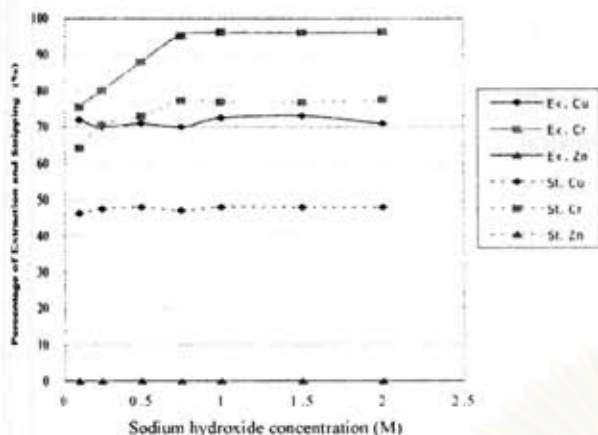


Fig. 11. Plot of percentage of extraction and recovery against sodium hydroxide concentration in second hollow fiber module while using 2.5% (v/v) LIX84-I for the membrane, 100 ppm Cu^{2+} , HCrO_4^- and Zn^{2+} in feed solution and 0.1 M H_2SO_4 , 0.5 M NaOH for strip solution in first and second hollow fiber module, respectively.

more copper ions were extracted into liquid membrane and stripped into the strip solution. Similarly, when the hydroxide ion concentration increased, more chromium ions were extracted and stripped more into its strip solution. However, when the H_2SO_4 and NaOH concentrations were higher than 0.5 M, the percentage of stripping was constant due to the limitation of mass transfer area of hollow fiber [Nakararueng, 2004; Pattaweekongka, 2002].

Material balances were not shown for all experiments. However, good material balance agreement can be obtained.

CONCLUSIONS

The hollow fiber supported liquid membrane can be used to extract the copper, chromium ions by one-through flow. Copper ions can be purely extracted by LIX84-I and chromium ions can be purely extracted by Aliquat336, but zinc ions cannot be extracted by any extractants under the experimental conditions investigated in this study.

The percentage of extraction and stripping is highly dependent on pH of feed solution, which has a maximum value of 2.5. The appropriate concentration of LIX84-I and Aliquat336 was 2.5% (v/v) and 4% (v/v), respectively. When sulfuric acid and sodium hydroxide concentration in the strip solution were increased, the copper and chromium ions, respectively, were extracted and stripped more into its strip solution.

NOMENCLATURE

- $C_{i,feed}$: concentration of feed of component i [ppm]
 $C_{i,ref}$: concentration of raffinate of component i [ppm]
 $C_{i,strip}$: concentration of outlet strip of component i [ppm]
 HR : acidic extractant
 S_i : selectivity [%]
 X^- : chloride ion or hydroxide ion

REFERENCES

- Alguacil, F. J., "Facilitated Transport and Separation of Manganese and Cobalt by a Supported Liquid Membrane using DP-8R as a Mobile Carrier," *Hydrometallurgy*, **65**, 9 (2002).
- Berta, G., Ane, M. U. and Ana, I. A., "Extraction of Anions with Aliquat336: Chemical Equilibrium Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994).
- Campderrós, M.E., Acosta, A. and Marchese, J., "Selective Separation of Copper with Lix864 in a Hollow Fiber Module," *Talanta*, **47**, 19 (1998).
- Fernado, V. and Haris, A., "Separation of Cu(II) and Mo(VI) from Mine Waters Using Two Microporous Membrane Extraction System," *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 9 (2000).
- Francisco, J. A. and Antonio, C., "Solvent Extraction with LIX973N for the Selective Separation of Copper and Nickel," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74** (1999).
- Gherrou, A. and Kerdjoudi, H., "Removal of Gold as $\text{Au}(\text{Tu})_2^-$ Complex with a Supported Liquid Membrane Containing Macrocyclic Polyethers Ligands as Carriers," *Desalination*, **144**, 231 (2002).
- Kyuchoukov, G., Zhirkova, S., Borowiak-Resterna, A. and Szymanowski, J., "Separation of Copper(II) and Zinc(II) from Chloride Solutions with Alkyl-8-Hydroxyquinoline in Various Stage of Extraction Stripping Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000).
- Loiacono, O., Drioli, E. and Molinari, R., "Metal Ions Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes," *J. of Memb. Sci.*, **28** (1986).
- Nakararueng, K., "Extraction and Recovery of Copper, Chromium and Zinc Ions From Mixture Solution of Ion by Using Continuous Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Technique," Master Thesis, Chulalongkorn University at Bangkok Thailand (2004).
- Pattaweekongka, W., Vijitchalermping, N. and Pancharoen, U., "Selective Recovery of Palladium from Used Aqua Regia by Hollow Fiber Supported with Liquid Membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 6 (2003).
- 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 J. Chem. Eng.*, **20**, 4 (2004).
- Ramakul, P., "Separation of Mixture of Lanthanum and Neodymium by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane," Master Thesis, Chulalongkorn University at Bangkok Thailand (2002).
- Sarangi, K. and Das, R. P., "Separation of Copper and Zinc by Supported Liquid Membrane using TOPS-99 as Mobile Carrier," *Hydrometallurgy*, **71** (2004).
- Schulz, G., "Separation Techniques with Supported Liquid Membrane," *Desalination*, **68**, 191 (1988).
- Seiler, G. H., Asrid Sigel and Helmut Dekker, Inc. *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry* (1994).
- Sheng, S., Mastuyama, H. and Teramoto, M., "Ce(III) Recovery by Supported Liquid Membrane using Polyethylene Hollow Fiber Prepared via Thermally Induced Phase Separation," *Sep. and Purifi. Tech.*, **36**, 17 (2004).
- Thornton, D., "Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction," 2, Clarendon Press (1992).

ก.1.2 การศึกษาการแยกไอออนของโคบอลต์

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร : The Korean Journal of Chemical Engineering ปีที่ 23
ฉบับที่ 1 หน้า 117-123 ชื่อเรื่อง "Permeation study on the
hollow-fiber supported liquid membrane for the
extraction of Cobalt(II)", เมื่อปี 2006

ข้อมูลผลที่ศึกษาอัตราการไหลของสารละลายป้อนต่อการสกัดและการนำกลับ

Feed Flow rate (ml / min)	[Co ²⁺]			
	ป้อนเข้า	ป้อนออก	สตรีปเข้า	สตรีปออก
100	1003	488	0	510
200	1003	628	1	371
300	1003	710	1	288
400	1003	760	0	235
500	1003	798	0	200

สภาวะที่ใช้ : เข้มข้นของ D2EHPA = 1% โดยปริมาตร pH ของสารละลายป้อน = 1 ความเข้มข้น
ของโคบอลต์ = 100 ppm อัตราการไหลของสารละลายนำกลับ = 100 ลูกบาศก์
เซนติเมตรต่อนาที

ข้อมูลผลที่ศึกษาอัตราการไหลของสารละลายนำกลับต่อการสกัดและการนำกลับ

Feed Flow rate (ml / min)	[Co ²⁺]			
	ป้อนเข้า	ป้อนออก	สตรีปเข้า	สตรีปออก
100	1003	485	1	515
200	1003	610	1	390
300	1003	740	1	260
400	1003	801	1	190
500	1003	862	1	135

สภาวะที่ใช้ : เข้มข้นของ D2EHPA = 1% โดยปริมาตร pH ของสารละลายป้อน = 5 ความเข้มข้น
ของโคบอลต์ = 100 ppm อัตราการไหลของสารละลายนำกลับ = 100 ลูกบาศก์
เซนติเมตรต่อนาที

ข้อมูลผลที่ศึกษาความเข้มข้นของสารสกัด D2EHPA การสกัดและการนำกลับที่อัตราการใช้ของสารละลายป้อนเท่ากับ 100 ลิตรต่อนาที

[D2EHPA] %(v/v)	[Co ²⁺]			
	ป้อนเข้า	ป้อนออก	สตรีปเข้า	สตรีปออก
0.1	1002	882	0	115
0.5	1002	697	0	300
1.0	1002	538	0	460
5.0	1002	499	1	490
10.0	1002	495	2	495
20.0	1002	490	2	507

สภาวะที่ใช้ : pH ของสารละลายป้อน = 5 ความเข้มข้นของโคบอลต์ = 100 ppm อัตราการใช้ของสารละลายนำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ข้อมูลผลที่ศึกษาความเข้มข้นของสารสกัด D2EHPA การสกัดและการนำกลับที่อัตราการใช้ของสารละลายป้อนเท่ากับ 300 ลิตรต่อนาที

[D2EHPA] %(v/v)	[Co ²⁺]			
	ป้อนเข้า	ป้อนออก	สตรีปเข้า	สตรีปออก
0.1	1002	950	1	55
0.5	1002	870	2	128
1.0	1002	820	0	180
5.0	1002	741	0	260
10.0	1002	733	0	262
20.0	1002	729	1	260

สภาวะที่ใช้ : pH ของสารละลายป้อน = 5 ความเข้มข้นของโคบอลต์ = 100 ppm อัตราการใช้ของสารละลายนำกลับ = 300 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข้อมูลผลที่ศึกษาความเข้มข้นของสารสกัด D2EHPA การสกัดและการนำกลับที่อัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับ 500 ลิตรต่ออนาที

[D2EHPA] %(v/v)	[Co ²⁺]			
	ป้อนเข้า	ป้อนออก	สตริปเข้า	สตริปออก
0.1	1002	967	2	30
0.5	1002	890	2	102
1.0	1002	871	2	124
5.0	1002	812	2	175
10.0	1002	808	2	180
20.0	1002	805	1	185

สภาวะที่ใช้ : pH ของสารละลายป้อน = 5 ความเข้มข้นของโคบอลต์ = 100 ppm อัตราการไหลของสารละลายนำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Permeation study on the hollow-fiber supported liquid membrane for the extraction of Cobalt(II)

Ramakul Prakorn, Songkun Eakkapit, Pattaweekongka Weerawat*, Hronec Milan** and Pancharoen Ura†

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology of Silpakorn University, Sanam Chandra Campus, Nakhonphthom, Thailand

**Department of Organic Technology, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic

(Received 3 June 2005 • accepted 20 September 2005)

Abstract—The transport of Co(II) through hollow-fiber-supported liquid membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) diluted in kerosene was examined. The mass transfer rate, expressed as permeability, P , focused on diffusion through the aqueous layer in the feed solution, the organic layer and the aqueous layer in the stripping solution. Experiments were performed as a function of aqueous feed solution velocity (100-500 ml/min), carrier concentration (0.1-20% v/v), aqueous stripping solution velocity (100-1,000 ml/min) and feed concentration (100-1,000 ppm) with 0.1 M HCl in the product phase. pH of the feed solution was 5.0. The measured permeabilities were compared to generally accepted mass transfer correlations. The validity of the prediction was evaluated with the experimental data, and the data were found to tie in well with the theoretical values. The model is the reported describing that the rate limiting step in the transport of the ion was the diffusion through both aqueous films, feed and stripping, whereas the organic resistance of the membrane was negligible. From this study, the model has good potential for the prediction of permeability of Co(II).

Key words: Cobalt, Hollow Fiber, Liquid Membrane, Modeling, Permeation

INTRODUCTION

The presence of metal ions in the environment is a major concern due to their toxicity to many life forms. For this reason, the separation of metal ions from solution is of great interest in hydro-metallurgical processes for recovering the metal values, as well as abating the environmental pollution problems. This separation can be achieved by liquid membrane systems that have been widely applied to the extraction and recovery of metal ions from solutions [Rathore, 2002; Campderros and Marchese, 2000]. A simultaneous extraction and stripping operation is very attractive because metal ions can move from low to high concentration solutions. The membranes contain an extractant or a carrier which possesses the potential for selective permeation by using the facilitated transport mechanism [Gherrou and Kerdjoudi, 2002; Porter, 1990]. This technique has been widely applied to the extraction and recovery of metal ions. One promising technique of liquid membrane is the use of microporous hollow fiber modules as liquid-liquid phase contactors. The basic principle of hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) is the immobilization of organic extractant into the pores of a hydrophobic membrane [Ramakul and Pancharoen, 2003; Sheng et al., 2004].

The potential advantages of HFSLMs over traditional separation techniques include lower capital and operating costs, low energy and low extractant consumption factors and high fluxes compared to solid membranes [Loiacono et al., 1986; Sheng et al., 2004]. Due

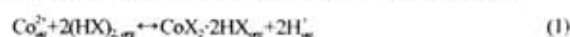
to these advantages, SLMs may be very useful for the recovery of metals from solutions.

In this study, we focused on the modeling of hollow fiber supported liquid membrane to recover cobalt ions. Knowledge of the rate determining step is of importance for designing or modeling the mass transfer process at large scale. The permeability of the ion was evaluated as a function of flow rate of both the feed and the stripping solution, as well as the extractant concentration. Mass transfer models have been used to describe the cobalt permeability through the supported liquid membrane.

THEORY

1. Liquid Membrane

The system consists of two aqueous phases, the feed solution (in the inner side of the fiber) and the stripping solution (on the outer side of the fiber). Both aqueous solutions are separated by the supported liquid membrane formed by the extractant denoted as (HX), and the organic diluent solution confined within the fiber pore via capillary action. This forms two aqueous-organic interfaces with well defined transfer areas. This system is represented in Fig. 1 and is referred to counter coupled transportation because the metal ion and the proton are transported simultaneously in opposite directions [Ramakul et al., 2004]. The reaction between the metal and the organic extractant is an ion-exchange reaction which can be described by an equation like the following [Drioli et al., 1989].



The extraction and stripping processes schematically illustrated in

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ura.p@chula.ac.th

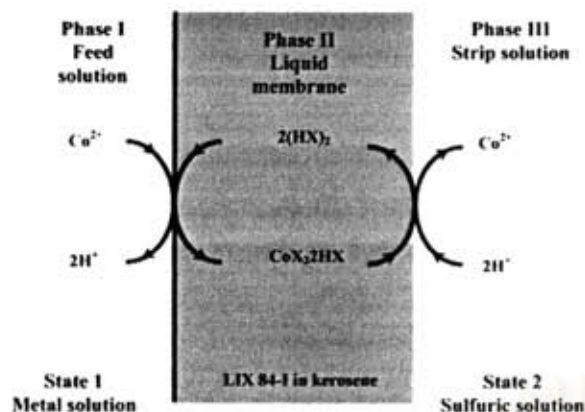


Fig. 1. Schematic representation of cobalt coupled transport with D2EHPA (HX).

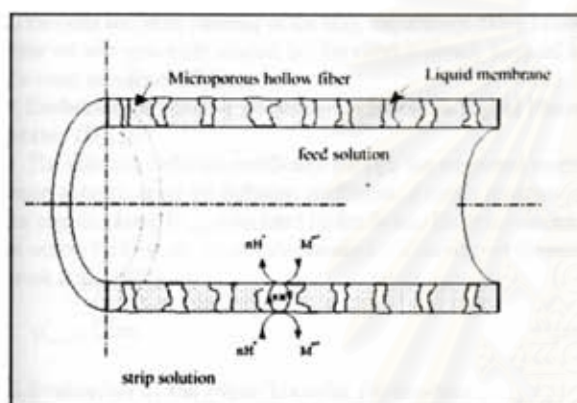


Fig. 2. Flow pattern in hollow fiber supported liquid membrane [Ramakul and Pancharoen, 2003].

Fig. 1 occurred in hollow fiber module as shown in Fig. 2 [Ramakul, 2002]. The inside of the hollow fiber module consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane is trapped in hydrophobic micropore and this liquid membrane separates the feed and stripping solutions. The feed solution and the stripping solution flow countercurrently and the liquid membrane is between them.

2. Mass Transfer Modeling

The equilibrium constant, K_{eq} , can be represented by its logarithmic form:

$$K_{eq} = \frac{[CoX_2 \cdot 2HX]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[Co^{2+}]_{aq} [(HX)_2]_{org}^2} \quad (2)$$

The K_{eq} can be obtained by liquid-liquid extraction. The experimental data are shown in Fig. 3, from where the equilibrium constant is 9.0×10^6 and the value of the slope corroborates the proposed relationship [Eq. (1)].

A flux density equation was derived by Marchese [Marchese et al., 1993] for a flat-sheet supported liquid membrane. It can be used for the description of the permeability through hollow-fiber liquid membranes because the elementary steps are the same, except for

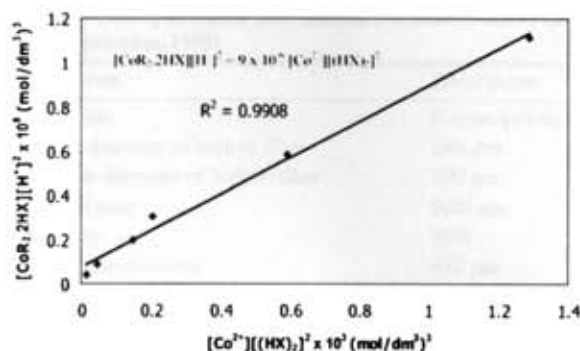


Fig. 3. Cobalt extraction with [D2EHPA] as a function of equilibrium $[Co^{2+}][(HX)_2]^2$.

the correction of the cylindrical shape of the fibers. The mathematical model of a hollow fiber supported liquid membrane for the separation of cobalt using permeability coefficient depends on three of mass transfer resistances since the number of steps of transport mechanism is three. The model takes into consideration three resistances for transport:

One of them is the resistance when the liquid flowing through the hollow fiber lumen. The second resistance is the diffusion of the cerium complex across liquid membrane that immobilized in the porous wall of the fiber. The third resistance is due to the strip solution and organic interface at outside of fiber.

The resistance of other steps such as interfacial reactions of complexation and the diffusion of H^+ in both aqueous stagnant layers have been neglected. At low fractional saturation of the extractant species, the concentration of the free extractant (HX) is much higher than the concentration of the complexed extractant ($CoX_2 \cdot HX$), valid that C_{HX}^0 (initial extractant concentration). In the mathematical description the transport process through the stagnant layer and organic phase is governed by Fick's law.

Equating the different expression obtained for each step in steady state and adequate rearrangement, the overall permeability of cobalt P through the liquid membrane is given by [Marchese, 1993]:

$$P = \left[\frac{R_o}{([H^+]_i^2 + [H^+]_o^2) K_{eq} C_{a,HX}^2} + R_f + R_s \right]^{-1} \quad (3)$$

where R_f , R_o and R_s are the aqueous phase, organic phase and strip phase resistance, respectively, and they were defined as:

• organic phase resistance:

$$R_o = l_f / D'_{CoR_2 \cdot 2HX} \quad (4)$$

• aqueous feed phase resistance:

$$R_f = 1/k_f \quad (5)$$

• aqueous stripping phase resistance:

$$R_s = 1/k_s \quad (6)$$

where l_f is the effective thickness of the membrane, $D'_{CoR_2 \cdot 2HX}$ the effective diffusion coefficient of the metal complex in the organic phase, k_f and k_s mass transfer coefficients of the feed and stripping phases, respectively. In accordance with our experimental conditions, the

proton concentration in both feed and stripping sides have been kept constant and $[H^+] \ll [H^+]_0$, so the overall permeability of the metal can be written as:

$$P = \left[B + \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s} \right]^{-1} \quad (7)$$

where

$$B = \left[\frac{l_m}{D'_{Co(II)} K_{ex} C_{a,0}^2 [H^+]_0^2} \right] \quad (8)$$

3. Evaluation of Effective Membrane Thickness, l_m

The fiber geometry is known, but the membrane thickness has to be corrected for the spherical shape of the fiber by means of the inner and outer fiber diameter [Haan et al., 1989], as follows:

$$l_m = r_0 \ln \frac{r_0}{r_i} \quad (9)$$

where r_0 is the radius of the fiber on the feed side and r_0 and r_i refer to the outer and inner diameter of the fiber, respectively. The aqueous films are also spherically shaped, but this effect is already included in the mass transfer coefficient.

4. Evaluation of Effective Diffusion Coefficient in Liquid Membrane, (D'_{mem})

The effective diffusion coefficient through the supported membrane depends upon the diffusion coefficient of cobalt complex in the organic phase, D_{mem} , calculated by the Stokes-Einstein equation, as well as the tortuosity (τ) and the porosity (ϵ) of the support [Brembroek et al., 1998]

$$D'_{mem} = \frac{\epsilon D_{mem}}{\tau} \quad (10)$$

5. Evaluation of the Mass Transfer Parameters

For the calculation of the permeability from Eq. (7), mass transfer rate parameters have to be known. These include the mass transfer through the aqueous film layer of the feed phase and the mass transfer through the aqueous film layer of the stripping phase. In this work the feed solution flowed inside the fibers and the stripping solution on the outer side of the fibers.

The flow through the hollow fibers, which is in the tube side, can be calculated to be always laminar. The following correlation is commonly used to describe the mass transfer coefficient (k_c) in the stripping solution [Bird, 2001; Brembroek, 1998]:

$$Sh = aGz^b \quad (11)$$

$$\frac{k_c d_h}{D_{aq}} = a \left[\frac{d_h^2 \langle v_r \rangle}{LD_{aq}} \right]^b \quad (12)$$

where Sh is the Sherwood number, Gz the Graetz number, d_h the hydraulic diameter defined as four times the cross-sectional flow area divided by the wetted perimeter, $\langle v_r \rangle$ the mean liquid velocity in the outer side of the fibers and L their length, and D_{aq} the aqueous diffusion coefficient of the metal salt. For the feed solution, the mass transfer coefficient (k_c) is given by the equation.

$$\frac{k_c d_h}{D_{aq}} = m \left[\frac{d_h^2 \langle v_i \rangle}{LD_{aq}} \right]^n \quad (13)$$

where $\langle v_i \rangle$ is the mean liquid velocity inside the fibers.

Table 1. Property of hollow fiber module [Hoechst Celanese Corporation, 1995]

Properties	Description
Materials	Polypropylene
Inside diameter of hollow fiber	240 μm
Outside diameter of hollow fiber	300 μm
Size of pore	0.05 μm
Porosity	30%
Hydraulic diameter	488 μm
Surface area	1.4 m^2
Area per unit volume	29.3 cm^2/cm^3
Module diameters	6.3 cm
Module length	20.3 cm

EXPERIMENTAL

Di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (D2EHPA) from Fluka was used as the extractant. It is freely miscible with non-polar organic solvents in which it exists mainly as a dimer [Jakubec et al., 1986]. Kerosene was used as an organic solvent for its low solubility in water, high surface tension and low volatility, which makes the liquid membrane highly stable. The kerosene was JP1 grade used without further purification.

The aqueous feed solution was an aqueous solution of Co(II) as $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) at an ionic concentration of 100-1,000 ppm in distilled water buffered with acetic-acetate to keep the pH value near 5 where the extraction of cobalt ions is maximum. The stripping solution was distilled water buffered to an appropriate value (pH=1.0). Analytical grade reagents were used throughout. The hollow fiber membrane was microporous polytetrafluoroethylene fibers (Goretex, Japan). The support has excellent properties such as flexibility and high chemical and mechanical resistance. Some characteristics of the fibers are shown in Table 1.

The feed solution was made by dissolution of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and pH was adjusted by HCl. The liquid membrane was made by dissolution of Di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene. The stripping solution was 0.1 M HCl and the organic solution containing D2EHPA was circulated in tube and shell side of the hollow fiber for 50 minutes. The experiment started by flowing the feed solution in the tube side. Simultaneously, stripping solution was pumped into the shell side countercurrently and one-through-mode operation was used. The flow diagram is shown in Fig. 5.

In this work, feed solution contains 100-1,000 ppm of cobalt(II) while the stripping solution containing 0.1 M HCl. A sample of 5 cm^3 was taken out at the end of each experiment from the feed and stripping tanks and the concentration of cobalt(II) ions was determined by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).

1. Apparatus

- The Liqui-Cel® Laboratory Liquid/Liquid Extraction System which is composed of two gear pumps, two variable speed controllers, two rotameters and four pressure gauges was used.

- The Liqui-Cel® Extra-Flow module offered by CELGARD LLC (Charlotte, NC; formerly Hoechst Celanese), shown in Fig. 4, was used as a support material. This module uses Celgard® X-10 microporous polypropylene that are woven into fabric and wrapped

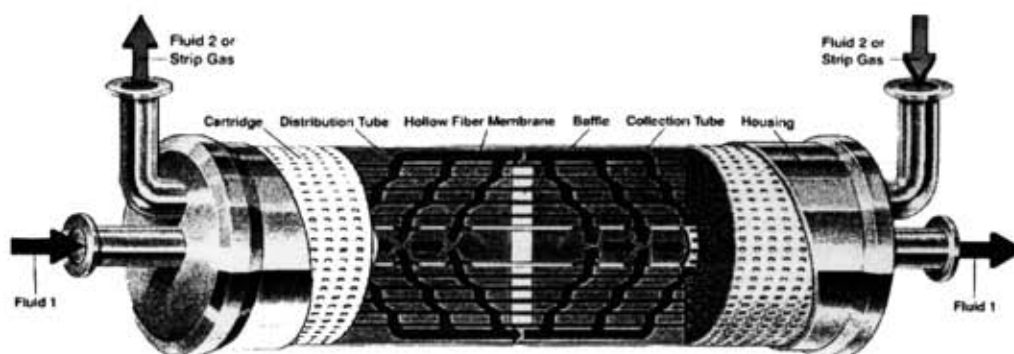


Fig. 4. The Liqui-Cel® Extra-Flow module.

around a central tube feeder that supplies the shell side fluid. Woven fabric allows more uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained with individual fibers. The property of hollow fiber module is shown in Table 1. The fiber is potted into a solvent-resistant polypropylene tube sheet and shell casing in polypropylene.

- Brookfield Viscometer model LV-DVII+ was used to measure the viscosity of the liquid membrane.

- Atomic Absorption Spectrophotometer, Model IL551, AA/AE Spectrophotometer Instrumentation Laboratory Inc. was used to measure the concentration of cobalt ions.

- pH was measured by pH-meter HI8418A.

2. Procedure

The organic phase was introduced by capillary action by filling the fiber lumen with organic solution and maintaining it for 1 h; then the organic phase was removed from the module by gravity. A stream of water removes the excess. Feed and stripping solutions are fed cocurrently upwards by two peristaltic pumps (Masterflex) at various flow rates. The feed solution was circulated through the inner

side of the fiber and the stripping one on the outer side. The flow diagram is shown in Fig. 5. Acidity was measured with a Metrohm-Herisau pH-meter and a combined glass Ag/AgCl electrode. The permeation of cobalt was monitored by periodically sampling both effluent solutions at steady state and was analyzed after appropriate dilution by a Varian AA 50 atomic absorption spectrophotometer. The measurements were made in duplicate, and the difference between the two values was less than 5%.

The experimental tests were carried out for 40-60 minutes. During the runs no substantial change in the SLM behavior because of breakdown, fouling or liquid depletion was noticed. The experimental mass balance with the assumption of instantaneous strip reaction [Kumar et al., 2000] was calculated by:

$$F_1([Co]_{in,1} - [Co]_{out,1}) = F_2[Co]_{out,2} \quad (14)$$

where F_1 is the volumetric flow rate; $[Co]$ is cobalt ion concentration at steady state and the subscripts in, out, 1, 2 refer to inlet, outlet, feed and stripping, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Permeation experiments were performed to investigate both the influence of extractant concentration in the HFM (hollow fiber membrane) and the flow rate of solutions upon cobalt permeability. All of the feed solutions were an aqueous solution of Co at pH=5 and the stripping solution was 0.1 M of HCl. These conditions were established from liquid-liquid extraction determination. The extractant concentration in the fiber was varied between 0.1-20% v/v. The feed velocity was varied between 3.61×10^{-3} and 1.8×10^{-2} m/s (Reynolds number, $Re=12.6-62.8$) with constant stripping velocity, and then the latter was varied in the range of 6.95×10^{-4} to 6.95×10^{-3} m/s ($Re=27.3-272.8$) with constant feed velocity. The experimental value of permeability, P_m [Marchese et al., 1993] was defined as Eq. (15)

$$P_m = \frac{F_2[Co]_{out,2}}{A_m[Co]_{in,1}} \quad (15)$$

The average value of $[Co]_{in,1}$ was also given as:

$$[Co]_{in,1} = \frac{([Co]_{in,1} - [Co]_{out,1})}{\ln([Co]_{in,1}/[Co]_{out,1})} \quad (16)$$

Substituting Eq. (15) by Eq. (14) and (16), then

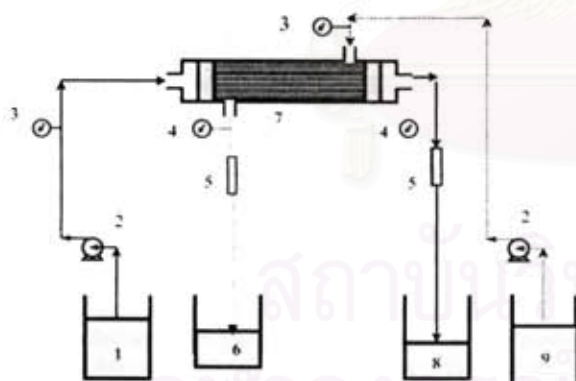


Fig. 5. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode operation in hollow fiber supported liquid membrane.

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Feed reservoir | 6. Stripping outlet reservoir |
| 2. Gear pump | 7. Hollow fiber module |
| 3. Inlet pressure gauges | 8. Raffinate reservoir |
| 4. Outlet pressure gauges | 9. Inlet stripping reservoir |
| 5. Flow meters | |

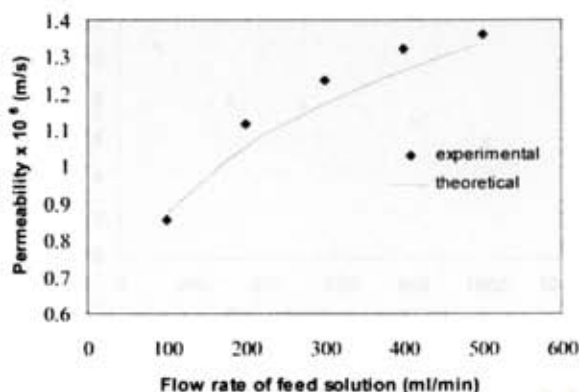


Fig. 6. Experimental permeability of cobalt ions as a function of flow rate of feed solution while the flow rate of stripping solution=100 ml/min, extractant concentration=20% v/v and feed concentration=1,000 ppm.

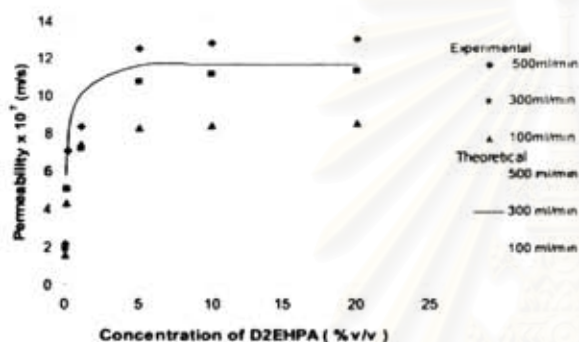


Fig. 7. Experimental permeability of cobalt ions as a function of extractant concentration and feed velocity while the flow rate of stripping solution=100 ml/min, flow rate of feed solution=100 ml/min and feed concentration=1,000 ppm.

$$P_m = \frac{F_2 \ln([Co]_{m,0} - [Co]_{m,1})}{A_m} \quad (17)$$

where F_2 is the volumetric flow of the stripping solution and A_m is the mean surface of transfer area, $[Co]_{m,2}$ is the average cobalt ions concentration in the exit of the stripping solution and $[Co]_{m,1}$ the mean concentration of the cobalt ions in the feed. Cobalt permeation experiments and theoretical result are given in Fig. 6 and Fig. 7 as a function of flow rate of feed solution, respectively, with the flow rate of stripping solution was 100 ml/min, extractant and the feed concentration was 1,000 ppm.

The results show that the permeability is dependent on the feed flow rate but not on the extractant concentration when the concentration higher than 5% v/v. The transport rate is therefore limited through the aqueous film on the feed side of the membrane in this region. To calculate the permeability P from the model with Eq. (7), constant parameters are needed: $[H^+] = 1.00 \times 10^{-5}$ M, $D_{m,1}$ are 5.92×10^{-11} , 6.90×10^{-11} , 7.62×10^{-11} , 8.00×10^{-11} and 1.07×10^{-10} m²/s; when the concentration of feed is 1,000, 800, 500, 300 and 100 ppm, respectively. $D_{m,2}$ are 2.02×10^{-12} , 2.11×10^{-12} , 3.32×10^{-12} , 3.41×10^{-12} , 3.54×10^{-12} and 3.57×10^{-12} m²/s when the concentration of D2EHPA

are 20, 10, 5, 0.5 0.1% v/v respectively. The value of k_f can be obtained by calculation from Eq. (13), where m and n are well known the value of Leveque correlations [Leveque, 1928]: 1.62 and 0.33, respectively [Gabelman and Hwang, 1999]. This correlation was derived in analogy with the heat transfer correlation, and it is used to describe laminar flow through a tube.

To evaluate the parameters a and b for the mass transfer coefficient of stripping, The k_f experiments of Co(II) permeability as a function of stripping linear velocity $\langle v_2 \rangle$, with constant feed solution velocity of 1.8×10^{-2} m/s were carried out. The extractant concentration was 20% v/v. Then the fitting the parameters $a=4.83$ and $b=0.33$ for the mass transfer coefficient of stripping were evaluated from the logarithmic and represented in Eq. (12). The experimental data is fitting well as is shown in Fig. 8.

The fitting of the experimental data is very good as is shown in Fig. 6, 7 and 9. These results confirm the proposed model for cobalt coupled transport and the correlations used in the calculations of the mass transfer coefficients. The term B , which contains the organic resistance, is much lower than the other contributions, so it can be neglected.

With the mass transfer rate parameters determined, Eq. (7) was also used to fit the experimental value of permeability of cobalt through

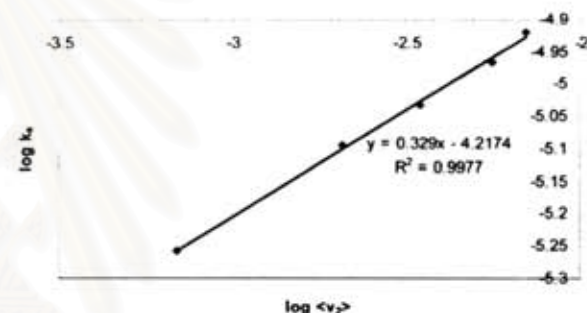


Fig. 8. Logarithmic representation of Eq. (12) for different stripping velocity ($\langle v_2 \rangle = 1.8 \times 10^{-2}$ m/s, [D2EHPA]=20% v/v).

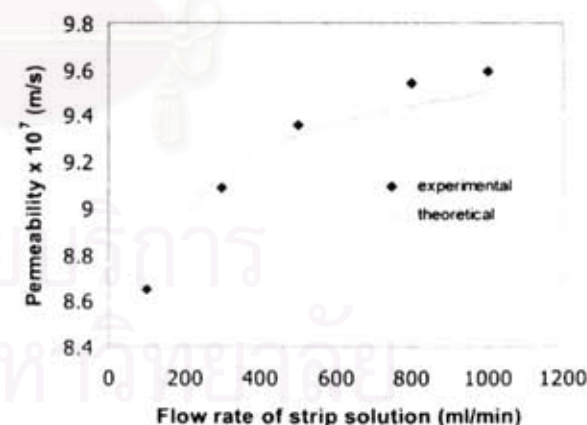


Fig. 9. Model fitting of cobalt ions permeability as a function of flow rate of stripping solution while the flow rate of feed solution=100 ml/min, extractant concentration=20% v/v and feed concentration=1,000 ppm.

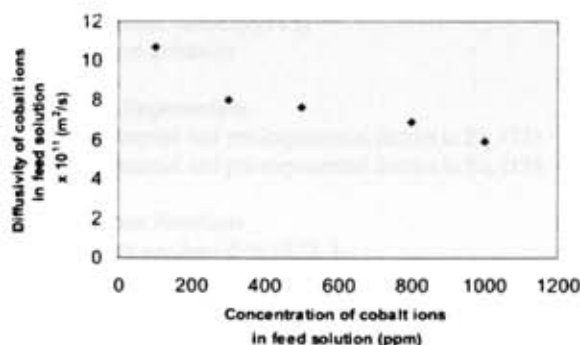


Fig. 10. The relation of Co concentration of feed solutions and diffusivity in feed solutions.

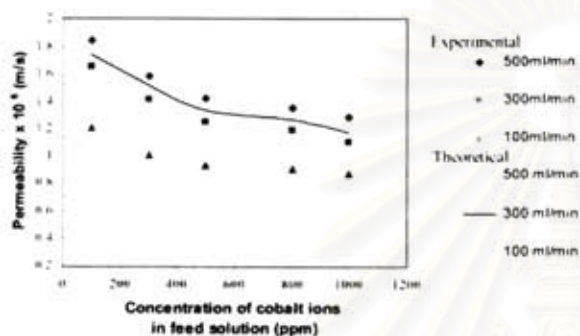


Fig. 11. Model fitting of cobalt ions permeability as a function of feed concentration while the flow rate of stripping solution=100 ml/min, the flow rate of feed solution=100 ml/min and the extractant concentration=20% v/v.

the aqueous feed. The results are shown in Fig. 9 for an extractant concentration of 20% v/v. The predicted mass transfer rate parameters adequately interpreted the experimental permeability values calculated from Eq. (14), validating the model. The results confirm that in these operating conditions the aqueous layer resistances are the dominant step in cobalt transfer through the liquid membrane.

When the concentration of feed solution was increased the diffusivity of feed solution decreased as shown in Fig. 10. From this result and Eq. (13), the mass transfer coefficient also decreased. Consequently, in Fig. 11, the permeability decreased by Eq. (7).

To obtain a higher mass transfer rate, the flow rate of the feed can be increased, but the higher the flow rate, the higher the pressure drop over the module and the larger the possibility of the leaching of the extractant. The optimal flow rate will be a balance between pressure drop and mass transfer rate. The extractant concentration can be kept low (0.5–1.0 M) because the reaction rate and the diffusion through the membrane are not rate limiting.

CONCLUSIONS

The permeation of cobalt ions was investigated with D2EHPA as the extractant in a hollow fiber module. It was found that the rate limiting step in the transport of the ion was the diffusion through both aqueous films: the feed and the stripping sides of the mem-

brane. The permeation of Co(II) is increased with the increase in the flow rate which makes evident the existence of boundary layers in the aqueous phase. The organic resistance of the membrane was negligible since the permeability of cobalt is practically constant with the variation of extractant concentration in the fiber above 0.2 M.

A mass transfer model to predict extent of Co(II) permeation was proposed, taking into account resistances typically present in a coupled transport process: aqueous stagnant layer and organic resistances. Accepted mass transfer correlations were used and the fitting parameters were evaluated to compare the measured permeability. The results were in reasonable agreement for the experimental conditions examined and confirm that the permeation rate was limited by diffusion through aqueous film, irrespective of the extractant concentration. The proposed model permits the calculation of cobalt permeability for different feed and stripping rate velocities in a hollow-fiber system like that used in this work. The studied system was effective for performing a reduction of cobalt content in water to permit levels without any contamination of the environment and was fast and economical; however, it is necessary to perform a complete analysis of the experimental conditions such as extractants, organic solvent, pH of aqueous phases, membrane stability, and transfer area in order to obtain a process more suitable for industrial operations.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Separation Laboratory, Department of Chemical Engineering Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand and also the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0043/2547) supported by Thailand Research Fund is appreciated.

NOMENCLATURE

- A_w : mean surface of mass transfer [m^2]
- B : term defined in Eq. (8)
- C_{ex}^0 : initial concentration of the extractant [M]
- d : diameter [m]
- D_{aq} : aqueous diffusion coefficient of the metal salt [m^2s^{-1}]
- D_{mem} : diffusion coefficient through in liquid membrane [m^2s^{-1}]
- D_{mem}^* : effective diffusion coefficient in liquid membrane [m^2s^{-1}]
- F_s : volumetric flow [m^3s^{-1}]
- K_{eq} : equilibrium constant, Eq. (2)
- k_f : mass transfer coefficient of the feed phase [$m s^{-1}$]
- k_s : mass transfer coefficient of stripping phase [$m s^{-1}$]
- l_m : membrane thickness [m]
- L : length of fiber [m]
- P : permeability [$m s^{-1}$]
- r_i : internal radius of the fiber [m]
- r_o : internal radius of the fiber [m]
- R_f : aqueous feed phase resistance [$s m^{-1}$]
- R_o : organic phase resistance [$s m^{-1}$]
- R_s : aqueous stripping phase resistance [$s m^{-1}$]
- $\langle v \rangle$: mean liquid velocity through fibers [$m s^{-1}$]

Greek Letters

- ε : porosity

ν : kinematic viscosity [Pa s]
 τ : support tortuosity

Subscripts, Superscripts

a, b : exponential and pre-exponential factors in Eq. (12)
 m, n : exponential and pre-exponential factors in Eq. (13)

Dimensionless Numbers

Gz : Graetz number ($d^2 \langle v \rangle / LD_{eq}$)
 Re : Reynolds number ($d \langle v \rangle / \nu$)
 Sh : Sherwood number ($k_d D_{eq}$)

REFERENCES

- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport phenomena*, 2nd ed., Wiley, New York (2001).
- Breembroek, G. R. M., Straalen, A. van, Witkamp G. J. and Rosmalen, G. M. van, "Extraction of cadmium and copper using hollow fiber supported liquid membranes," *J. Membr. Sci.*, **146**, 185 (1998).
- Breembroek, G. R. M., Witkamp, G. J. and Rosmalen, G. M. van, "Extraction of cadmium with triethylamine-kerosene through a flat-sheet supported liquid membrane," *J. Membr. Sci.*, **147**, 195 (1998).
- Camperros, M. E. and Marchese, J., "Facilitated transport of niobium (V) and tantalum (V) with supported liquid membrane using TBP as extractant," *J. Membr. Sci.*, **164**, 205 (2000).
- Drioli, E., Loiacono, O., Molinari, R. and Pantano, G., "Transport of Cd²⁺ ion through supported liquid membranes: a kinetic and fluid dynamic study," *Chimicaoggi*, **4**, 25 (1989).
- Gabelman, A. and Hwang, S., "Hollow fiber membrane contactors," *J. Membr. Sci.*, **61**, 159 (1999).
- Gherrou, A. and Kerjoudi, H., "Removal of gold as Au(Tu)₂' complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers ligands as extractants," *Desalination*, **144**, 231 (2002).
- Haan, A. B., Bartels, P. V. and Grauw, J., "Extraction of metal ions from waste water. Modeling of mass transfer in a supported liquid membrane process," *J. Membr. Sci.*, **45**, 281 (1989).
- Jakubec, K., Haman, J. and Rod, V., "Separation of calcium from concentrated magnesium chloride solutions by solvent extraction with di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid," *Hydrometallurgy*, **17**, 12 (1986).
- 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," *J. Membr. Sci.*, **174**, 17 (2000).
- Leveque, X., "Les lois de la transmission de chaleur par conduction," *Ann. Mines.*, **13**, 201 (1928).
- Loiacono, O., Drioli, E. and Molinari, R., "Metal ions separation and concentration with supported liquid membranes," *J. Membr. Sci.*, **28**, 123 (1986).
- Marchese, J., Campderros, M. E. and Acosta, A., "Mechanistic study of cobalt, nickel and copper transfer across a supported liquid membrane," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57**, 37 (1993).
- Porter, C., *Handbook of industrial membrane technology*, New Jersey, Noyes Publications (1990).
- Ramakul, P. and Pancharoen, U., "Synergistic extraction and separation of mixture of neodymium and neodymium by hollow fiber supported liquid membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 724 (2003).
- Ramakul, P., Nakararueng, K. and Pancharoen, U., "One-through selective separation of copper, chromium and zinc ions by hollow fiber supported liquid membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1212 (2004).
- 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," *J. Membr. Sci.*, **189**, 119 (2002).
- Seider, E. N. and Tate, G. E., "Heat transfer and pressure drop of liquids in tubes," *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1429 (1936).
- Sheng, S., Mastuyama, H. and Teramoto, M., "Ce(III) recovery by supported liquid membrane using polyethylene hollow fiber prepared via thermally induced phase separation," *Sep. Purif. Tech.*, **36**, 17 (2004).

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวกที่ ก.2 การแยกสารประเภทโลหะหายาก

ก.2.1 การแยกแลนทานัมและนีโอดีเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร : The Korean Journal of Chemical Engineering ปี ที่ 20 ฉบับที่ 4 หน้า 724-730 ชื่อเรื่อง "Synergistic Extraction and Separation of Mixture of Lanthanum and Neodymium by Hollow Supported Liquid Membrane", เมื่อปี 2003

ผลการทดลอง:

ตาราง ก-1 ผลของค่าความเป็นกรด-ด่างในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยกแลนทานัมและนีโอดีเมียม ออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

pH	ทดลองครั้งที่ 1				ทดลองครั้งที่ 2			
	แลนทานัม (ppm)		นีโอดีเมียม (ppm)		แลนทานัม (ppm)		นีโอดีเมียม (ppm)	
	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก
1.0	11.05	10.88	11.51	11.32	10.04	9.91	10.46	10.31
1.5	10.32	10.07	11.07	10.85	10.98	10.69	11.17	10.87
2.0	11.18	10.49	9.15	8.87	11.25	10.36	9.15	8.77
2.5	9.78	7.790	9.697	8.21	12.18	9.42	9.47	7.87
3.0	11.66	9.542	9.923	8.35	10.25	8.24	10.02	8.45
3.5	11.04	9.131	10.55	8.93	10.03	8.40	10.61	9.05
4.0	10.91	9.127	11.93	10.35	9.876	8.42	12.08	10.68
4.5	10.21	8.588	11.21	9.84	10.34	8.84	11.64	10.35
5.0	10.57	9.229	10.67	9.35	9.53	8.17	9.74	8.66

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของแลนทานัมและนีโอดีเมียม = 10 ppm, ปริมาตรของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ HTTA = 0.01M, ความเข้มข้นของ TOA = 1%v/v, อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

ตาราง ก-4 แสดงข้อมูลการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด HTTA ต่อการสกัดแยก แลนทานัมและนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ในด้านสารละลายป้อน

[HTTA] (โมลต่อลิตร)	ทดลองครั้งที่ 1				ทดลองครั้งที่ 2			
	แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม (ppm)		แลนทานัม(ppm)		นีโอติเมียม (ppm)	
	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก
0.005	11.03	10.85	11.33	11.23	10.45	10.15	11.58	11.40
0.010	9.78	7.79	9.69	8.21	12.18	9.43	9.47	7.69
0.020	9.85	8.10	11.50	9.74	10.04	8.10	10.22	8.46
0.030	10.05	9.45	10.43	10.00	9.44	8.79	9.35	9.06
0.040	9.82	9.48	11.43	11.13	11.22	10.87	10.33	10.07

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของแลนทานัมและนีโอติเมียม = 10 ppm, ปริมาตรของสารละลายป้อนและ น้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ HTTA = 0.01M, ความเข้มข้นของ TOA = 1%v/v, อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียว และไหลสวนทางกัน

ตาราง ก-5 แสดงข้อมูลการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด HTTA ต่อการสกัดแยก แลนทานัมและนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ในด้านสารละลายน้ำกลับ

[HTTA] (โมลต่อลิตร)	ทดลองครั้งที่ 1				ทดลองครั้งที่ 2			
	แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม(ppm)		แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม(ppm)	
	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก
0.005	0.00	0.16	0.00	0.21	0.00	0.23	0.001	0.18
0.010	0.00	0.14	0.00	0.11	0.00	2.11	0.003	1.02
0.020	0.00	1.48	0.00	1.40	0.00	1.68	0.01	1.56
0.030	0.01	0.49	0.00	0.47	0.00	0.54	0.01	0.46
0.040	0.00	0.29	0.00	0.32	0.00	0.40	0.00	0.31

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของแลนทานัมและนีโอติเมียม = 10 ppm, ปริมาตรของสารละลายป้อนและ น้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ HTTA = 0.01M, ความเข้มข้นของ TOA = 1%v/v, อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียว และไหลสวนทางกัน

ตาราง ก-6 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด TOA ต่อการสกัดแยกแลนทานัมและนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงในด้านสารละลายป้อน

[TOA] (%v/v)	ทดลองครั้งที่ 1				ทดลองครั้งที่ 2			
	แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม(ppm)		แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม(ppm)	
	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก
0	8.81	8.52	10.11	9.77	10.54	10.37	10.58	10.51
1	9.78	7.79	9.69	8.21	12.18	9.43	9.47	7.76
2	8.64	7.11	9.44	8.50	10.08	8.14	11.27	10.44
3	10.29	8.67	11.75	11.29	10.46	8.79	10.39	9.950
4	9.70	9.38	10.98	10.72	11.04	10.42	10.54	10.45
5	7.99	7.91	9.771	9.75	10.70	10.48	11.25	11.13
6	8.96	10.78	10.51	10.56	10.06	9.93	9.97	9.84

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของแลนทานัมและนีโอติเมียม = 10 ppm, ปริมาตรของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ HTTA = 0.01M, อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลแบบผ่านครั้งเดียวและโหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-7 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด TOA ต่อการสกัดแยกแลนทานัมและ
นีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงในด้าน
สารละลายนำกลับ

[TOA] (%v/v)	ทดลองครั้งที่ 1				ทดลองครั้งที่ 2			
	แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม (ppm)		แลนทานัม (ppm)		นีโอติเมียม (ppm)	
	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก	เข้า	ออก
0	0.00	0.09	0.00	0.05	0.00	0.09	0.00	0.14
1	0.00	1.69	0.00	1.04	0.00	2.07	0.00	0.94
2	0.00	1.31	0.00	0.53	0.00	1.59	0.00	0.47
3	0.00	1.47	0.00	0.33	0.00	1.40	0.00	0.24
4	0.00	0.34	0.00	0.18	0.00	0.72	0.00	0.09
5	0.00	0.12	0.00	0.02	0.01	0.19	0.00	0.04
6	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของแลนทานัมและนีโอติเมียม = 10 ppm, ปริมาตรของสารละลายป้อนและ
นำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ HTTA = 0.01M, อัตราการไหลของสารละลายป้อนและ
นำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลแบบผ่านครั้งเดียวและโหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-8 ผลของจำนวนโมดูลเส้นใยกลวงและผลของความเข้มข้นของแลนทานัมและ
นีโอติเมียมไอออน ในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยกแลนทานัมและนีโอติเมียม
ออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

แลนทานัมและ นีโอติเมียมใน สารละลายป้อน	สารละลายป้อน ขาเข้า		สารละลายป้อนขาออก ผ่านโมดูลที่ 1		สารละลายป้อนขาออก ผ่านโมดูลที่ 2	
	แลนทานัม (ppm)	นีโอติเมียม (ppm)	แลนทานัม (ppm)	นีโอติเมียม (ppm)	แลนทานัม (ppm)	นีโอติเมียม (ppm)
10	10.54	10.21	9.24	9.99	8.39	9.73
30	28.35	29.94	25.06	28.85	23.09	28.29
50	52.58	53.66	45.44	51.57	43.10	50.10
70	68.50	72.64	59.86	69.37	54.58	67.86
90	90.05	93.22	79.90	89.86	71.94	87.89

สภาวะที่ใช้ : pH ของสารละลายป้อน = 2.5, ปริมาตรของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้น
ของ HTTA = 0.01M, ความเข้มข้นของ TOA = 3% (v/v) อัตราการไหลของสารละลายป้อนและ
น้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-9 ผลของจำนวนโมดูลเส้นใยกลวงและผลของความเข้มข้นของแลนทานัมและ
 นีโอติเมียมไอออน ในสารละลายนำกลับต่อการสกัดแยกแลนทานัมและ
 นีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

แลนทานัมและ นีโอติเมียมใน สารละลายป้อน	สารละลายป้อน ขาเข้า		สารละลายป้อนขาออก ผ่านโมดูลที่ 1		สารละลายป้อนขาออก ผ่านโมดูลที่ 2	
	แลนทานัม	นีโอติเมียม	แลนทานัม	นีโอติเมียม	แลนทานัม	นีโอติเมียม
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
10	0.00	0.00	0.98	0.11	1.68	0.20
30	0.00	0.00	2.96	0.38	5.10	0.49
50	0.00	0.00	7.13	0.84	9.74	1.79
70	0.00	0.00	7.60	1.56	11.86	3.42
90	0.00	0.00	8.00	16.00	2.23	3.33

สภาวะที่ใช้ : pH ของสารละลายป้อน = 2.5, ปริมาตรของสารละลายป้อนและนำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้น
 ของ HTTA = 0.01M, ความเข้มข้นของ TOA = 3% (v/v) อัตราการไหลของสารละลายป้อนและ
 นำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Synergistic Extraction and Separation of Mixture of Lanthanum and Neodymium by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

Ramakul Prakorn and Pancharoen Ura*

Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Payatai Road Bangkok, Thailand

(Received 24 September 2002 • accepted 5 March 2003)

Abstract—Separation of lanthanum and neodymium by supported liquid membrane has been studied. Synergistic extraction and recovery of lanthanum and neodymium with thenoyltrifluoroacetone (HTTA) in benzene have been found by the addition of Trioctylamine (TOA). Results indicate that percentage of extraction is highly dependent on pH of feed solution, which the maximum value is 2.5. When TOA was added to HTTA, the percentage of extraction and recovery considerably increased due to synergism. Lanthanum can be extracted and recovered more than neodymium because of the adduct formation constant, β_1 . The β_1 values decreased with an increase in atomic number of lanthanide and showed a difference between lanthanum and neodymium. Percentage of extraction and recovery is enhanced when the HTTA concentration is increased, but its difference is larger when TOA concentration is increased. Finally, multi-column module of supported hollow fiber membrane was used and the percentage and difference of extraction and recovery was found to be more increased due to resident time.

Key words: Liquid Membrane, Synergistic, Extraction, Recovery, Hollow Fiber

INTRODUCTION

Lanthanide metals have recently drawn considerable attention in various applications exploiting their fluorescent, magnetic, optical, catalytic and laser properties. Lanthanum and neodymium are two lanthanide metals found in a large part of monazite and basnasite ores [Cotton, 1988]. However, they tend to come in a mixture form. Therefore, there has been a great interest in trying to purify these elements. The liquid membrane separation process is an attractive method to separate metal ions from the solution. Liquid membranes have been widely applied to the extraction and recovery of metal ions. The membranes contain an extractant or a carrier which possesses the potential for the selective permeation by using the facilitated transport [Porter, 1990] mechanism. This technique has been widely applied to the extraction and recovery of metal ions. In general, liquid membranes come either in an emulsion or a supported form. Emulsion liquid membrane (ELM) has a large transport area with a thin membrane [Ching-Yet and Pai-Zon, 1993]. Hence there is a fast solute extraction. Nonetheless, the complicated demulsification process for recovery of the concentrated solute as well as of the membrane liquid makes the Emulsion Liquid Membrane process very difficult to commercialize. In addition, ELM suffers from swelling instability of the inner phase. As for supported liquid membrane (SLM), the membrane is held in porous structure which is usually in porous membrane. The metal is extracted into a pore liquid at the feed solution-membrane interface. At the stripping solution-membrane interface, the metal is extracted back and concentrated in the stripping solution [Yi, 1995; Chaudry et al., 1997; Yang and Fane, 1999]. Although the low permeation rate and degradation of liquid membranes are the weak points of this method, the utilization of hollow fibers in the liquid membrane surface area is

still available. The degraded membranes can be easily regenerated.

There are many kinds of supported liquid membrane, flat-plate-type, spiral-type and hollow fiber supported liquid membrane. Because there are several advantages of hollow fiber supported by liquid membrane such as lower amount of extractant than solvent extraction, long life time, low energy and high selectivity [Loiacono et al., 1986]. Therefore, in the present paper, the process of hollow fiber supported liquid membrane was examined experimentally for separation of a mixture of lanthanum and neodymium ions from aqueous solution. Here the liquid membrane is contained on the porous of hollow fiber. The aqueous feed solution flows inside of the tube side of the hollow fiber module and aqueous stripping solution flows inside of the shell side. Each aqueous-organic interphase is immobilized at the pore-mouth with capillary force. Both metal ions were transported through liquid membrane but each flux was not equal. Therefore, the lanthanum and neodymium were separated.

1. Theory

1-1. Liquid Membrane Mechanism

A supported liquid membrane (SLM) consists of an organic solution of an extractant (carrier), which is held in polymeric micropore by capillary force [Schultz, 1988]. Mechanism which transports the metal ions through liquid membrane is schematically illustrated in Fig. 1. The supported liquid membrane is between the aqueous solution initially containing metal ions (feed solution) and the aqueous solution initially containing no metal ions (strip solution). Transportation of ions is due to the driving force between the two opposite side of aqueous phase. In the case of metal carrier such as an acidic extractant (HR), the simple extraction reaction is as follows [Porter, 1990]:



The driving force is achieved by hydronium ion (pH) gradient. The transport mechanism of metal ions that occurs in this case, called

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Prakorn.Ra@student.chula.ac.th

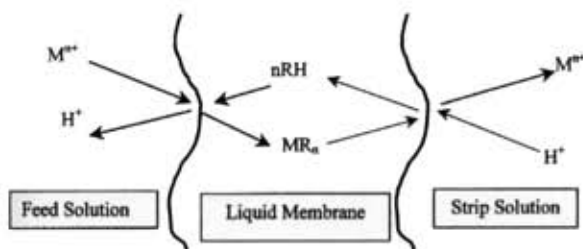


Fig. 1. Counter-transport scheme for acidic extractant.

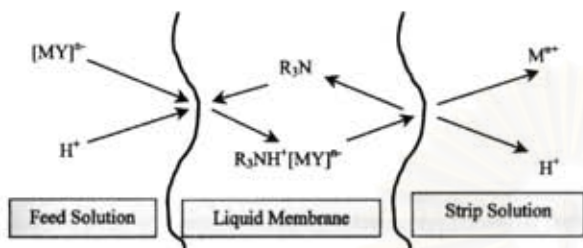


Fig. 2. Co-transport scheme for basic extractant.

counter-transport, is shown in Fig. 1. Forward reaction occurs at feed-membrane interphase and backward reaction occurs at membrane-strip interphase. The other case, called co-transport, shown in Fig. 2, occurs when the metal carrier is basic or neutral extractant (A)



This process is driven by concentration gradient of the H^+ but M^{n+} and H^+ ions are transported in the same direction.

The extraction and stripping processes in Fig. 1 and 2 were occurring in hollow fiber module as shown in Fig. 3. Inside of hollow fiber module, it consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane is trapped in hydrophobic micropore and this liquid membrane separate the feed and

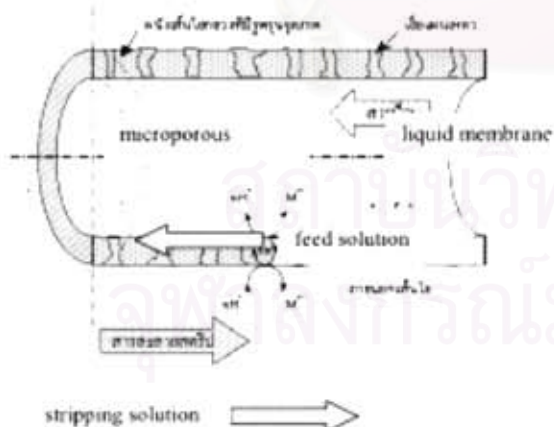


Fig. 3. Flow pattern in hollow fiber supported liquid membrane.

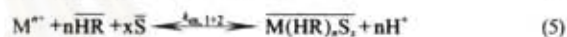
stripping solutions, feed solution and strip solution flow counter-currently and liquid membrane is formed between them.

But in this work, two extractants were mixed together, synergistic, acidic and basic extractant. They cooperated to extract lanthanum and neodymium from mixture and extract by liquid membrane system [Jeong and Ju, 2002].

1-2. Synergistic Extraction

The phenomenon in which two extractants taken together extract a metal ion species with much higher efficiency as compared to the normal additive effect of these extractants (separately) is called synergism [Mathur, 1983]. Therefore, in this work, two extractants were mixed together, Thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and Triethylamine (TOA), for enhancing the efficiency of extraction and also separating lanthanum from neodymium. Synergistic extraction has been only performed in solvent extraction process. Therefore, another objective in this study was to investigate the possibility that synergistic extraction was applied for liquid membrane process.

The extraction of metal ion (M^{n+}) by a mixture of monoacidic chelating agent (HR) and a neutral donor ligand [Peppard, 1969] shows the synergistic enhancement, it is due to the formation of one or several adduct complexes between the chelate MR_n and the donor ligand S in organic phase. Thus, if X^- denotes an inorganic anion in aqueous phase, at least three species can be assumed to be simultaneously present in the organic phase, i.e., MX_nS_p , MR_n and MR_nS , and various equilibria involved can be written as [Duyckaerts and Desreux, 1977].



where $k_{ex,1}$, $k_{ex,2}$ and $k_{ex,1+2}$ refer to equilibrium constant in presence of monoacidic extractant alone and in presence of neutral ligand, S, alone and in presence of both extractants, respectively. The value of $k_{ex,1}$, $k_{ex,2}$ and $k_{ex,1+2}$ can be given as

$$k_{ex,1} = \frac{[H^+][\overline{MR_n}]}{[M^{n+}][\overline{HA}]^n} \quad (6)$$

$$k_{ex,2} = \frac{[\overline{MX_nS_p}]}{[M^{n+}][X^-]^n[S]^p} \quad (7)$$

$$k_{ex,1+2} = \frac{[H^+][\overline{MX_nS_x}]}{[M^{n+}][S]^x[\overline{HA}]^n} \quad (8)$$

The neutral ligand, S, is often very weak extractant by itself. Therefore, $k_{ex,1}$ and Eq. (3) can be neglected. When Eq. (4) is subtracted by Eq. (3)



Eq. (9) becomes the synergistic reaction in organic phase (liquid membrane). Where

$$\beta_{n,x} = \frac{k_{ex,1+2}}{k_{ex,1}} \quad (10)$$

represents the stability constant of the synergistic reaction in organic phase and $\beta_{n,x}$ is the ratio of equilibrium constant in presence of both extractants and equilibrium constant in presence of mono-

acidic extractant alone [Duyckaerts and Desreux, 1977].

In this experiment, the percentage of extraction was determined as follows:

$$\% \text{ extraction} = \frac{C_{in} - C_{raf}}{C_{in}} \times 100 \quad (11)$$

and percentage of recovery:

$$\% \text{ recovery} = \frac{C_{st,out} - C_{st,in}}{C_{in}} \times 100 \quad (12)$$

where C_{in} , C_{raf} , $C_{st,in}$, $C_{st,out}$ are concentrations of feed, raffinate, inlet strip and outlet strip, respectively.

EXPERIMENTAL

1. Chemicals

For liquid membrane, Thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and Tri-n-octylamine (TOA) supplied by Sigma and Merck were used. $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Nd_2O_3 from Merck and Aldrich were used as feed solution. HNO_3 was used as stripping solution. All chemicals were A.R grade.

1-1. Apparatus

The Liqui-Cel[®] Laboratory Liquid/Liquid Extraction System which is composed of two gear pumps, two variable speed controllers, two rotameters and four pressure gauges was used.

The Liqui-Cel[®] Extra-Flow module offered by CELGARD LLC (Charlotte, NC; formerly Hoechst Celanese), shown in Fig. 4, was used as a support material. This module uses Celgard[®] microporous polyethylene fibers that are woven into fabric and wrapped around a central tube feeder that supplies the shellside fluid. Woven fabric allows more uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained with individual



Fig. 4. Schematic representation of the structure of Liqui-Cel liquid membrane contractor.

Table 1. Property of hollow fiber module

Properties	Description
Materials	Polypropylene
Inside diameter of hollow fiber	240 μm
Outside diameter of hollow fiber	300
Size of pore	0.05
Porosity	30%
Maximum pressure drop	4.2 Kg/cm^2 (60 psi)
Contact area	139 m^2
Dimension of module	(2.5 \times 8 inch)

July, 2003

fibers. The property of hollow fiber module was shown in Table 1. The fiber is potted into a solvent-resistant polyethylene tubesheet, and shell casing in polypropylene.

- pH was measured by pH-meter HI8418A, Hanna Instrument.
- Concentration of Lanthanum and neodymium were measured by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP).

1-2. Procedure

The feed solution was made by dissolution of $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Nd_2O_3 in 0.5 M HNO_3 and pH was adjusted by LiOH. The liquid membrane was made by dissolution of HTTA and dilute of pure

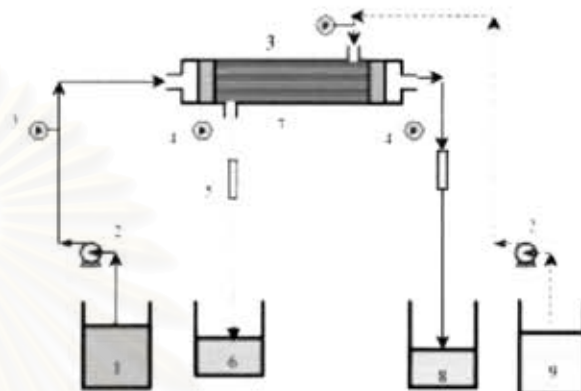


Fig. 5. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode operation in hollow fiber supported liquid membrane.

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. Feed reservoir | 6. Strip outlet reservoir |
| 2. Gear pump | 7. Hollow fiber module |
| 3. Inlet pressure gauges | 8. Raffinate reservoir |
| 4. Outlet pressure gauges | 9. Inlet strip reservoir |
| 5. Flow meters | |

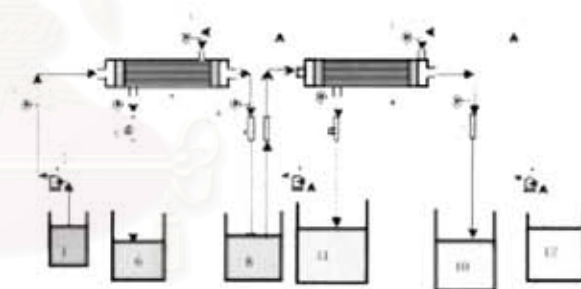


Fig. 6. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode operation in hollow fiber supported liquid membrane.

- | | |
|---|--|
| 1. Feed reservoir to module no. 1 | 9. Hollow fiber module no. 2 |
| 2. Gear pump | 10. Raffinate reservoir from module no. 2 |
| 3. Inlet pressure gauges | 11. Outlet strip reservoir from module no. 2 to module no. 1 |
| 4. Outlet pressure gauges | 12. Inlet strip reservoir to module no. 2 |
| 5. Flow meters | |
| 6. Strip outlet reservoir from module no. 1 | |
| 7. Hollow fiber module no. 1 | |
| 8. Raffinate reservoir from module no. 1 and feed to module no. 2 | |

TOA in benzene. In all cases, the stripping solution was 0.5 M HNO₃ and the organic solution containing HTTA and TOA was circulated in tube and shell side of hollow fiber for 20 minutes. Then, experiment was started by flowing feed solution in the tubeside. Simultaneously, stripping solution was pumped into the shellside countercurrently and once-through-mode operation was used. The flow diagram was shown in Fig. 5 [Ramakul, 2002].

In a double-column operation, the system in Fig. 6 was used [Ramakul, 2002]. When the feed solution passes the first module, pH dropped drastically. Hence, some amount of LiOH was added to the raffinate to adjust the pH in order to increase driving force of feed solution in the second module.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Synergistic Effect in the HTTA+TOA System

From synergism theory, Eq. (3), extraction of metal by HTTA alone can be presented by



From Eq. (5), the synergistic effect in the HTTA+TOA system arise from the reaction



Because TOA is a basic extractant and reacts with anion, extract reaction in Eq. (4) does not occur and synergistic effect in organic phase is



From the result, lanthanum ions can be extracted and stripped more than neodymium ions due to the fact that β_1 value of lanthanum ions is higher than neodymium ions.

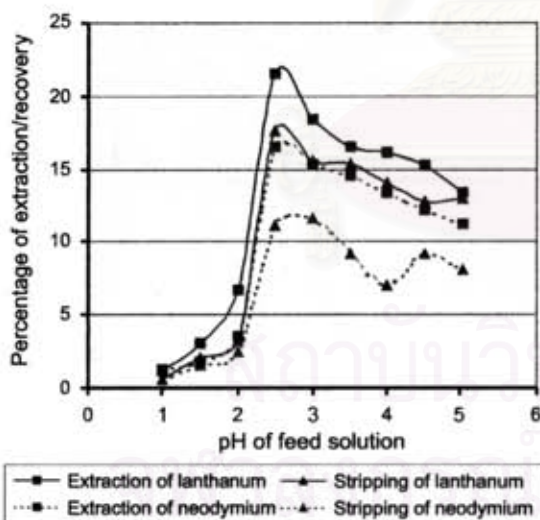


Fig. 7. Plot of percentage of extraction and recovery against pH of feed solution for the membrane using mixture of 0.01 M HTTA and 1% TOA and using 10 ppm La³⁺ and Nd³⁺ in feed solution.

The β_1 values decrease as the atomic number of lanthanide increases [Farbu Alstad, 1977] and showed a difference between lanthanum and neodymium with atomic number of 57 and 60, respectively.

The effect of operating conditions (pH of feed solution, concentration of extractant and its composition, number of columns and concentration of lanthanide ions in feed solution) on the extraction and separation of Lanthanum and Neodymium was examined.

2. Effect of pH of Feed Solution

The transport of La³⁺ and Nd³⁺ from feed solution through liquid membrane that contains acidic extractant is a counter-transport process in which the concentration gradient of hydrogen ion is the driving force. The dependence of the percentage of extraction of La³⁺ and Nd³⁺ on the pH value of feed solution is shown in Fig. 7. It is evident that percentage of extraction increases with increasing pH value in the range of 1.0 to 2.5. At pH value of 2.5, percentage of extraction is maximum. When pH value is more than 2.5, percentage of extraction is gradually decreased and all of these results also occur in stripping phase.

The extraction of lanthanum and neodymium ions by HTTA alone and by synergistic effect can be expressed as in Eqs. (13) and (14), respectively. From both equations, the principle of Henryi Louis Le Chatelier, when hydronium ions concentration was decreased more (pH increase), the metal ions were extracted more and converted to the product. However, the HTTA is an acidic extractant. It can react with metal ions in an acid solution only. Therefore, the percentage of extraction decreases when the pH is higher than 2.5.

3. Effect of HTTA Concentration in Liquid Membrane

The percentage of extraction rises abruptly by increasing the HTTA concentration while TOA concentration was 1%, as shown in Fig.

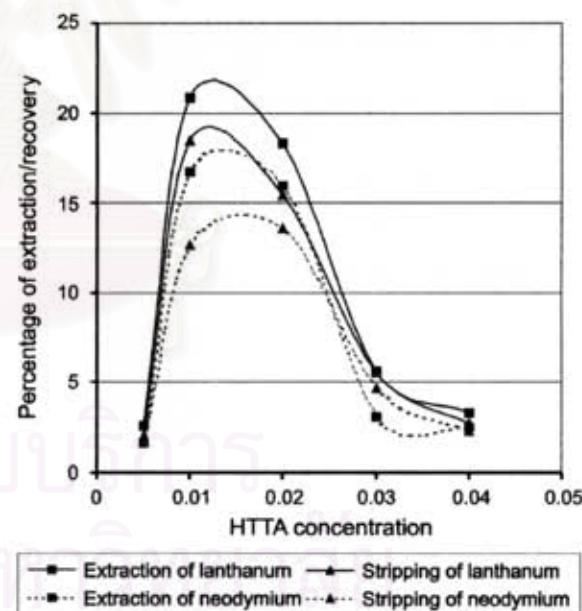


Fig. 8. Plot of percentage of extraction and recovery against HTTA concentration which mixed with 1% TOA for the membrane and using 10 ppm La³⁺ and Nd³⁺ and pH 2.5 for feed solution.

8. When HTTA concentration was higher, the metal ions reacted more and converted to complex compound in membrane and backward reacted at membrane-strip phase; therefore, the percentage of recovery was higher too. As concentration of HTTA was 0.01 mol/dm³, the percentage of extraction and recovery are maximum. However, with the HTTA concentration exceeding 0.01 mol/dm³, the percentage of extraction is decreased due to the viscosity of membrane being increased according to the molecular kinetic interpretation of Nernst. The diffusion coefficient D can be defined as [Schultz, 1988].

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad (16)$$

where η is the viscosity of the liquid membrane r and T the radius of the diffusion component and process temperature, respectively. Moreover, the difference between lanthanum and neodymium is smaller because of higher HTTA concentration than TOA concentration also, Eq. (13) occurs more than Eq. (14).

4. Effect of TOA Concentration in Liquid Membrane

In Fig. 9, at concentration of TOA in membrane is zero or HTTA extracts metal ions alone. Percentages of extract and recovery were very small, about 2%. When TOA was added in 0.01 M HTTA in membrane, the percentage of extract and recovery abruptly increased. This phenomenon is called synergistic extraction. Moreover, the difference between Lanthanum and neodymium is increased with increased TOA concentration because extraction reaction in Eq. (14) occurs more. And Eq. (14) is bound to extract lanthanum more than neodymium ions due to β_1 value of lanthanum ions is higher

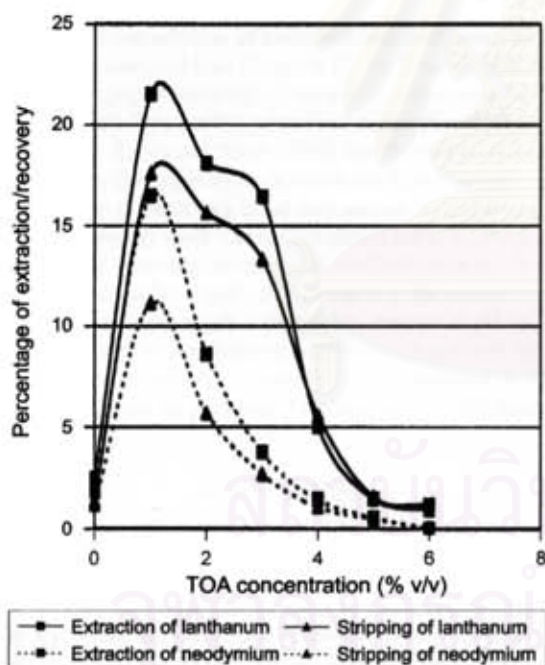


Fig. 9. Plot of percentage of extraction and recovery against TOA concentration which mixed with 0.01 M HTTA for the membrane and using 10 ppm La³⁺ and Nd³⁺ and pH 2.5 for feed solution

July, 2003

than neodymium ions. However, when TOA concentration is more than 1%, the percentage of extract and recovery of both ions decreases because viscosity of membrane is too high [Schultz, 1988].

5. Effect of Number of Hollow Fiber Module

In hollow fiber modules, the extract reaction or the exchanging of metal and hydrogen occurred. So, pH of raffinate is usually less than that of feed solution and the driving force is lower. When the double-column (hollow fiber module) was used, the pH of raffinate

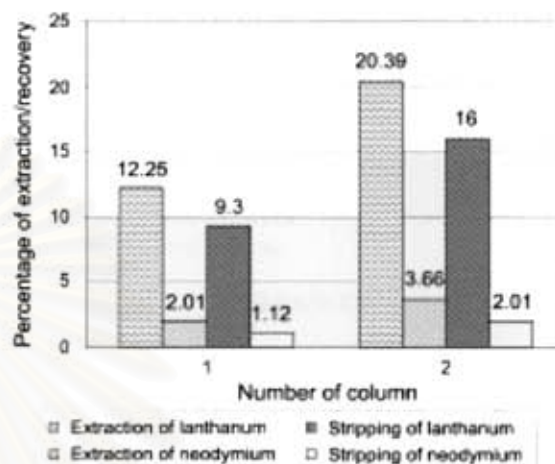


Fig. 10. Relation of number of hollow fiber module and percentage of extraction and recovery at 0.01 M HTTA, 3% TOA, 10 ppm La³⁺ and Nd³⁺ of feed solution.

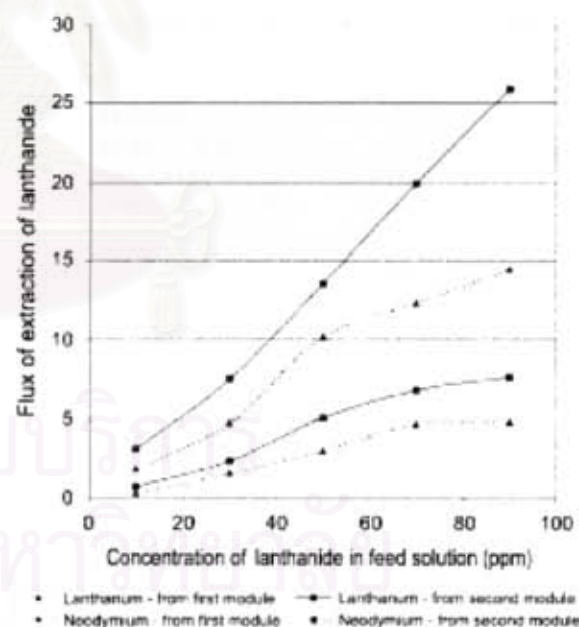


Fig. 11. Plot of flux of extraction against feed concentration for the membrane using mixture of 0.01 M HTTA and 3% TOA and pH 2.5 for feed solution.

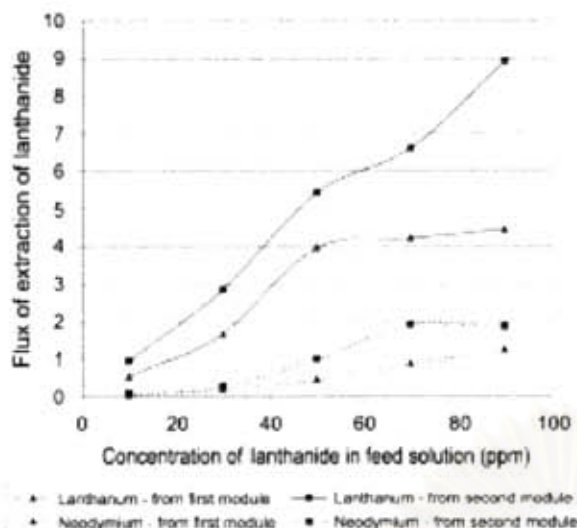


Fig. 12. Plot of flux of recovery against feed concentration for the membrane using mixture of 0.01 M HTTA and 3% TOA and pH 2.5 for feed solution.

from first module was adjusted to 2.5 again by LiOH and fed as feed solution to second module continuously. The result is shown in Fig. 10. Obviously, when the double-column was used, percentage of extraction and recovery increased because driving force was recovered.

6. Effect of Concentration in Feed Solution

When the concentration of lanthanum and neodymium ions in feed solution increased from 10 ppm to 30, 50, 70 and 90 ppm, there was no changing of percentage of extraction and recovery but flux was increased. This result corresponded to the theoretical model proposed by Rovira and Sastre [1998] that the extraction flux of metal ions in the supported liquid membrane is proportional to the concentration of metal ions in the feed solution when the concentration is extremely small. The result is shown in Fig. 11. From Eqs. (13) and (14), increasing the concentration of lanthanide ions in feed solution results in the increase in the transport of the lanthanide ions to stripping solution, which enhances the decrease in pH of feed solution because of the counter-transport of hydrogen ions. Moreover, the double-column was used for each experiment to prove that it can increase the percentage of extract and recovery from single column.

CONCLUSIONS

Hollow fiber supported liquid membrane can be used to extract lanthanum and neodymium ions. When TOA was added to HTTA, the percentage of extraction and recovery considerably increased. The appropriate pH was 2.5 and lanthanum could be extracted and recovered more than neodymium ions. Percentage of extraction and recovery rises when the HTTA concentration is increased, but its difference is larger when TOA concentration is increased. Double-column module of supported hollow fiber membrane can increase percentage and difference of extraction and recovery.

NOMENCLATURE

- A : neutral extractant
- C_{in} : concentration of feed
- C_{raf} : concentration of raffinate
- $C_{in, in}$: concentration of inlet strip
- $C_{in, out}$: concentration of outlet strip
- HR : acidic extractant
- $k_{ex, 1}$: equilibrium constant of extraction reaction in presence of monoacidic extractant alone
- $k_{ex, 2}$: equilibrium constant of extraction reaction in presence of neutral ligand alone
- $k_{ex, 1, 2}$: equilibrium constant of extraction reaction in presence of both extractants
- Ln^{3+} : trivalent lanthanide ions
- M^{n+} : metal ions
- R : gas constant
- S : ligand or basic extractant
- T : temperature of process

REFERENCES

- Ching-Yet, S. and Pai-Zon, C., "Theoretical Analysis of Copper-ion Extraction through Hollow Fiber Supported Liquid Membranes," *Separation Science and Technology*, **28**(13&14), 2149 (1993).
- Cotton, F. A., "Advance Inorganic Chemistry," 5th edition (1988).
- Duyckaerts, G. and Desreux, J. F., "Recent Development and New Combinations of Extractant in Synergistic Process," Proceeding of International Solvent Extraction Conference (1977).
- Farbu, L., Alstad, J. and Auguston, J. H., 1974. cited in Duyckaerts, G. and Desreux, J. F., 1977, "Recent Development and New Combinations of Extractants in Synergistic Processes," Proceeding of International Solvent Extraction Conference (1977).
- Jeong, S. K. and Ju, C. S., "Extraction of Strontium Ion from Sea Water by Contained Liquid Membrane Permeator," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(1), 93 (2002).
- Loiacono, O., Drioli, E. and Molinari, R., "Metal Ions Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes," *Journal of Membrane Science*, **28**, 123 (1986).
- Mathur, J. N., "Synergism of Trivalent Actinides and Lanthanides Solvent Extraction and Ion Exchange," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1**(2), 349 (1983).
- Naohiro, K. and Hisanori, I., "Synergistic Effect of Tris(4-isopropyl-tropolonato) Cocolt(III) on The Extraction of Lanthanoid(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone," *Analytical Science*, **17**, 957 (2001).
- Peppard, D. F., 1970. cited in Duyckaerts and Desreux, J. F., 1977, "Recent Development and New Combinations of Extractants in Synergistic Processes," Proceedings of International Solvent Extraction Conference (1977).
- Porter Mark, C., "Handbook of Industrial Technology Membrane," New Jersey, Noyes publications (1990).
- Ramakul, P., M.D.Thesis, Chulalongkorn University at Bangkok Thailand (2002).
- Rovira, M. and Sastre, A. M., "Modeling of Mass Transfer in the Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Palladium(II) Using Di-2-ethylehexyl Thiophosphoric Acid," *Journal of Membrane Science*, **149**, 241 (1988).

Schultz, G., "Separation Techniques with Supported Liquid Membrane," *Desalination*, **68**, 191 (1988).

Yi, J. H., "Effect of the Boundary Layer and Interfacial Reaction on the Time Lag in Support Liquid Membranes," *Korean J. Chem. Eng.*,

12, 391 (1995).

Yang, X. J. and Fane, A. G., "Performance and Stability of Supported Liquid Membranes Using LIX 984N for Copper Transport," *Journal of Membrane Science*, **156**, 251 (1999).



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.2.2 การแยกซีเรียมและนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง:

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร: Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers
ปีที่ 36 เล่มที่ 5 หน้า 1-7 ชื่อเรื่อง "Selective separation of trivalent and tetravalent lanthanide from mixture by hollow fiber supported liquid membrane" เมื่อปี 2005

ผลการทดลอง:

ตาราง ก-10 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยกซีเรียมและนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อน (โมลต่อลิตร)	ความเข้มข้นของสารละลายป้อน (ppm)		ความเข้มข้นของ raffinate (ppm)		ความเข้มข้นของสารละลายน้ำกลับ (ppm)		เปอร์เซ็นต์การสกัด (%)		เปอร์เซ็นต์การนำกลับ (%)	
	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd
0.2	100	100	13.0	100	55	0	87	0	55	0
0.3	100	100	19.1	100	50.5	0	80.9	0	50.5	0
0.4	100	100	43.0	100	36.7	0	57.0	0	36.7	0
0.5	100	100	60.2	100	25.0	0	39.8	0	25.0	0
0.6	100	100	68.8	100	14.6	0	31.2	0	14.5	0

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของซีเรียมและนีโอติเมียมในสารละลายป้อน = 100 ppm ปริมาตรของละลาย

ป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ TOA = 2%(v/v), ใช้ Na_2CO_3 เป็นสารละลาย

น้ำกลับเข้มข้น 0.5M อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ต่อนาที, ไหลแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-11 ผลของความเข้มข้นของ TOA ในเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัดแยกซีเรียม และนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ความเข้มข้นของ TOA ในเยื่อแผ่นเหลว (%โดยปริมาตร)	ความเข้มข้นของ สารละลายป้อน (ppm)		ความเข้มข้นของ raffinate (ppm)		ความเข้มข้นของ สารละลาย น้ำกลับ (ppm)		เปอร์เซ็นต์การสกัด (%)		เปอร์เซ็นต์การ น้ำกลับ (%)	
	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd
1	100	100	38	100	42	0	62	0	42	0
2	100	100	12	100	56	0	88	0	56	0
3	100	100	8	100	58	0	92	0	58	0
4	100	100	5	100	63	0	95	0	63	0
5	100	100	12	100	60	0	88	0	60	0
6	100	100	25	100	57	0	75	0	57	0

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของซีเรียมและนีโอติเมียมในสารละลายป้อน = 100 ppm ปริมาตรของละลายป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ H_2SO_4 = 0.2M, ใช้ Na_2CO_3 เป็นสารละลายน้ำกลับเข้มข้น 0.5M อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อนาที, โหลแบบผ่านครั้งเดียวและโหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-12 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตในสารละลายน้ำกลั่นต่อการสกัดแยก ซีเรียมและนีโอดิเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ความเข้มข้นของ โซเดียม คาร์บอเนตใน สารละลาย น้ำกลั่น	ความเข้มข้นของ สารละลายป้อน (ppm)		ความเข้มข้นของ raffinate (ppm)		ความเข้มข้นของ สารละลาย น้ำกลั่น (ppm)		เปอร์เซ็นต์ การสกัด (%)		เปอร์เซ็นต์การ น้ำกลั่น (%)	
	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd
0.25	100	100	45	100	5	0	95	0	55	0
0.50	100	100	37	100	5	0	95	0	63	0
0.75	100	100	33	100	5	0	95	0	66	0
1.00	100	100	30	100	5	0	95	0	70	0
1.25	100	100	29	100	5	0	95	0	71	0
1.50	100	100	29	100	5	0	95	0	71	0
1.75	100	100	29	100	5	0	95	0	71	0

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของซีเรียมและนีโอดิเมียมในสารละลายป้อน = 100 ppm ปริมาตรของละลาย

ป้อนและน้ำกลั่น = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ H_2SO_4 = 0.2M, ความเข้มข้นของ TOA = 4%(v/v)

อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลั่น = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่าน
ครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก-13 ผลของอัตราการใช้ของสารละลายนำกลับต่อการสกัดแยกซีเรียมและนีโอติเมียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

อัตราการใช้ของสารละลายนำกลับ	ความเข้มข้นของสารละลายป้อน (ppm)		ความเข้มข้นของ raffinate (ppm)		ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ (ppm)		เปอร์เซ็นต์การสกัด (%)		เปอร์เซ็นต์การนำกลับ (%)	
	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd
50	100	100	5	100	68	0	95	0	68	0
100	100	100	5	100	62	0	95	0	62	0
150	100	100	5	100	54	0	95	0	54	0
200	100	100	5	100	48	0	95	0	48	0
250	100	100	5	100	39	0	95	0	39	0
300	100	100	5	100	31	0	95	0	31	0

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของซีเรียมและนีโอติเมียมในสารละลายป้อน = 100 ppm ปริมาตรของละลาย

ป้อนและนำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ H_2SO_4 = 0.2M, ความเข้มข้นของ TOA = 4%(v/v)

ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตในสารละลายนำกลับ = 1.0 M โหลดแบบผ่านครั้งเดียว และไหลสวนทางกัน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Selective Separation of Trivalent and Tetravalent Lanthanide from Mixture by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

Ramakul Prakorn, Pattaweekongka Weerawat, Pancharoen Ura^[1]

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University
Bangkok, Thailand

Hronec Milan

Department of Organic Technology, Faculty of Chemical Technology
University of Technology, Bratislava, Slovak Republic

Abstract—The separation of tetravalent and trivalent lanthanide ions, Cerium (IV) and Neodymium (III), respectively, from a sulfate solution through a liquid membrane was examined. TOA was used as carrier extractants and dissolved in kerosene. The liquid membrane was supported by hollow fiber microporous. Sodium carbonate was used as stripping solution. Pure tetravalent lanthanide, Cerium (IV) ions were obtained while trivalent, Neodymium (III), ions could not be extracted and stripped due to the different in form of trivalent and tetravalent lanthanide ions in sulfate solution. The transport system was studied as a function of several variables: concentration of sulfuric acid feed solution, concentration of TOA in liquid membrane, concentration of sodium carbonate in stripping solution, and flow rate of feed and stripping solution. The results indicated that the percentage of extraction is highly dependent on the concentration of sulfuric acid the feed solution and the concentration is 0.2 M for the maximum extraction. Percentage of extraction was enhanced when the concentration of TOA was increased. However, when the concentration of TOA was higher than 4% (v/v) the percentage of extraction was not increased because of the viscosity of liquid membrane. The percentage of extraction and stripping further increased when the concentration of sodium carbonate was increased until the sodium carbonate concentration was 1.25 M. The maximum percentage of stripping for Cerium (IV) of 71% and 100% selectivity was obtained. When the flow rate of feed or solution was increased the percentage of both extraction and stripping decreased due to resident time.

Key Words : Lanthanide, Rare earth, Liquid membrane, Extraction

INTRODUCTION

Lanthanide or rare earth metal can be found in a large part of monazite and basnasite ores (Cotton *et al.*, 1988). It has recently drawn considerable attention in various applications exploiting its fluorescent magnetic substances, optical glass, fiber optics, catalytic, laser property colorants for TV screen and in ceramic industries. Lanthanide metal is composed of tetravalent and trivalent metals. However, these metals tend to come in a mixture form. Therefore, there has been a great interest in trying to purify these elements.

The liquid membrane, the liquid contains an extractant or a carrier which has the potential for selective permeation by using the facilitated transport mechanism (Gherrou and Kerdjoudi, 2002) has been widely applied to the extraction and stripping of metal ions because it is a combination of the extrac-

tion unit and stripping unit of liquid-liquid-extraction process to single operation. This technique has been widely applied to the extraction and stripping of metal ions. In general, liquid membranes come either in an emulsion or a supported form. Emulsion liquid membrane (ELM) has a large transport area with a thin membrane (Ching-Yet and Pai-Zon, 1993). Hence there is a fast solute extraction. Nonetheless the complicated demulsification process for recovery of the concentrated solute as well as of the membrane liquid makes the Emulsion Liquid Membrane process very difficult to commercialize. In addition, ELM suffers from swelling instability of the inner phase. Mean while as for supported liquid membrane is held in porous structure which is usually in porous membrane. The metal is extracted into a pore liquid at the feed solution-membrane interface. At the stripping solution-membrane interface, the metal is extracted back and concentrated in the stripping so-

^[1] To whom all correspondence should be addressed

lution (Yi, 1995; Yang and Fane, 1999). Although the low permeation rate and degradation of liquid membranes are the weak points of this method, the utilization of hollow fibers in the liquid membrane surface area is still available. The degraded membranes can be easily regenerated.

There are many kinds of supported liquid membrane: the flat-plate-type, spiral-type, and hollow fiber type. The hollow fiber supported by liquid membrane has several advantages of such as lower amount of extractant than solvent extraction, long lifetime, low energy and high selectivity (Loiacono *et al.*, 1986), therefore, in this paper, liquid membrane process was examined experimentally for separation of mixture of tetravalent and trivalent lanthanide ions from aqueous solution by using modules of hollow fiber liquid membrane contactor. In this work, Cerium (IV) and Neodymium (III) are the represent of tetravalent and trivalent lanthanide, respectively. Here the liquid membrane is contained in the porous of hollow fiber. The aqueous feed solution flows in the tube side of the hollow fiber module and the aqueous stripping solution flows in the shell side. Each aqueous-organic interphase is immobilized at the pore-mouth with capillary force.

It should be noted that in the feed solution, the ion forms of tetravalent and trivalent lanthanide are different when they are in sulfate media. Consequently, pure Cerium (IV) ions were selectively separated by TOA while Neodymium (III) ions were left in the raffinate. Therefore, 100% selectivity could be achieved.

THEORY

Liquid membrane mechanism

The liquid membrane consists of an organic solution of an extractant. The mechanism which transports the metal ions through the liquid membrane is schematically illustrated in Fig. 1. The liquid membrane is between the aqueous solution initially containing metal ions (feed solution) and the aqueous solution initially containing no metal ions (stripping solution). Transportation of ions results from the driving force between the opposite sides of the aqueous phase. In this experiment, co-transportation (Ramakul and Pancharoen, 2003; Porter, 1990) occurred.

Because of the $Ce(SO_4)_2$ in presence of higher sulfuric concentration will result in anion complex form, $Ce(SO_4)_3^{2-}$ (Chaudry *et al.*, 1996) as shown in Eq. (1)

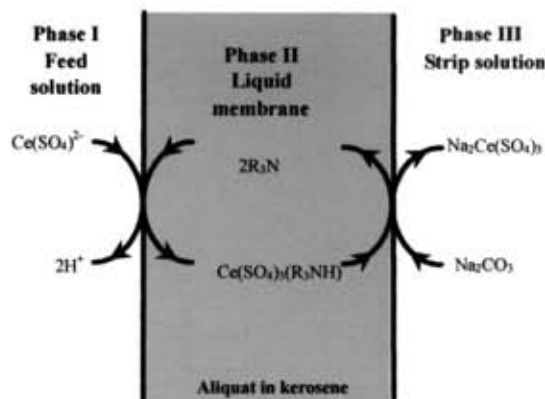
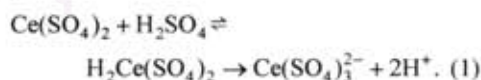


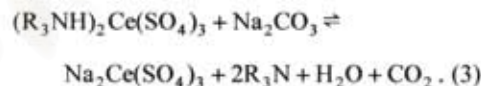
Fig. 1. Transport scheme of the extraction and stripping.

Tri-octylamine molecules in an acidic aqueous solution will form a neutral species, which is extractable into the organic phase. Cerium (IV) ions in sulfuric acid can be extracted as $Ce(SO_4)_3(R_3NH)_2$



From Eq. (1) we found that Cerium (IV) in sulfate solution is in anion complex form as $Ce(SO_4)_3^{2-}$ but Neodymium (III) is in cation form as Nd^{3+} . From this result, Cerium (IV) can be extracted because TOA only reacts with anion metal complex (Ramakul *et al.*, 2004) while Neodymium (III) cannot be extracted. Consequently, Neodymium (III) ions remain in the residue.

In the presence of sodium carbonate in the stripping phase the reaction on the stripping side membrane will be (Chaudry *et al.*, 1996)



Therefore, Cerium (IV) can be purely recovered and the selectivity was 100%.

The supported liquid membrane

The extraction and stripping processes schematically illustrated in Fig. 1 and occurred in hollow fiber module as shown in Fig. 2 (Ramakul, 2002). The inside of the hollow fiber module consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane is trapped in hydrophobic micropore and separates the feed and stripping solutions. Feed solution and stripping solution flow countercurrently and liquid membrane is between them.

In this work, TOA which is a basic extractant was used to extract Cerium (IV) from mixture. Cerium (IV) ions were separated from the mixture of Cerium (IV) ions and Neodymium (III) ions by liq-

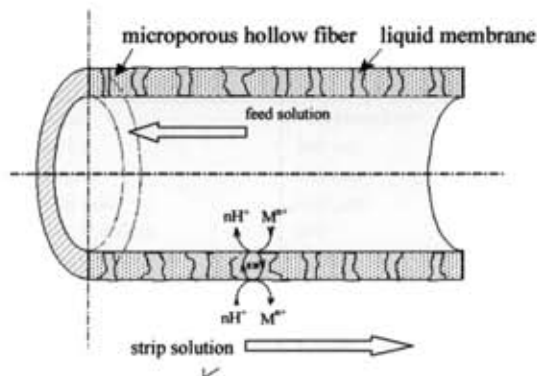


Fig. 2. Flow pattern in hollow fiber supported liquid membrane.

uid membrane system. The percentage of extraction was determined as follows:

$$\% \text{extraction} = \frac{C_{f,in} - C_{f,out}}{C_{f,in}} \times 100, \quad (4)$$

and the percentage of stripping :

$$\% \text{stripping} = \frac{V_s C_{s,out}}{V_f C_{s,in}} \times 100. \quad (5)$$

The selectivity is defined as follow:

$$S_i = \frac{C_{out,s}^i}{\sum_{i=1}^n C_{out,s}^i}, \quad (6)$$

where $C_{f,in}$, $C_{f,out}$, $C_{s,in}$, and $C_{s,out}$ are the concentration of inlet feed, outlet feed, inlet stripping and outlet stripping solution of component i , respectively.

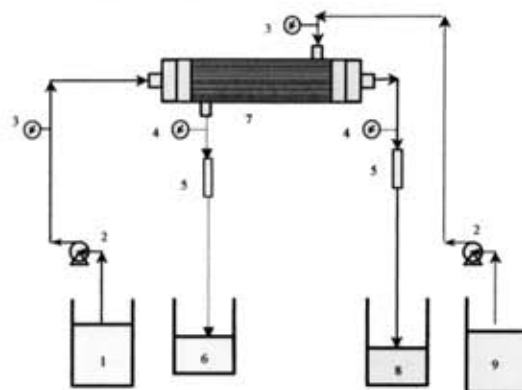
EXPERIMENT

Chemicals

For feed solution, $\text{Ce}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Nd_2O_3 were used. For liquid membrane, Tri-n-Octylamine (TOA) was used whereas Sodium carbonate was used as stripping solution. They were A.R grade and supplied by Merck. Kerosene was used as diluent and supplied from Thaioil Co. Ltd.

Apparatus

- The Liqui-Cel® Laboratory Liquid/Liquid Extraction System which is composed of two gear pumps, two variable speed controllers, two rotameters and four pressure gauges was used.
- The Liqui-Cel® Extra-Flow module offered by CELGARD LLC (Charlotte, NC; formerly Hoechst Celanese), shown in Fig. 3, was used as a support material. This module uses Celgard®



1. Feed reservoir 4. Outlet pressure gauges 7. Hollow fiber module
2. Gear pump 5. Flow meters 8. Raffinate reservoir
3. Inlet pressure gauges 6. Stripping outlet reservoir 9. Inlet stripping reservoir

Fig. 3. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode operation in hollow fiber supported liquid membrane.

microporous polyethylene fibers that are woven into fabric and wrapped around a central tube feeder that supplies the shellside fluid. Woven fabric allows more uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained with individual fibers. The property of hollow fiber module is shown in Table 1. The fiber is potted into a solvent-resistant polyethylene tubesheet and shell casing in polypropylene.

- Brookfield Viscometer model LV-DVII+ was used to measure the viscosity of the liquid membrane.
- Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) was used to measure the concentrations of Cerium and Neodymium.

Procedure

The feed solution was made by dissolution of Nd_2O_3 and $\text{Ce}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 0.2 M H_2SO_4 . The liquid membrane was made by dissolution of TOA in kerosene. The stripping solution was 0.25 M Na_2CO_3 and the organic solution containing TOA was circulated in tube and shell side of the hollow fiber for 20 min. The experiment started by flowing the feed solution in the tubeside. Simultaneously, stripping solution was pumped into the shellside countercurrently and once-through-mode operation was used. The flow diagram is shown in Fig. 3.

In this work, feed solution contains 100 ppm of Cerium (IV) and Neodymium (III) in sulfate media while the stripping solution containing 0.5 M sodium carbonate. A sample of 2 cm^3 was taken out at the

Table 1. Property of hollow fiber module (Hoechst Celanese Corporation, 1995).

Properties	Description
Material	Polypropylene
Fiber i.d.	240 μm
Fiber o.d.	300 μm
Size of pore	0.05 μm
Number of fiber	240
Porosity	30 %
Contact area	1.4 m^2
Area per unit volume	29.3 cm^2/cm^3
Module diameter	6.3 cm
Module length	20.3 cm

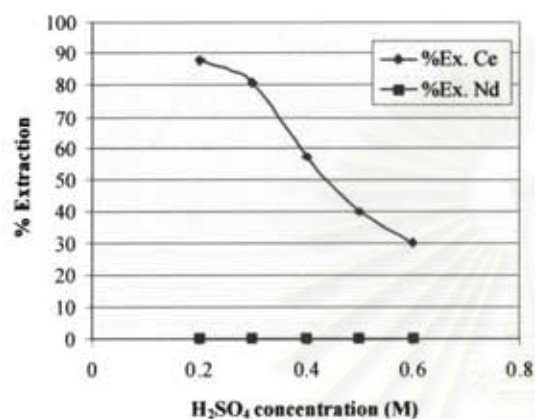


Fig. 4. Plot of percentage of extraction against H_2SO_4 concentration while using 2% (v/v) TOA for the liquid membrane, 100 ppm Ce^{4+} and Nd^{3+} in feed solution, 0.5 M Na_2CO_3 for stripping solution. The flow rate of both the feed and stripping solutions was $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

end of each experiment from the feed and stripping tanks and the concentration of Ce (IV) and Nd (III) ions was determined by ICP.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The influence sulfuric acid concentration in feed solution

The effect of sulfuric acid concentration on the extraction of Cerium (IV) ions is shown in Fig. 4.

The extractant that carries Cerium (IV) ions from the feed solution through the liquid membrane is basic extractant in which the concentration gradient of hydrogen ion is the driving force and co-current transportation occurs. It is evident that the percentage of extraction decreases when the sulfuric acid concentration higher than 0.2 M. It should be noted that a low value of sulfate concentration in the aqueous phase may cause the Cerium ions to precipi-

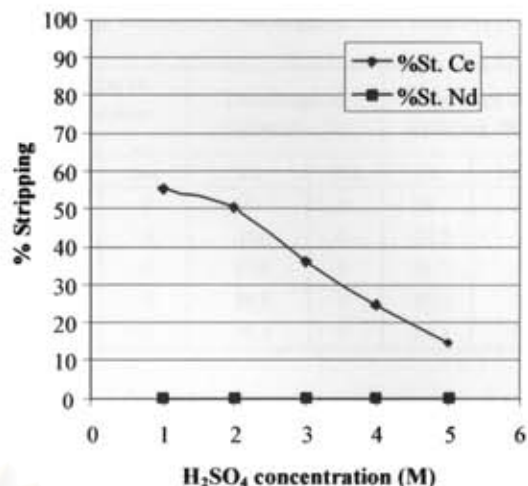


Fig. 5. Plot of percentage of stripping against H_2SO_4 concentration while using 2% (v/v) TOA for the liquid membrane, 100 ppm Ce^{4+} and Nd^{3+} in feed solution, 0.5 M Na_2CO_3 for stripping solution. The flow rate of both the feed and stripping solutions was $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

tate and these would hinder the extraction. Therefore, the sulfuric concentration in the feed solution must start from 0.2 M. However, TOA is basic extractant. So, it can react with metal ions in a basic solution or not high acidity solution (Ramakul *et al.*, 2004). All of these results also occur in the stripping phase as shown in Fig. 5.

The percentage of extraction and stripping were calculated by using Eqs. (4) and (5), respectively as shown in Table 2. Good agreement of material balance can be obtained. 100% selectivity of Cerium (IV) ions can be achieved. Some error occurred due to the accumulation in liquid membrane.

The influence of TOA concentration in liquid membrane

When TOA concentration was 1-4% (v/v), the percentage of the extraction of Cerium (IV) ions rose abruptly by increasing its concentration as shown in Fig. 6. As the concentration of TOA was 4% (v/v), the percentage of extraction was maximum.

When the TOA concentration exceeded 4% (v/v) both percentages of extraction and stripping decreased due to an excessive increase in extractant concentration produces an increase in the absolute viscosity of the membrane, which generates a lower diffusion speed of the species and affects the mass transfer process (Valenzuela *et al.*, 2005). The viscosities of liquid membrane which contain of TOA of 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, and 7% are 3.20, 3.37, 3.39, 3.57, 3.64, 4.35, 4.49, and 4.69 cP, respectively. According to the molecular kinetic interpretation of Nernst. The diffusion coefficient (D)

Table 2. Effect of sulfuric acid concentration in feed solution on the percentage of extraction and stripping while using 2% (v/v) TOA, 100 ppm Ce⁴⁺ and Nd³⁺, 0.5 M Na₂CO₃ for stripping solution.

Concentration of Sulfuric Acid in Feed Solution (M)	Concentration of Feed Solution (ppm)		Concentration of Raffinate (ppm)		Concentration of Stripping Solution (ppm)		Percentage of Extraction (%)		Percentage of Stripping (%)	
	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd	Ce	Nd
0.2	100	100	13.0	100	55	0	87	0	55	0
0.3	100	100	19.1	100	50.5	0	80.9	0	50.5	0
0.4	100	100	43.0	100	36.7	0	57.0	0	36.7	0
0.5	100	100	60.2	100	25.0	0	39.8	0	25.0	0
0.6	100	100	68.8	100	14.6	0	31.2	0	14.5	0

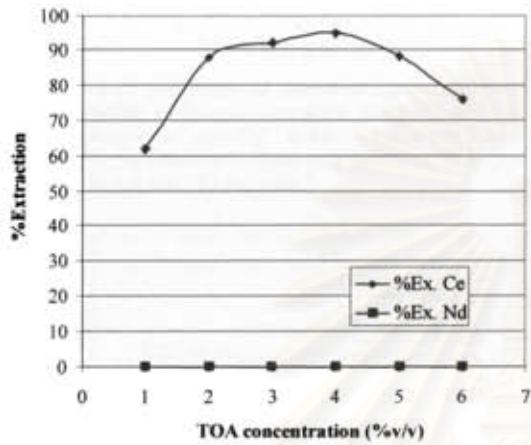


Fig. 6. Plot of percentage of extraction against TOA concentration in liquid membrane while using 0.2 M H₂SO₄, 100 ppm Ce⁴⁺ and Nd³⁺ in feed solution, 0.5 M Na₂CO₃ for stripping solution. The flow rate of both the feed and stripping solutions was 100 cm³/min.

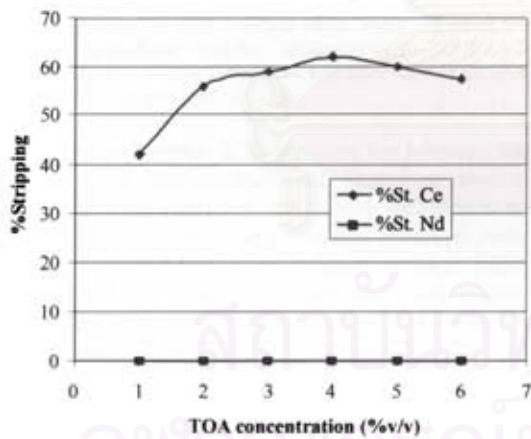


Fig. 7. Plot of percentage of stripping against TOA concentration in liquid membrane while using 0.2 M H₂SO₄, 100 ppm Ce⁴⁺ and Nd³⁺ in feed solution, 0.5 M Na₂CO₃ for stripping solution. The flow rate of both the feed and stripping solutions was 100 cm³/min.

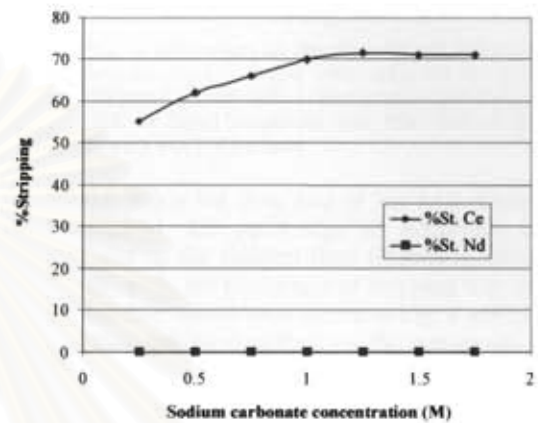


Fig. 8. Plot of percentage of stripping against Na₂CO₃ concentration in stripping solution while using 0.2 M H₂SO₄, 100 ppm Ce⁴⁺ and Nd³⁺ in feed solution and 4% (v/v) TOA in liquid membrane. The flow rate of both the feed and stripping solutions was 100 cm³/min.

can be defined as (Schulz, 1988; Cussler, 1997) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (7)$$

where k_B is Boltzman's constant, η is the viscosity of the liquid membrane, r and T are the radius of the diffusion component and process temperature, respectively.

All of these results also occur in the stripping phase as shown Fig. 7. From this result, the maximum value of TOA was 4% (v/v). Hence, TOA concentrations will be fixed at 4% (v/v) in the next experiment.

The influence of sodium carbonate concentration in stripping solution

The effect of sodium carbonate concentration was shown in Fig. 8. The stripping of cerium ions by TOA can be expressed as in the backward reaction of Eq. (1). From the principle of Le Chatelier, when hydroxide ions or hydronium ion increased, the con-

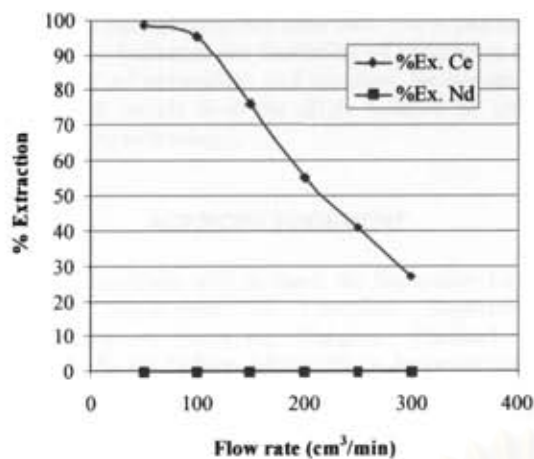


Fig. 9. Plot of percentage of extraction against volumetric flowrate of feed solution while using 0.2 M H_2SO_4 , 100 ppm Ce^{4+} and Nd^{3+} in feed solution and 4% (v/v) TOA in liquid membrane and flow rate of stripping solution was 100 cm^3/min .

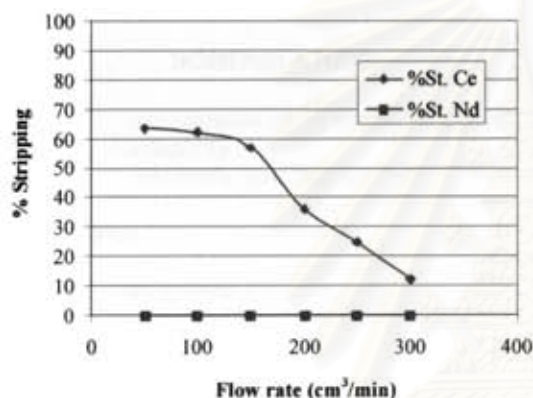


Fig. 10. Plot of percentage of stripping against volumetric flowrate of feed solution while using 0.2 M H_2SO_4 , 100 ppm Ce^{4+} and Nd^{3+} in feed solution and 4% (v/v) TOA in liquid membrane and flow rate of stripping solution was 100 cm^3/min .

centration difference of hydronium ion between feed and stripping solution increased. Therefore, more cerium ions were extracted into liquid membrane and recovered into the stripping solution. However, when the sodium carbonate concentrations were higher than 1.0 M, the percentage of stripping was constant due to the limitation of mass transfer area of hollow fiber (Ramakul *et al.*, 2004; Pattaweekongka *et al.*, 2002).

Material balance were not shown for all experiments. However, good agreement of material balance can be obtained.

The influence of flow rate of feed solution

The influence of the flow rate of feed was also

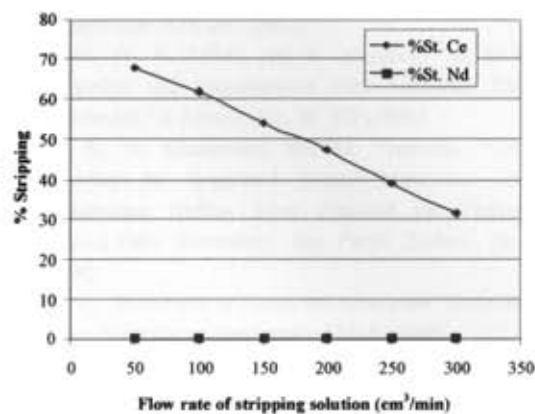


Fig. 11. Plot of percentage of stripping against volumetric flowrate of feed solution while using 0.2 M H_2SO_4 , 100 ppm Ce^{4+} and Nd^{3+} in feed solution and 4% (v/v) TOA in liquid membrane and flow rate of feed solution was 100 cm^3/min .

examined. When the flow rate of the feed solution was increased, the percentage of extraction decreased due to the resident time (Ramakul, 2003). From this result, the percentage of stripping was also decreased. The results were shown in Fig. 9 and Fig. 10 and they can be described by the percentage of stripping in Eq. (5).

The influence of flow rate of stripping solution

In addition, Fig. 11 is not in accordance with Eq. (5); even though the flow rate of the stripping solution increased, the experiment showed that the percentage of stripping did not increase. This was the effect of the resident time which decreased.

CONCLUSION

The hollow fiber supported liquid membrane can be used to separate mixture of Cerium (IV) ions and Neodymium (III) which are representative of tetravalent and trivalent lanthanide ions, respectively. Cerium (IV) ions can be purely extracted by TOA because they can form anion metal complex with sulfate in feed solution and TOA reacts with anion only. Neodymium (III) is left.

The extraction and stripping is dependent on sulfuric acid concentration of feed solution, which has a maximum value of 0.2 M. The appropriate concentration of TOA was 4% (v/v). When sodium carbonate concentration in the stripping solution increased, the Cerium (IV) ions was stripped more. When the flow rate of feed solution was increased, the percentage of both extraction and stripping decreased due to resident time. The maximum percentage of extraction and stripping of Cerium (IV) was

71% and pure cerium was separated. The experimental results indicated the feasibility of separation and stripping of tetravalent and trivalent lanthanide or rare earth metals from the dilute solution by using membrane technology.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Separation Laboratory, Department of Chemical Engineering Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand and also the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (grant no. PHD/0043/2547) supported by Thailand Research Fund is appreciated and the Rare Earth Research and Development Center, Office of Atom for Peace, Bangkok, Thailand for the measurement of concentration of cerium and neodymium ions by ICP and the Separation Laboratory at the department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand for chemicals and apparatus.

NOMENCLATURE

<i>C</i>	concentration of the component, ppm
<i>S</i>	selectivity
<i>V</i>	volumetric flow rate, cm ³ /min

Superscript

<i>i</i>	component <i>i</i>
----------	--------------------

Subscripts

in	inlet
out	outlet
<i>f</i>	feed solution
<i>s</i>	stripping solution

REFERENCES

Ching-Yet, S. and C. Pai-Zon, "Theoretical Analysis of Copper-Ion Extraction through Hollow Fiber Supported Liquid Membranes," *Sep. Sci. Technol.*, **28**(13&14), 2149 (1993).

Cotton, F. A., G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. (1988).

Cussler E. L., *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, U.S.A. (1997).

Gherrou, A. and H. Kerdjoudi, "Removal of Gold as Au(Tu)₂⁺ Complex with a Supported Liquid Membrane Containing Macrocyclic Polyethers Ligands as Carriers,"

Desalination, **144**, 231 (2002).

Loiacono, O., E. Drioli, and R. Molinari, "Metal Ions Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes," *J. Membr. Sci.*, **28**, 123 (1986).

Sheng, S., H. Mastuyama, and M. Teramoto, "Ce(III) Recovery by Supported Liquid Membrane Using Polyethylene Hollow Fiber Prepared via Thermally Induced Phase Separation," *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 17 (2004).

Porter, C., *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A. (1990).

Ramakul, P., "Separation of Mixture of Neodymium and Neodymium by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane," M.S. Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand (2002).

Chaudry, A. M., A. Shahid, and M. Tayyib Malik, "Tri-*n*-octylamine-Xylene-Based Supported Liquid Membranes and Transport of Ce (IV) Ions," *Sep. Sci. Technol.*, **31**(9), 1309 (1996).

Schulz, G., "Separation Techniques with Supported Liquid Membrane," *Desalination*, **68**, 191 (1988).

Nakaraeng, K., "Extraction and Recovery of Copper, Chromium and Zinc Ions from Mixture Solution of Ion by Using Continuous Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Technique," M.S. Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand (2004).

Pattaweekongka, W., N. Vijitchalermping, and U. Pancharoen, "Selective Recovery of Palladium from Used Aqua Regia by Hollow Fiber Supported with Liquid Membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 6 (2003).

Ramakul, P. and U. Pancharoen, "Synergistic Extraction and Separation of Mixture of Neodymium and Neodymium by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(4), 724 (2003).

Ramakul, P., K. Nakaraeng, and U. Pancharoen, "One-Through Selective Separation of Copper, Chromium and Zinc Ions by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(6), 1212 (2004).

Valenzuela, F., C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, and J. Sapag, "Removal of Copper Ions from a Waste Mine Water by a Liquid Emulsion Membrane Method," *Minerals Eng.*, **18**(1), 33 (2005).

Yang, X. J. and A. G. Fane, "Performance and Stability of Supported Liquid Membranes Using LIX 984N for Copper Transport," *J. Membr. Sci.*, **156**, 251 (1999).

Yi, J. H., "Effect of the Boundary Layer and Interfacial Reaction on the Time Lag in Support Liquid Membranes," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 391 (1995).

(Manuscript received Feb. 18, 2005, and accepted Aug. 2, 2005)

ภาคผนวก ก.2.3 การแยกไอออนของแลนทานัมและซีเรียมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่น
เหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร: Journal of Industrial and Engineering Chemistry ปีที่ 11
ฉบับที่ 6 หน้า 926-931 ชื่อเรื่อง "Purely extraction and
separation of mixture of Cerium(IV) and Lanthanum(III)
via hollow fiber supported liquid membrane" เมื่อปี 2005

ผลการทดลอง:

ตาราง ก-14 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อนต่อการสกัดแยกซีเรียม
และแลนทานัมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ความเข้มข้นของ กรดซัลฟูริกใน สารละลายป้อน (โมลต่อลิตร)	ความเข้มข้นของ สารละลายป้อน (ppm)		ความเข้มข้นของ raffinate (ppm)		ความเข้มข้นของ สารละลาย น้ำกลับ (ppm)		เปอร์เซ็นต์ การสกัด (%)		เปอร์เซ็นต์การ น้ำกลับ (%)	
	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La
0.2	100	100	34.7	100	46.3	0	65.3	0	46.3	0
0.3	100	100	39.8	100	44.0	0	60.2	0	44.0	0
0.4	100	100	100	100	41.8	0	51.5	0	41.8	0
0.5	100	100	48.5	100	32.5	0	42.5	0	32.5	0
0.6	100	100	57.5	100	29.0	0	37.2	0	29.0	0

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของซีเรียมและแลนทานัมในสารละลายป้อน = 100 ppm ปริมาตรของละลาย
ป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ TOA = 1 % (v/v), ใช้ Na_2CO_3 เป็นสารละลาย
น้ำกลับเข้มข้น 0.5M อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร
ต่อนาที, ไหลแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก- 15 ผลของความเข้มข้นของ TOA ในเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัดแยกซีเรียม และแลนทานัมออกจากกันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

ความเข้มข้นของ TOA ในเยื่อแผ่นเหลว (%(v/v))	ความเข้มข้นของ สารละลายป้อน (ppm)		ความเข้มข้นของ raffinate (ppm)		ความเข้มข้นของ สารละลาย น้ำกลับ (ppm)		เปอร์เซ็นต์การสกัด (%)		เปอร์เซ็นต์การ น้ำกลับ (%)	
	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La
1	100	100	35.0	100	46.0	0	65.0	0	46.0	0
2	100	100	11.4	100	56.3	0	88.6	0	56.3	0
3	100	100	8.5	100	58.5	0	91.5	0	58.5	0
4	100	100	7.0	100	59.2	0	93.0	0	59.2	0
5	100	100	5.0	100	57.3	0	95.0	0	57.3	0
6	100	100	18.8	100	51.2	0	81.2	0	51.2	0

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของซีเรียมและแลนทานัมในสารละลายป้อน = 100 ppm ปริมาตรของละลายป้อนและน้ำกลับ = 5 ลิตร, ความเข้มข้นของ $H_2SO_4 = 0.2M$, ใช้ Na_2CO_3 เป็นสารละลายน้ำกลับเข้มข้น 0.5M อัตราการไหลของสารละลายป้อนและน้ำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Purely Extraction and Separation of Mixture of Cerium(IV) and Lanthanum(III) Via Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

Pancharoen Ura[†], Ramakul Prakorn, and Pattaweekongka Weerawat*

Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

**Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand*

Received January 18, 2005; Accepted September 21, 2005

Abstract: We have examined the separation of tetravalent and trivalent lanthanide ions, Cerium(IV) and Lanthanum(III), respectively, from sulfate media through a liquid membrane. Tri-*n*-octylamine (TOA) was used as an extractant dissolved in kerosene. The liquid membrane was supported by a hollow-fiber microporous. Sodium carbonate was used in the recovery solution. Pure Cerium(IV) ions were extracted and recovered, but Lanthanum(III) ions were not extracted by TOA because of the different forms of the Cerium(IV) and Lanthanum(III) ions in the sulfate solution. The transport system was studied as a function of several variables: the concentration of the sulfuric acid feed solution, the concentration of TOA in the liquid membrane, the concentration of sodium carbonate in the stripping solution, the flow rates of the feed and stripping solutions and the Lanthanum(III) that remained in the raffinate. The results indicate that the percentage extraction was highly dependent on the concentration of sulfuric acid in the feed solution; a concentration of 0.2 M provided the maximum extraction. The percentage extraction of cerium was enhanced when the concentration of TOA was increased. However, when the concentration of TOA was higher than 5 % (v/v) the percentage extraction no longer increased because of the increased viscosity of the liquid membrane. The influence of the sodium carbonate concentration in the recovery solution of each column was also studied; we found that the extraction and recovery percentages increased further because of differences in the driving force until the sodium carbonate concentration reached 1.0 M, and these phenomena also occur in recovery phase. The maximum percentage of recovery for Cerium(IV) was 67 %; 100 % selectivity was obtained.

Keywords: cerium, lanthanum, extraction, liquid membrane, hollow fiber

Introduction

Cerium(IV) and Lanthanum(III) are rare earth metals that are found in large amounts in monazite and bastnasite ores [1]. Recently they have drawn considerable attention for use in various applications: fluorescent magnetic substances, optical glasses, fiber optics, catalysis, laser property colorants for TV screens, and in ceramics industries. However, these metals tend to be provided in mixture forms. Therefore, there is great interest in methods for purifying these elements.

Liquid membrane processes seem to be promising approaches because of their selectivity and facilitated

transportation of the desire metal [2]. The simultaneous extraction and stripping operation of a liquid membrane system is very attractive. Metal ions can move from low- to high-concentration solutions through facilitated transport [2-4]. The membranes contain an extractant or a carrier that possesses the potential for selective permeation.

Liquid membrane extraction has received considerable attention because of the advantages of combining liquid-liquid extraction with membranes in a single operation. The potential advantage of membrane extraction process are:

- 1) Only small amounts of the complexing agent are required because of the continuous regeneration associated with the reversible reaction;
- 2) Extraction and stripping can be performed simultaneously in one piece of equipment, thereby reducing

[†] To whom all correspondence should be addressed.
(e-mail: ura.p@chula.ac.th)

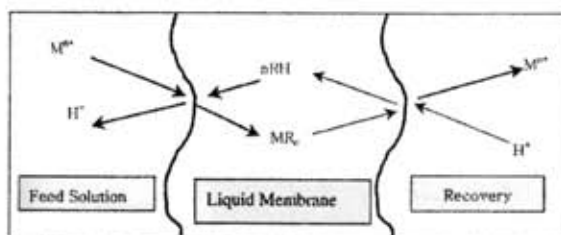


Figure 1. Counter-transport scheme for an acidic extractant.

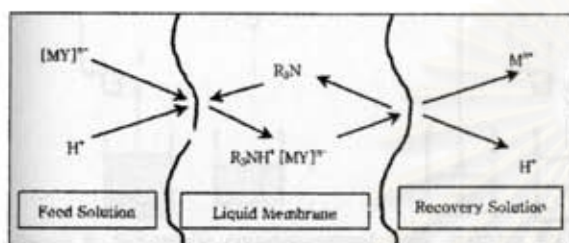


Figure 2. Co-transport scheme for a basic extractant.

investment costs;

3) Backmixing effects and loss of the complexing agent can be minimized when an appropriate membrane configuration is used;

4) Highly selective separations are possible. This feature is most useful at low solute concentrations, where an excess of the complexing agent is present and the complexation reaction is very efficient. This feature is in contrast to other separation processes, which usually do not work well at low solute concentrations.

A new type of liquid membrane configuration, the membrane contactor [6], has the potential to eliminate the shortcomings of supported liquid membranes while retaining its advantages. The advantages of Hollow-Fiber-Supported Liquid Membranes (HFSLMs) over traditional separation techniques using solid membranes are their lower capital and operating costs, low energy and extractant consumption factors, and high fluxes [7,8]. Due to these advantages, SLMs may be very useful for the recovery of metals from solutions. It should be noted that in the feed solution, the ionic forms of tetravalent and trivalent lanthanides are different when they are in sulfate media. Consequently, pure Cerium(IV) ions can be selectively separated by TOA while Lanthanum(III) ions remain in the raffinate. Therefore, 100% selectivity can be achieved.

Theory

The liquid membrane (SLM) consists of an organic solution of an extractant (carrier), which is held in a polymeric micropore through capillary forces [9]. The mechanism for the transportation of the metal ions through the liquid membrane is illustrated schematically

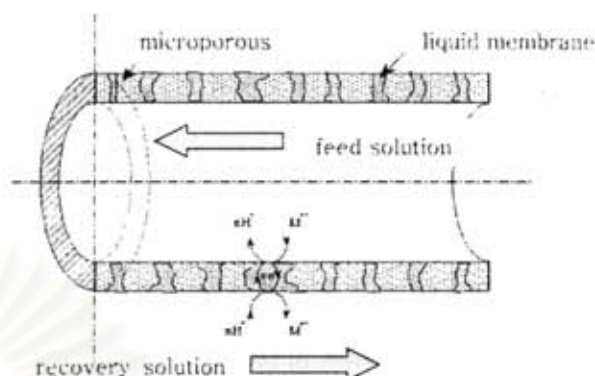


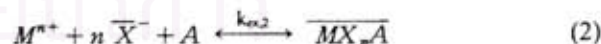
Figure 3. Flow pattern in a hollow-fiber-supported liquid membrane.

in Figure 1. The liquid membrane is positioned between the aqueous solution initially containing the metal ions (feed solution) and the aqueous solution initially containing no metal ions (recovery solution). Transportation of ions results from the driving force between the two opposite sides of the aqueous phase. In this experiment, the metal carrier, such as an acidic extractant (HR), mediates the simple extraction reaction as follows [5]:



The driving force is achieved by a hydrogen ion gradient. The transport mechanism of metal ions that occurs in this case is called counter-transport because the metal ions and hydrogen ions transport countercurrently, as shown in Figure 1. The forward reaction occurs at the feed-membrane interface and the backward reaction occurs at the membrane-recovery interface.

The other case occurs when the metal carrier is a basic or neutral extractant (A) and the metal must exist in the anion complex form [10]:



This process is also driven by a concentration gradient of hydrogen ions, but in this case the metal ions and hydrogen ions transport in the same direction. Therefore, this transport mechanism is called co-transportation.

The extraction and recovery processes illustrated schematically in Figures 1 and 2 occur in the hollow fiber module shown in Figure 3 [11]. The inside of the hollow fiber module consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane, which is trapped in hydrophobic micropores, separates the feed and recovery solutions. These solutions flow countercurrently and a liquid membrane is formed between them.

In this work, TOA, a basic extractant, was used to

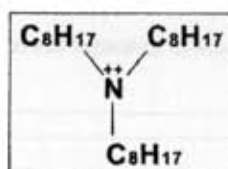


Figure 4. Chemical structure of the Tri-Octylamine (TOA).

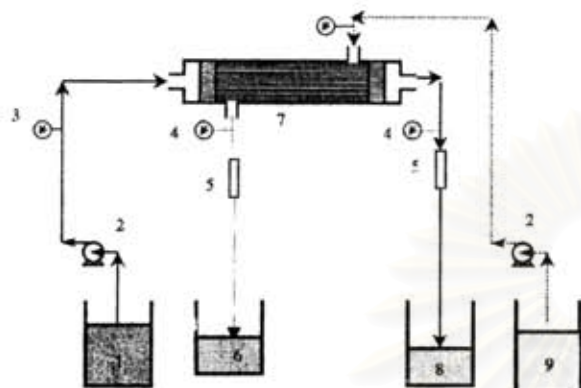


Figure 5. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode operation in a hollow-fiber-supported liquid membrane. 1 Feed reservoir, 2 gear pump, 3 inlet pressure gauges, 4 outlet pressure gauges, 5 flow meters, 6 recovery outlet reservoir, 7 hollow fiber module, 8 raffinate reservoir, 9 inlet recovery reservoir.

extract Cerium(IV) from a mixture of Cerium(IV) and Lanthanum(III) ions through a liquid membrane system.

The percentage extraction was determined as follows:

$$\% \text{extraction} = \frac{C_{i, \text{feed}} - C_{i, \text{raf}}}{C_{i, \text{feed}}} \times 100 \quad (6)$$

and the percentage recovery:

$$\% \text{recovery} = \frac{C_{i, \text{st}}}{C_{i, \text{feed}}} \times 100 \quad (7)$$

The selectivity is defined as follows:

$$S_i = \frac{C_{i, \text{st}}}{\sum_{j=1}^n C_{j, \text{st}}} \quad (8)$$

where $C_{i, \text{feed}}$, $C_{i, \text{raf}}$, and $C_{i, \text{st}}$ are the concentrations of the feed, raffinate, and outlet recovery of component i , respectively.

Experimental

Chemicals

For the liquid membrane, tri-*n*-octylamine (TOA) was used. $\text{LaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Nd_2O_3 from Merck and Aldrich

Table 1. Properties of Hollow Fiber Module [12,13]

Property	Description
Material	Polypropylene
Fiber i.d.	240 μm
Fiber o.d.	300 μm
Size of pore	0.05 μm
Number of fibers	240
Porosity	30 %
Contact area	1.4 m^2
Area per unit volume	29.3 cm^2/cm^3
Module diameter	6.3 cm
Module length	20.3 cm

were used in the feed solution whereas sodium carbonate was used in the recovery solution. All chemicals were A.R. grade and supplied by Merck.

The chemical structure of the tri-octylamine is shown in Figure 4.

Apparatus

A Hollow Fiber manufactured by Hoechst Celanese, Charlotte, NC (Liqui-Cel[®] Extra-Flow module) was used as the support material. This module uses Celgard microporous polyethylene fibers that are woven into a fabric and wrapped around a central tube feeder that supplies the shell side fluid. The woven fabric allows a more uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained when using individual fibers [12]. The properties of the hollow fiber module are listed in Table 1. The fiber was potted into a solvent-resistant polyethylene tubesheet and a shell casing in polypropylene.

Liqui-Cel[®] Laboratory Liquid/Liquid Extraction Systems were used. They are composed of two gear pumps, two variable-speed controllers, two rotameters, and two pressure gauges. The flow diagram is shown in Figure 5.

A Brookfield LV-DVII+ Viscometer was used to measure the viscosity of the liquid membrane.

Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy was used to measure the concentrations of Cerium and Neodymium.

Procedure

The feed solution was prepared by dissolution in 0.2 M H_2SO_4 . The liquid membrane was prepared by dissolution of TOA in kerosene. The recovery solution was 0.25 M Na_2CO_3 ; the organic solution containing TOA was circulated in tube and shell side of the hollow fiber for 20 min. The experiment began by flowing the feed solution in the tubeside. Simultaneously, the recovery solution was pumped into the shell side countercurrently; a once-through mode of operation was used. The flow diagram is shown in Figure 5.

The concentrations of three metal ions were measured by using

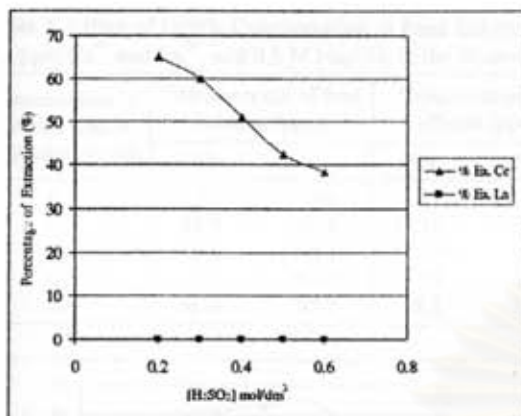


Figure 6. Plot of percentage extraction against H_2SO_4 concentration when using 1 % (v/v) TOA as the liquid membrane, 100 ppm Ce^{4+} and La^{3+} in the feed solution, and 0.5 M Na_2CO_3 in the recovery solution. The flow rates of the feed and stripping solutions were both $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

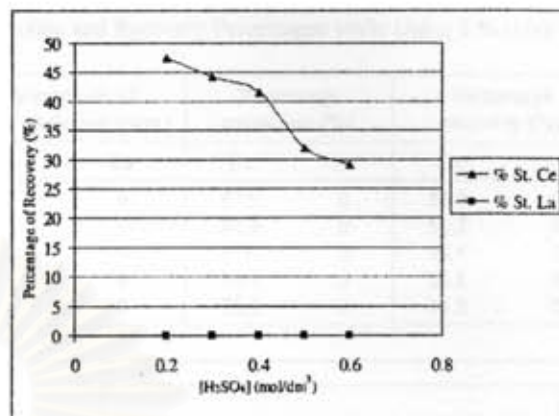


Figure 7. Plot of percentage recovery against H_2SO_4 concentration when using 1 % (v/v) TOA in the liquid membrane, 100 ppm Ce^{4+} and La^{3+} in the feed solution, and 0.5 M Na_2CO_3 in the recovery solution. The flow rates of the feed and stripping solutions were both $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

ICP Spectroscopy.

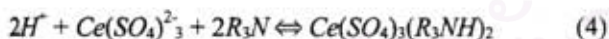
Results and Discussions

Influence of Sulfuric Acid Concentration in Feed Solution

From the liquid membrane mechanism, $Ce(SO_4)_2$ in the presence of higher sulfuric acid concentrations will result in $Ce(SO_4)_3^{2-}$ -type species [14]:

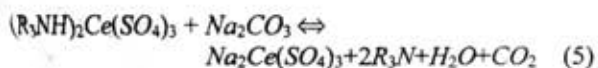


Amine molecules in an acidic aqueous solution will form a neutral species that is extractable into the organic phase. Cerium(IV) ions in sulfuric acid can be extracted as $Ce(SO_4)_3(R_3NH)_2$.



From Eqs (3) and (4), we find that Cerium(IV) in sulfate solution exists in the anionic complex form $Ce(SO_4)_3^{2-}$, but Lanthanum(III) exists in the cationic form La^{3+} . Thus, Cerium(IV) can be extracted because TOA only reacts with the anionic metal complex; Lanthanum(III) cannot be extracted. Consequently, Lanthanum(III) ions remain in the residue.

In the presence of sodium carbonate in the recovery phase, the reaction on the recovery side membrane will be:



Therefore, Cerium(IV) can be recovered purely and the selectivity being 100 %.

The extractant that carries Cerium(IV) ions from the feed solution through the liquid membrane is basic when the concentration gradient of hydrogen ions is the driving force and co-current transport occurs. From Figure 6, it is evident that the percentage extraction decreases when the sulfuric acid concentration is higher than 0.2 M. It should be noted that a low sulfate concentration in the aqueous phase may cause the Cerium ions to precipitate, which would hinder extraction [15]. Therefore, the sulfuric acid concentration in the feed solution should not be lower than 0.2 M. However, the basic extractant, TOA, can react with metal ions only in basic or low-acidity solutions [16]. Thus, the percentage extraction decreases when the sulfuric acid concentration is higher than 0.2 M; all of these results also occur in the recovery phase, as shown in Figure 7.

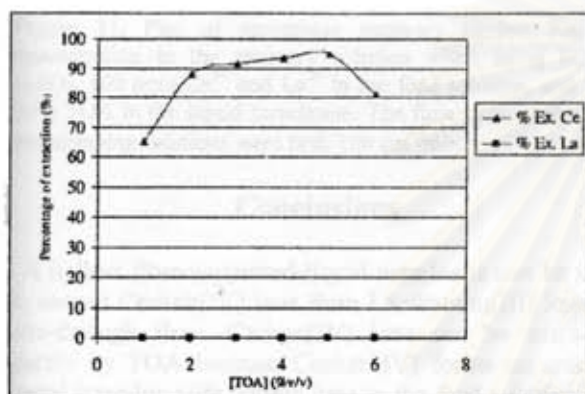
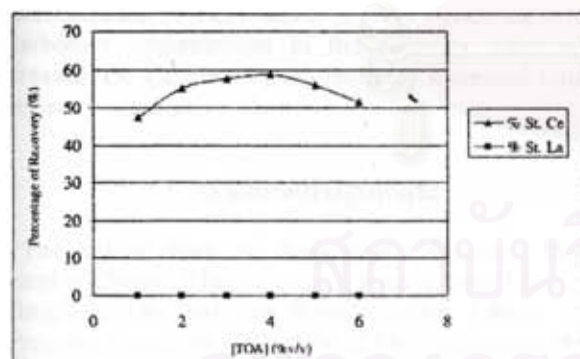
The extraction and recovery percentages were calculated using Eqs. (6) and (7), respectively, as shown in Table 2. Good agreement for material balance can be obtained. The selectivity was calculated by using Eq. (8); 100 % selectivity for Cerium(IV) ions could be achieved.

Influence of TOA Concentration in Liquid Membrane

When the TOA concentration was 1–2 % (v/v), the percentage extraction of cerium ions rose abruptly upon increasing its concentration, as shown in Figure 8. When the concentration of TOA was 5 % (v/v), the extraction and recovery percentages were maximized. When the TOA concentration exceeded 4 % (v/v) both the extraction and stripping percentages decreased because an excessive increase in the extractant concentration produced an increase in the absolute viscosity of the membrane, which generated a lower diffusion speed of the species and affected the mass transfer process [17]. The viscosities of the liquid membrane containing different

Table 2. Effect of H₂SO₄ Concentration in Feed Solution on the Extraction and Recovery Percentages while Using 2 % (v/v) TOA, 100 ppm Ce⁴⁺ and La³⁺, and 0.5 M Na₂CO₃ in the Recovery Solution

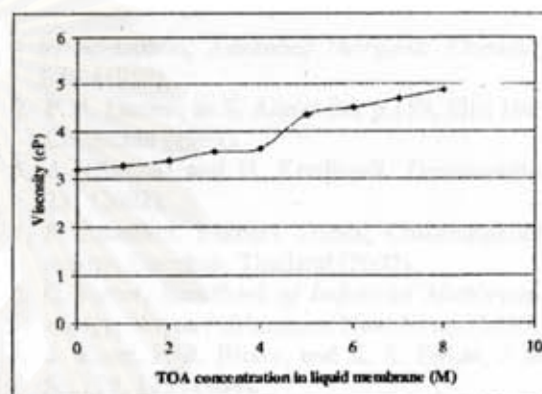
Concentration of sulfuric acid in feed solution (M)	Concentration of feed solution (ppm)		Concentration of raffinate (ppm)		Concentration of recovery solution (ppm)		Percentage extraction (%)		Percentage recovery (%)	
	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La	Ce	La
0.2	91	100	11	100	50	0	87.9	0	54.9	0
0.3	87.7	90.8	17.17	90	45	0	80.4	0	51.3	0
0.4	86.8	94.1	37.32	94	30	0	57.0	0	34.5	0
0.5	95	93.2	57.5	93	22	0	39.4	0	23.1	0
0.6	98.6	97.2	68.5	97	13	0	30.5	0	13.2	0

**Figure 8.** Plot of percentage extraction against TOA concentration in the liquid membrane when using 0.2 M H₂SO₄, 100 ppm Ce⁴⁺ and La³⁺ in the feed solution, and 0.5 M Na₂CO₃ in the recovery solution. The flow rates of the feed and stripping solutions were both 100 cm³/min.**Figure 9.** Plot of percentage recovery against TOA concentration in the liquid membrane when using 0.2 M H₂SO₄, 100 ppm Ce⁴⁺ and La³⁺ in the feed solution, and 0.5 M Na₂CO₃ in the recovery solution. The flow rate of the feed and stripping solutions were both 100 cm³/min.

concentrations of TOA are shown in Figure 10. According to the molecular kinetic interpretation of Nernst, the diffusion coefficient (D) can be defined as [9]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (6)$$

where k_B is Boltzman's constant, η is the viscosity of the

**Figure 10.** Plot of viscosity against TOA concentration in the liquid membrane.

liquid membrane, and r and T are the radius of the diffusion component and process temperature, respectively. Hence, the TOA concentrations was fixed at 5 % (v/v) for the next experiment.

All of these results occur also in the recovery phase, as shown Figure 9. The optimum value of TOA was 4 % (V/V).

Influence of Sodium Carbonate Concentration in Recovery Solution

The effect of the sodium carbonate concentration is shown in Figure 11. The recovery of cerium ions by TOA can be expressed as in the backward reaction of Eq. (1). From the Le Chatelier principle, when the hydroxide ion or the hydrogen ion concentration increases, the concentration difference of the hydrogen ions between the feed and recovery solutions increases. Therefore, more cerium ions were extracted into the liquid membrane and recovered into the recovery solution. However, at sodium carbonate concentrations higher than 1.0 M, the percentage recovery remained constant because of the limitations of the mass transfer area of the hollow fiber [18].

Material balance was not shown for all experiments. However, good agreements of the material balance were obtained.

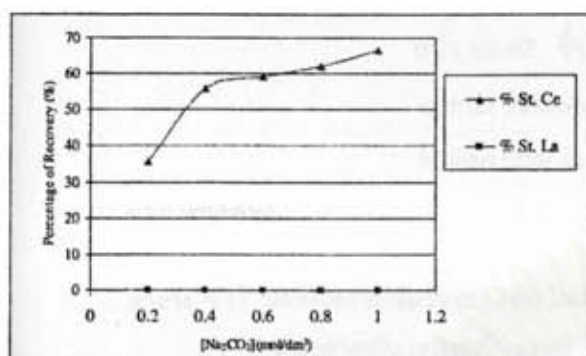


Figure 11. Plot of percentage recovery against Na_2CO_3 concentration in the recovery solution when using 0.2 M H_2SO_4 , 100 ppm Ce^{4+} and La^{3+} in the feed solution, and 5 % (v/v) TOA in the liquid membrane. The flow rates of the feed and stripping solutions were both $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Conclusions

A hollow fiber-supported-liquid membrane can be used to extract Cerium(IV) ions from Lanthanum(III) ions by one-through flow. Cerium(IV) ions can be extracted purely by TOA because Cerium(IV) forms an anionic metal complex with sulfate ions in the feed solution and TOA reacts with anions only. Lanthanum(III) remained in the residue.

The extraction and recovery percentages were dependent upon the sulfuric acid concentration of the feed solution; the optimum value was 0.2 M. The appropriate concentration of TOA was 5 % (v/v). When the sodium carbonate concentration in the recovery solution increased, the Cerium(IV) ion recovery increased into the recovery solution.

Acknowledgments

The authors thank the Separation Laboratory, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0043/2547), supported by the Thailand Research Fund; the Rare Earth Research and Development Center, Office of Atom for Peace, Bangkok, Thailand, for measurements of the concentrations of cerium and neodymium ions by ICP; and the Separation Laboratory at the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, for chemicals and apparatus.

Nomenclature

- $C_{i,feed}$: concentration of feed of component i (ppm)
 $C_{i,raf}$: concentration of raffinate of component i (ppm)
 $C_{i,xt}$: concentration of outlet strip of component i (ppm)
 HR : acidic extractant
 R_3N : basic extractant (tertiary amine)
 S_i : selectivity (%)

References

- 1 F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edn. (1988).
- 2 P. R. Danesi, in S. Algert Ed, p.159, Ellis Horwood, Chichester (1988).
- 3 A. Gherrou and H. Kerdjoudi, *Desalination*, **144**, 231 (2002).
- 4 P. Ramakul, Masters Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand (2002).
- 5 C. Porter, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications New Jersey (1990).
- 6 A. Kiani, P. R. Bhave, and K. K. Sirkar, *J. Membr. Sci.*, **20**, 125 (1984).
- 7 O. Loiacono, E. Drioli, and R. Molinari, *J. Membr. Sci.*, **28** (1986).
- 8 F. Sheng Sheng, H. Mastuyama, and M. Teramoto, *Sep. Purifi. Tech.*, **36**, 17 (2004).
- 9 Schulz, G., *Desalination*, **68**, 191 (1998).
- 10 P. Ramakul and U. Pancharoen, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 724 (2003).
- 11 K. Nakararueng, Masters Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand (2004).
- 12 A. Kumar, R. Haddad, G. Benzal, R. Ninou, and A. M. Sastre. *J. Membr. Sci.*, **174**, 17 (2000).
- 13 Hoechst Celanese Corporation, *Operating Manual Laboratory Liquid/Liquid Extraction System* (1995).
- 14 A. M. Chaudry, A. Shahid, and M. Tayyib, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 1309 (1996).
- 15 M. E. Campderris, A. Acosta, and J. Marchese, *Talanta*, **47**, 19 (1998).
- 16 P. Ramakul, K. Nakararueng, and U. Pancharoen, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1212 (2004).
- 17 F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, and J. Sapag, *Miner. Eng.*, **18**, 33 (2005).
- 18 W. Pattaweekongka, N. Vijitchalermping, and U. Pancharoen, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 1092 (2003).

ก.2.4 การนำทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาใช้กับเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง
โดยทดลองกับไอออนของซีเรียม

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร : The Korean Journal of Chemical Engineering ปี ที่ 23 ฉบับที่ 1
หน้า 85-92 ชื่อเรื่อง "Mass transfer modeling of membrane
carrier system for extraction of Ce(IV) from sulfate media using
hollow fiber supported liquid membrane", เมื่อปี 2005

ผลการทดลอง :

ตาราง ก-17 ผลของความเข้มข้นของ TOA ในเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงต่อการสกัดแยกซีเรียมที่
เวลาต่าง ๆ กัน (หน่วยเป็น ppm)

เวลา (นาท)	ความเข้มข้นของ TOA ในเยื่อแผ่นเหลว (% โดยปริมาตร)								
	2	3	4	5	6	7	8	9	0
0	100	100	100	100	100	100.0	100.0	100	100
5	99.0	98.0	97.5	95	93.5	91.0	88.0	87.0	86.0
10	98.5	96.5	95.0	93.5	83.0	77.0	77.0	76.0	73.0
15	98.0	94.5	93.5	90.5	74.5	68.0	66.0	65.5	64.0
20	97.0	93.0	91.0	87.0	67.0	59.0	58.0	55.0	53.0
25	96.5	90.5	89.5	83.0	55.5	51.0	49.0	47.0	44.0
30	96.0	89	86.0	76.0	48.0	43.0	42.0	38.5	35.0
35	95.0	86.5	84.0	72.0	41.0	35.5	34.0	32.0	28.5
40	94.0	84.0	80.0	66.0	36.0	30.0	27.0	24.0	21.5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Mass transfer modeling of membrane carrier system for extraction of Ce(IV) from sulfate media using hollow fiber supported liquid membrane

Ramakul Prakorn, Pattaweekongka Weerawat* and Pancharoen Ura[†]

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Patumwun, Bangkok, Thailand. 10330

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand. 73000

(Received 29 December 2004 • accepted 22 August 2005)

Abstract—A theoretical and experimental study on the extraction and stripping of Ce(IV) ions from sulfate media using microporous hydrophobic hollow fiber supported liquid membrane has been performed. The experiments were made in the recycling mode. Tri-n-octylamine (TOA) was used as extractant diluted in kerosene and sodium hydroxide was used as strip solution. The mathematical model focused on the extraction side of a liquid membrane system. The aqueous feed mass transfer coefficient (k_f) and the organic mass transfer coefficient (k_m) which were calculated from the model were 9.47×10^{-2} and 6.303 cm/s, respectively. Therefore, the rate controlling step is the diffusion of the cerium complex across a liquid membrane. In addition, the mass transfer modeling was performed and the validity of the developed model was evaluated with experimental data and found to tie in well with the theoretical value when the concentration of TOA was higher than 5% (v/v).

Key words: Cerium, Extraction, Liquid Membrane, Hollow Fiber, Modeling

INTRODUCTION

Liquid membrane extraction is an attractive hydrometallurgical process for separate precious or rare earth metal ions from aqueous solutions. Metal ions can move from low to high concentration solutions by driving force. The membranes contain an extractant or a carrier which possesses the potential for selective permeation by using the facilitated transport mechanism [Gherrou and Hacene, 2002]. Liquid membrane extraction has received considerable attention due to the advantages of combining liquid-liquid extraction and membranes in a single operation.

The potential advantages of membrane extraction process are:

1. Only small amounts of complexing agent are required due to the continuous regeneration associated with the reversible reaction. As a consequence, operating costs can be reduced;
2. Extraction and stripping can be carried out simultaneously in one equipment, reducing investment costs;
3. Backmixing effects and loss of complexing agent can be minimized when an appropriate membrane configuration is used.
4. Highly selective separations are possible. This feature is most useful at low solute concentration whereas excess of complexing agent is present and the complexation reaction is very efficient. This is in contrast to other separation processes, which do not usually work well at low solute concentrations.

A new type of liquid membrane configuration, the membrane contactor [Kiani et al., 1984], with the potential to eliminate the shortcomings of supported liquid membranes while retaining its advan-

tages is gaining importance. It has been applied to a large variety of systems including extraction of fermentation products [Hano et al., 1993; Basu and Sirkar, 1991; Dahuron and Cussler, 1988], pollutant [Basu et al., 1998; Yun et al., 1992; Tompkins et al., 1992] pharmaceutical products [Prasad and Sirkar, 1989; Basu and Sirkar, 1992] and metals [Alexander and Callahan, 1987; Matsumoto et al., 1987; Yi, 1995; Yang and Fane, 1999]. The advantages of Hollow Fiber Supported Liquid Membranes (HFSLMs), over traditional separation techniques include lower capital and operating costs, low energy and low extractant consumption factors and high fluxes compared to solid membranes [Loiacono et al., 1986; Sheng et al., 2004]. Due to these advantages, SLMs may be very useful for the recovery of metals from solutions.

In this paper, we focused on the modeling of hollow fiber supported liquid membrane to recover cerium ions from sulfate media. A model is presented which describes the transport mechanism, indicating different rate-controlling steps, the effect of TOA concentration on the permeability coefficient, the aqueous feed mass transfer coefficient (k_f) and the organic mass transfer coefficient (k_m), all of which were investigated by the model in order to find their value and the rate-controlling step. Moreover, the theoretical and experimental data were compared.

THEORY

A liquid membrane composed of diluent and extractant was immobilized in the pores of a hydrophobic microporous supporter which binds one of the components very selectively from the feed solution. The SLM separated the aqueous feed solution and the strip solution. The species are accumulated in the strip at a concentration generally greater than that in the feed solution. The permeation of the species is due to a chemical potential gradient (the driving

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ura.p@chula.ac.th

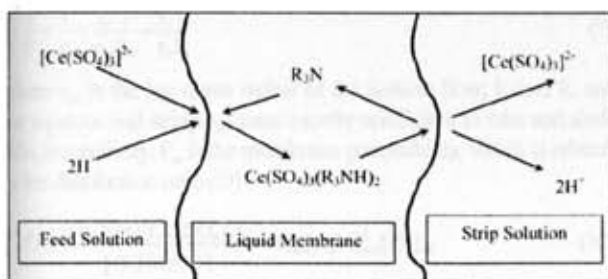


Fig. 1. Co-transport scheme for extraction of Ce(IV).

force of the process) existing between two opposite sides of the SLM [Schulz, 1988; Ramakul and Pancharoen, 2003] and is described as follows [Porter, 1990]:

The metal ions are complexed by extractant at the interface feed-phase/membrane and the complex formed diffuses through the membrane phase to the interface membrane/strip-phase where the de-complexation of the metal ions occurs. In this case, the carrier is being a basic extractant. The transport mechanism of metal ions that occurs in this case, called co-transport, is shown in Fig. 1, and metal ions must be in anion complex form [Porter, 1990]. The chemistry of extraction is shown in Eq. (2) [Ramakul, 2002].

The hollow fiber module consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane, solution of TOA in kerosene, was trapped in hydrophobic micropore due to capillary force [Schulz, 1988] and separated feed and strip solution. In this work, cerium sulfate as feed phase was flowing in tube side and sodium hydroxide as stripping phase was flowing in the shell side. Feed solution and strip solution flow countercurrently and liquid membrane was between them as shown in Fig. 2 [Ramakul and Pancharoen, 2003; Ramakul et al., 2004].

1. The Extraction Equilibrium

The extraction of Ce(IV) by TOA as extractant dissolved in kerosene has been studied and described elsewhere [Pattaweepongka, 2004]. The $Ce(SO_4)_2$ in presence of higher sulfuric concentration will result in $Ce(SO_4)_2^{2-}$ type species [Chaudry, 1996]:



Amine molecules in an acidic aqueous solution will form a neutral

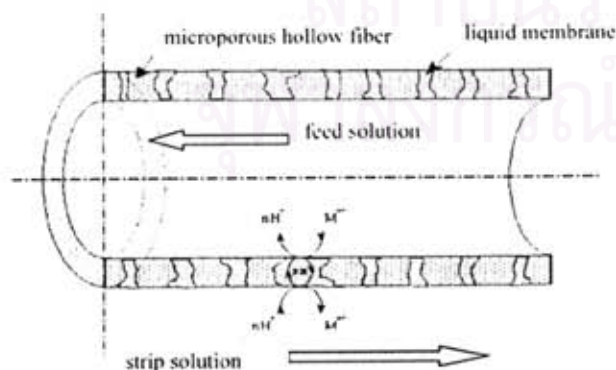


Fig. 2. Flow pattern in hollow fiber supported liquid membrane [Ramakul and Pancharoen, 2003].

species, which is extractable into the organic phase:



Ce(IV) ions in sulfuric acid can be extracted as $Ce(SO_4)_2^{2-}$.

In the presence of sodium hydroxide in the stripping phase the reaction on the stripping side membrane will be:



From the extract reaction in Eq. (2), the extraction equilibrium (K_{ex}) can be described as:

$$K_{ex} = \frac{[(R_3NH)_2Ce(SO_4)_2]_{org}}{[R_3N]_{org}^2 [H^+]_{aq}^2 [Ce(SO_4)_2^{2-}]_{aq}} \quad (4)$$

D, the distribution ratio for Ce(IV), is given by

$$D = \frac{[(R_3NH)_2Ce(SO_4)_2]_{org}}{[Ce^{4+}]_{aq}} = K_{ex} [R_3N]_{org}^2 [H^+]_{aq}^2 \quad (5)$$

The distribution ratio could be present as

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [R_3N]_{org} - 2pH \quad (6)$$

The value of K_{ex} for Ce(IV) with TOA was found to be 0.653 [Pattaweepongka, 2004].

2. Determining of Permeability Coefficients

Considering linear concentration gradients, fast interfacial reactions and the distribution ratio of metal ions between feed and membrane phase being much higher than that between the membrane phase and stripping phase, the final equation obtained for permeability could be expressed as suggested by Danesi [1984].

$$-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f0}} \right) = AP \frac{\beta}{\beta+1} t \quad (7)$$

where

$$\beta = \frac{Q_f}{PL \varepsilon \pi N r_f} \quad (8)$$

P is permeability coefficient. C_f and C_{f0} are cerium ions concentration at time t and 0, respectively. A and V_f are effective area of the membrane and volume of the feed, respectively. Q_f is volumetric flow rate of feed solution that flows through the tube side. Plot $V_f \ln(C_f/C_{f0})$ versus t. Therefore, $AP(\beta/\beta+1)$ is the slope and P can be obtained by analytical calculation. Where L, N, r_f , and ε are the length of the fiber, number of hollow fibers in the module, internal radius of hollow fiber and porosity of hollow fiber, respectively.

3. Mass Transfer Modeling

The mathematical model of a hollow fiber supported liquid membrane for the separation of cerium(IV) using permeability coefficient depends on three mass transfer resistances because the number of steps of the transport mechanism is three. One of them is the resistance when the liquid is flowing through the hollow fiber lumen. The second resistance is the diffusion of the cerium complex across liquid membrane that is immobilized in the porous wall of the fiber. The third resistance is due to the strip solution and organic interface at the outside of the fiber. The mass transfer resistance is the reciprocal of the mass transfer coefficient and the relation is given as the following [Rathore, 2001]:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_m} \frac{1}{P_m} + \frac{r_j}{r_o} \frac{1}{k_o} \quad (9)$$

where r_m is the log-mean radius of the hollow fiber, k_i and k_o are the aqueous and stripping mass transfer coefficient in tube and shell side, respectively. P_m is the membrane permeability, which is related to the distribution ratio (D)

$$D = \frac{[(R_3NH)_2Ce(SO_4)_2]_{org}}{[Ce(SO_4)_2]_{aq}} = K_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]_{aq}^2 \quad (10)$$

and the relation of D and P_m is [Rathore, 2001]

$$P_m = Dk_m \quad (11)$$

Combining Eqs. (10) and (11), we get

$$P_m = K_m k_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]_{aq}^2 \quad (12)$$

where k_m is the membrane mass transfer coefficient.

Substituting P_m in Eq. (9) into Eq. (9) and assuming the strip reaction is instantaneous, the contribution of stripping phase is neglected. Therefore, Eq. (9) is expressed as

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_m K_m k_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]_{aq}^2} \quad (13)$$

EXPERIMENTAL

1. Reagents

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ and H_2SO_4 were used in feed solution. Tri-n-Octylamine was used as extractant and the diluent was kerosene and NaOH was used as strip solution. All chemicals were A.R. grade and supplied by Merck.

2. Apparatus

The Hollow Fiber, which is manufactured by Hoechst Celanese, Charlotte, NC (Liqui-Cel[®] Extra-Flow module), was used as a support material. This module uses Celgard[®] microporous polyethylene fibers that are woven into fabric and wrapped around a central tube feeder that supplies the shellside fluid. Woven fabric allows more uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained with individual fibers. The property of the hollow fiber module is specified in Table 1. The fiber is potted into a solvent-resistant polyethylene tubesheet and shell casing in polypropylene.

The Liqui-Cel[®] Laboratory Liquid/Liquid Extraction Systems

Table 1. Property of hollow fiber module [Hoechst Celanese Corporation, 1995]

Properties	Description
Materials	Polypropylene
Fiber i.d.	240 μ m
Fiber o.d.	300 μ m
Size of pore	0.05 μ m
Porosity	30%
Contact area	1.39 m ²
Area per unit volume	29.3 cm ² /cm ³
Module diameters	6.3 cm
Module length	20.3 cm

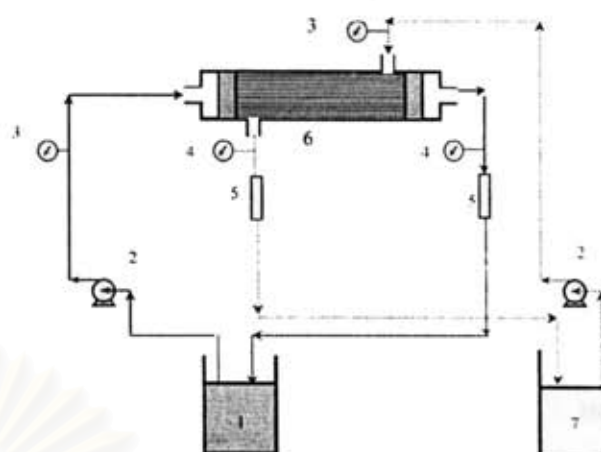


Fig. 3. Schematic counter-current flow diagram for recycling mode operation in hollow fiber supported liquid membrane.

1. Feed reservoir
2. Gear pump
3. Inlet pressure gauges
4. Outlet pressure gauges
5. Flow meters
6. Hollow fiber module
7. Strip reservoir

were used. They are composed of two gear pumps, two variable speed controllers, two rotameters and two pressure gauges. The flow diagram is shown in Fig. 3.

The concentration of cerium ions were measured by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP).

3. HFSLM Preparation and Methods

The feed solution was made by dissolution of $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ and H_2SO_4 . The concentration of Ce(IV) was 100 ppm and the concentration of H_2SO_4 was 0.5 M due to the optimized concentration [Chaudry, 1996]. The liquid membrane phase was prepared by dissolution of TOA in kerosene. The strip solution was NaOH. The organic solution which contained TOA was circulated in the tube and shell side for 20 minutes. After that, the experiment was started by flowing the feed solution into the tube side of both hollow fiber modules. Simultaneously, the strip solution was pumped into the shell side of hollow fiber module countercurrently, and once-through-mode operation was used. The module was operated in recycling mode and schematic of the process is shown in Fig. 3. In this work, feed containing 100 ppm Ce(IV) in sulfate media and strip containing 0.5 M NaOH was used. Samples of 2 cm³ were taken out at different times from the feed and strip tanks. Membrane permeabilities were determined by monitoring $Ce(SO_4)_2$ concentration by ICP in the raffinate and as a function of time.

RESULTS AND DISCUSSION

1. The Effect of TOA Concentration on the Extractability of Ce(IV)

Fig. 4 shows the relation of cerium concentration in feed solution versus time at different concentrations of TOA, which shows that the extractability was very poor when TOA concentration was lower than 5% (v/v) but abruptly increased when the TOA concentration was higher than 5% (v/v) to 10% (v/v).

2. Calculation of Permeability

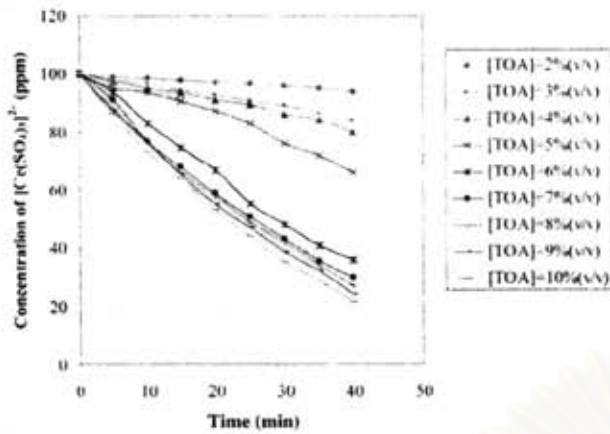


Fig. 4. Plot of cerium concentration in feed solution against time while using different TOA concentration.

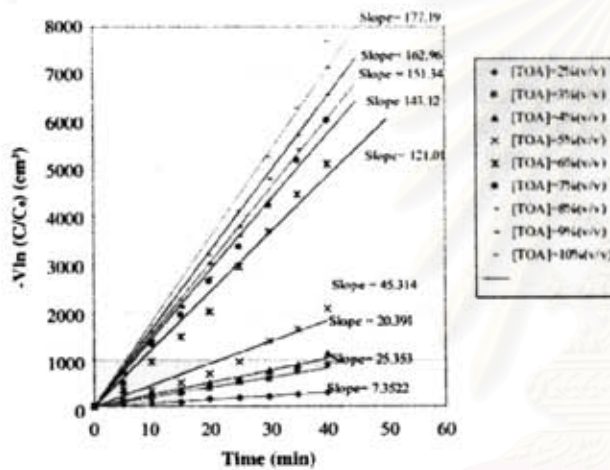


Fig. 5. Plot of $-V_f \ln(C_f/C_{f,0})$ of feed tank against time while using different TOA concentration.

The relation of $-V_f \ln(C_f/C_{f,0})$ versus time is shown in Fig. 5, and the permeability can be calculated from Eq. (7) and Eq. (8). The permeabilities of Ce(IV) which will be used with the calculation for the concentration of TOA of 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10% (v/v) were 5.43×10^{-4} , 1.61×10^{-3} , 1.76×10^{-3} , 4.10×10^{-3} , 1.97×10^{-2} , 3.04×10^{-2} , 3.60×10^{-2} , 4.77×10^{-2} and 7.12×10^{-2} , respectively.

3. Calculation of Mass Transfer Coefficients and Diffusion Coefficient

The aqueous and membrane mass transfer coefficient, k , and k_m , respectively, can be evaluated by using Eq. (14) as follows:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{K_m k_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]^2} \quad (14)$$

When we plot $(1/P)$ as a function of $1/[R_3N]^2$ for different concentrations of R_3N as shown in Fig. 6, a straight line with slope $r/r_o K_m k_m$ and ordinate of $1/k_i$ results. Therefore, from Fig. 6, the values of k and k_m can be calculated from the slope and ordinate as 9.47×10^{-2} and 6.303 cm/s, respectively. The membrane mass transfer coefficient (k_m) was much higher than the aqueous feed mass transfer co-

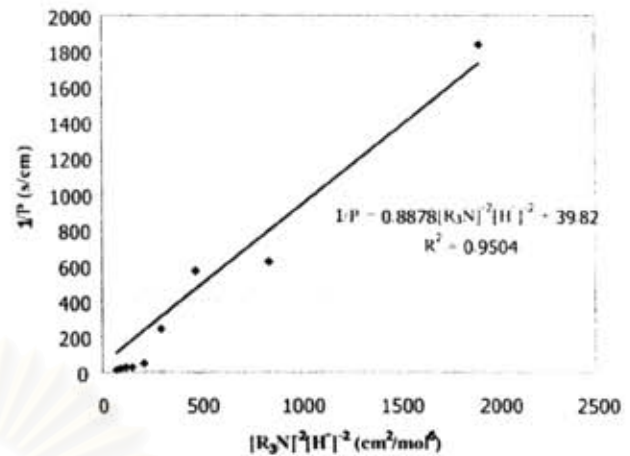


Fig. 6. Plot of $1/P$ as a function of $1/[H^+]^2 [R_3N]^2$.

efficient (k). From this result, the rate controlling step is the mass transfer in aqueous film between feed solution and liquid membrane.

4. Flux Modeling of Cerium(IV)

We consider the reaction of extraction in Eq. (2). We denote $[Ce]_{org}$ and $[Ce]_{int}^{org}$ as the concentration of cerium complex in organic phase and at the interface between the feed and organic phase, respectively.

Where

$$[Ce]_{org} = [(R_3NH)_2 Ce(SO_4)_2]_{org} \quad (15)$$

and from equilibrium constant in Eq. (4), we can rewrite that

$$[Ce]_{org} = K_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]^2 [Ce(SO_4)_2]_{int} \quad (16)$$

From the relation [Aamrani, 1999]

$$J_m \theta_m = [Ce]_{int} \quad (17)$$

and

$$J_m \theta_m = [Ce(SO_4)_2]_{int} - [Ce(SO_4)_2]_{int} \quad (18)$$

where $\theta_m = 1/k_m$ and $\theta_o = 1/k$, are the aqueous and organic mass transfer resistances, respectively, and $[Ce(SO_4)_2]_{int}$ and $[Ce(SO_4)_2]_{int}$ are the concentration of cerium ion complex in feed solution and at interface at time t , respectively.

$[Ce]_{int}^{org}$ in Eq. (16) was substituted in Eq. (17) to obtain

$$[Ce(SO_4)_2]_{int} = \frac{J_m \theta_m}{K_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]^2} \quad (19)$$

Substituting this expression into Eq. (18) and assuming that $J_m = J_o = J$ due to steady state, the flux equation is

$$J = \frac{K_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]^2}{\theta_m + \theta_o K_m [R_3N]_{org}^2 [H^+]^2} [Ce(SO_4)_2]_{int} \quad (20)$$

According to the membrane phase

$$[R_3N]_{org}^{tot} = [R_3N]_{org} + 2[Ce]_{org} \quad (21)$$

where $[R_3N]_{org}^{tot}$ is the total concentration of tri-n-octylamine and $[R_3N]_{org}$ is the free extractant concentration. We assume $[R_3N]_{org}$ can be neglected. Therefore,

$$[R_3N]_{org}^{tot} \approx 2[Ce]_{org} \quad (22)$$

Combining Eq. (4), Eq. (15) and Eq. (22) and rearranging, we get

$$[R_3N]_{org}^2[H^+]^2 = \frac{[R_3N]_{org}^{im}}{2K_m[Ce(SO_4)_2]_i} \quad (23)$$

Substituting Eq. (23) into Eq. (20) and rearranging, we obtain

$$J = \frac{[R_3N]_{org}^{im}}{2\theta_m[Ce(SO_4)_2]_i + \theta[R_3N]_{org}^{im}} [Ce(SO_4)_2]_i \quad (24)$$

Because the concentration of cerium at interface ($[Ce(SO_4)_2]_i$) cannot be measured, Eq. (18) was substituted and rearranged into a quadratic equation.

$$2J^2\theta_m\theta_i - (2\theta_m[Ce(SO_4)_2]_i + \theta[R_3N]_{org}^{im})J + [R_3N]_{org}^{im}[Ce(SO_4)_2]_i = 0 \quad (25)$$

The flux equation was solved to

$$J = \frac{2\theta_m[Ce(SO_4)_2]_i + \theta[R_3N]_{org}^{im} \pm \sqrt{(2\theta_m[Ce(SO_4)_2]_i + \theta[R_3N]_{org}^{im})^2 - 8\theta_m\theta_i[R_3N]_{org}^{im}[Ce(SO_4)_2]_i}}{2\theta_m\theta_i} \quad (26)$$

Due to $8\theta_m\theta_i[R_3N]_{org}^{im}[Ce(SO_4)_2]_i \ll (2\theta_m[Ce(SO_4)_2]_i + \theta[R_3N]_{org}^{im})^2$, the term of $8\theta_m\theta_i[R_3N]_{org}^{im}[Ce(SO_4)_2]_i$ can be neglected.

Therefore, we get the final expression for cerium flux:

$$J = \frac{[Ce(SO_4)_2]_i}{\theta_i} + \frac{[R_3N]_{org}^{im}}{2\theta_m} \quad (27)$$

From the definition [Chaudry, 1996; Su-Hsia, 2001]

$$J = \frac{-d[Ce(SO_4)_2]_i V}{dt A} \quad (28)$$

Combining Eq. (27) and (28) to be

$$-\frac{d[Ce(SO_4)_2]_i V}{dt A} = \frac{[Ce(SO_4)_2]_i}{\theta_i} + \frac{[R_3N]_{org}^{im}}{2\theta_m} \quad (29)$$

and integrating with initial condition of $t=0$, $[Ce(SO_4)_2]_i = [Ce(SO_4)_2]_{i,0}$, the final equation of cerium ions concentration can be expressed as:

$$[Ce(SO_4)_2]_i = \frac{\theta_i[R_3N]_{org}^{im}}{2\theta_m} + \left([Ce(SO_4)_2]_{i,0} + \frac{\theta_i[R_3N]_{org}^{im}}{2\theta_m} \right) \exp\left(-\frac{A}{V\theta_i}t\right) \quad (30)$$

In Fig. 7(a)-(e) is shown a comparison of the experimental data and the calculation from Eq. (31). When the concentration of TOA was lower than 5% (v/v), the mass transfer model was poor, but when the concentration of TOA was from 5% (v/v) and higher, the mass transfer model was valid as shown in Fig. 8(a)-(e).

Due to the result shown in Fig. 4, at a low concentration the separation result is very poor, but after increasing the concentration of the extractant to a certain level (5% (v/v)) the separation result comes out very good at this range, which hits the optimum condition of using the extractant concentration. Any higher than 10% (v/v) the

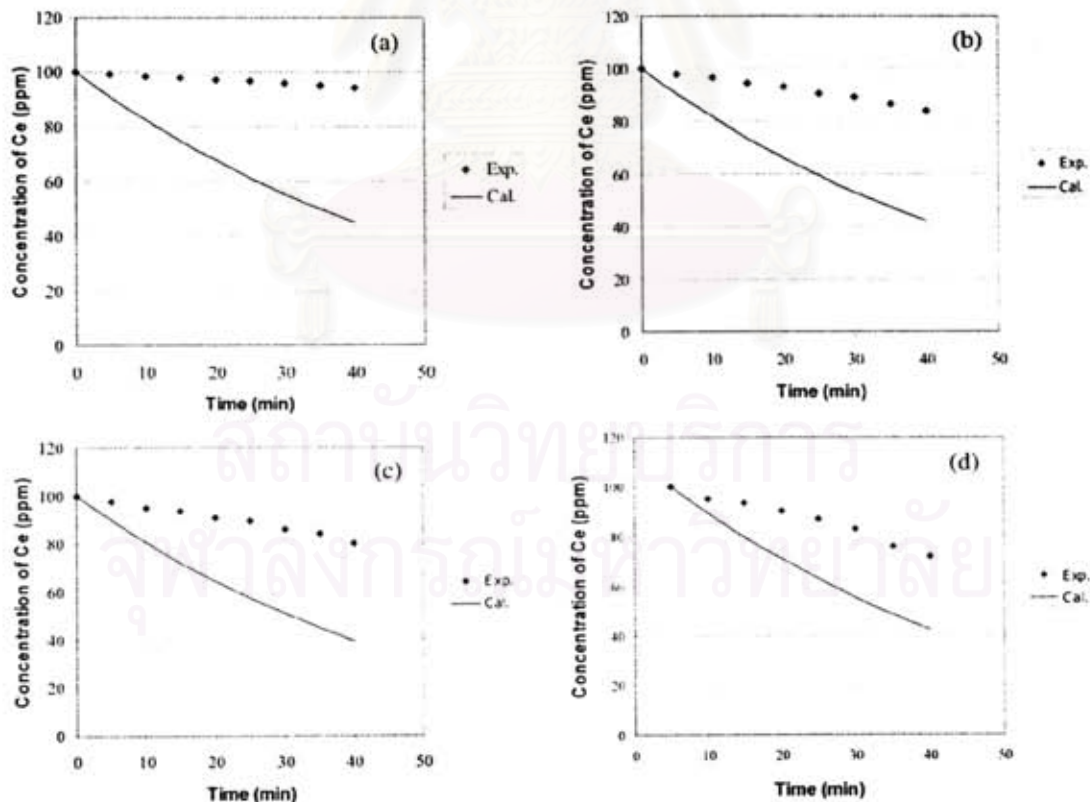
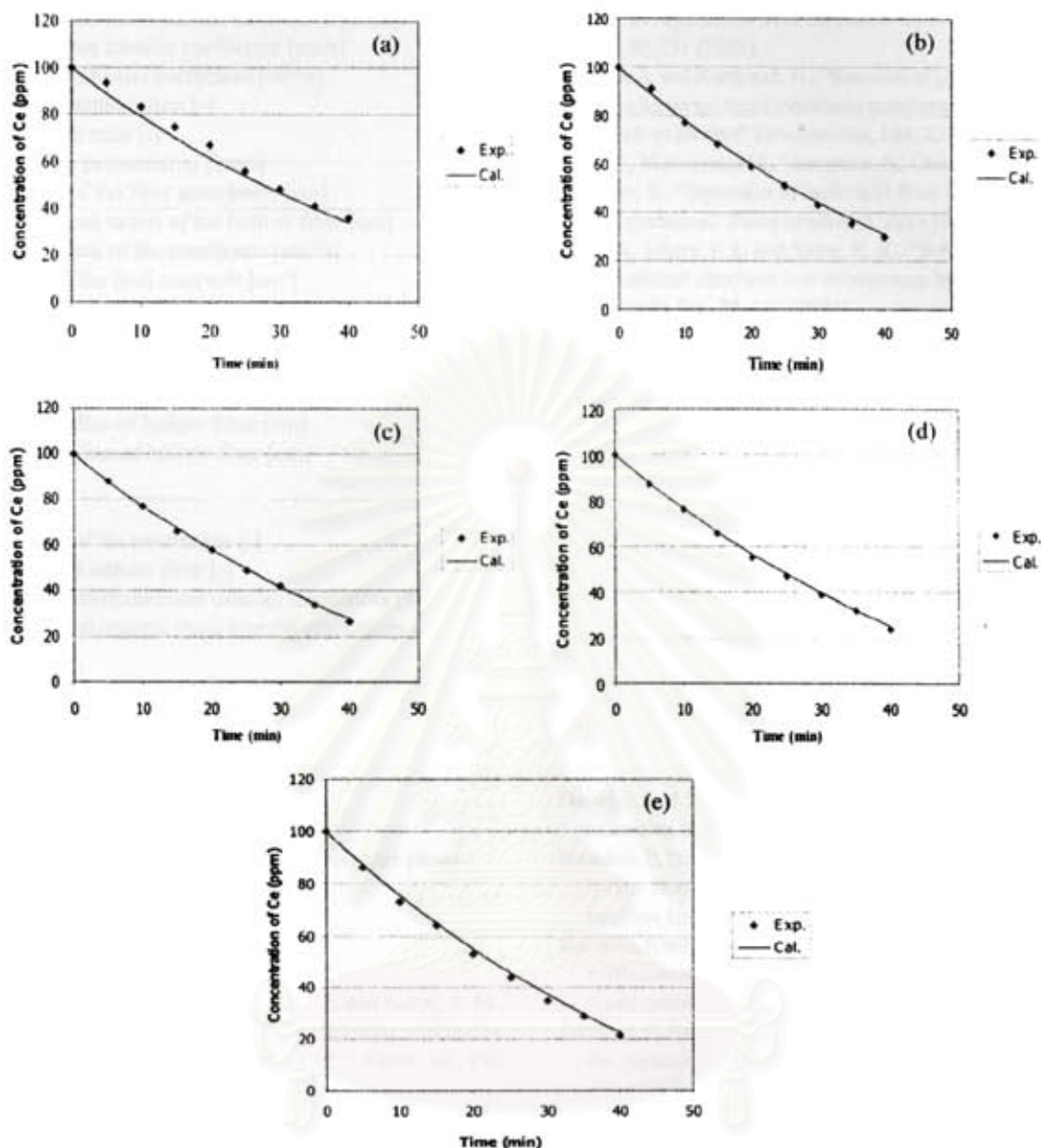


Fig. 7(a)-(d). Plot of concentration of Ce(IV) in feed solution and time when the concentrations of TOA were 2%, 3%, 4%, 5% (v/v), respectively. 100 ppm Ce(IV) in feed solution and 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M NaOH for feed and strip solution, respectively. Solid line is the result from experiment and the dashed line is from the calculation by Eq. (30).

R. Prakorn et al.



(e). Plot of concentration of Ce(IV) in feed solution and time when the concentrations of TOA were 6%, 7%, 8%, 9%, 10% (v/v), respectively, for the membrane. 100 ppm Ce(IV) in feed solution and 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M NaOH for feed and strip solution, respectively. Solid line is the result from experiment and the dashed line is from the calculation by Eq. (30).

it will increase the viscosity and slow down the membrane permeability [Ramakul et al., 2004].

CONCLUSIONS

$Ce(IV)$ ions in the form of $Ce(SO_4)_2$ can be extracted and by TOA as extractant from sulfate media by microporous polymeric hollow fiber supported liquid membrane. The aqueous mass transfer coefficient (k_a) and the organic mass transfer coefficient (k_o) which were calculated from the model were 9.47×10^{-4} cm/s, respectively. Therefore, the rate controlling step is mass transfer in aqueous film between feed solution and strip solution. The mass transfer modeling was performed and the va-

lidity of developed model was evaluated with experimental data and found to tie in well with the theoretical values when the concentration of extractant, TOA, was higher than 5% (v/v).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are highly thankful to The Separation Laboratory, Department of Chemical Engineering Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand; and also The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0043/2547) supported by Thailand Research Fund is appreciated.

NOMENCLATURE

- k_f : aqueous feed mass transfer coefficient [cm/s]
 k_m : organic mass transfer coefficient [cm/s]
 D_{eff} : effective diffusion coefficient [cm²/s]
 K_{ex} : extraction equilibrium [-]
 D : distribution ratio [-]
 P_m : membrane permeability [cm/s]
 t_m : thickness of the fiber membrane [cm]
 r_{lm} : the log-mean radius of the hollow fiber [cm]
 A : effective area of the membrane [cm²/s]
 V_f : volume of the feed reservoir [cm³]
 Q_f : volumetric flow rate of feed solution that flow through the tube side [cm³/s]
 L : length of the fiber [cm]
 N : number of hollow fiber in module [-]
 r_i : internal radius of hollow fiber [cm]
 r_o : external radius of hollow fiber [cm]

Greek Letters

- τ : tortuosity of the membrane [-]
 ε : porosity, of hollow fiber [-]
 θ_o : organic membrane mass transfer resistances [s/cm]
 θ_f : aqueous and organic mass transfer resistances [s/cm]

Superscripts

- ini : ini refer to at initial time
 t : refer to at time t

Subscripts

- f : refer to in feed phase
 i : refer to at interface between feed and organic phase
 org : refer to in organic phase

REFERENCES

- Aamrani, F. Z., Kumar, A., Beyer, L., Florido, A. and Sastre, A. M., "Mechanistic study of active transport of silver (I) using sulphur containing novel carriers across liquid membrane," *J. Membr. Sci.*, **152**, 263 (1999).
 Alexander, P. R. and Callahan, R. W., "Liquid-liquid extraction and stripping of gold with microporous hollow fiber," *J. Membr. Sci.*, **35**, 57 (1987).
 Alguacil, F. J., "Facilitated transport and separation of manganese and cobalt by a supported liquid membrane using DP-8R as a mobile carrier," *Hydrometallurgy*, **65**, 9 (2002).
 Basu, R., Prasad, R. and Sirkar, K. K., "Nondispersive membrane solvent back extraction of phenol," *AIChE J.*, **36**, 450 (1998).
 Basu, R. and Sirkar, K. K., "Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid," *AIChE J.*, **37** (1991).
 Basu, R. and Sirkar, K. K., "Pharmaceutical products recovery using a hollow fiber contained liquid membrane: a case study," *J. Membr. Sci.*, **75**, 131 (1992).
 Chaudry Ashraf M., Shahid Amin and Tayyib Malik, M., "Tri-n-octylamine-xylene-based supported liquid membranes and transport of Ce(IV) Ions," *Sep. Sci. Technol.*, **31**(9), 1309 (1996).
 Dahuron, L. and Cussler, E. L., "Protein extractions with hollow fibers," *AIChE J.*, **34**(1), 130 (1988).
 Darsi, P. R., "A simplified model for the coupled transport of metal ions through hollow fiber supported liquid membranes," *J. Membr. Sci.*, **20**, 231 (1984).
 Gherrou, A. and Kerdjoudi, H., "Removal of gold as Au(Tu)₂ complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers ligands as carriers," *Desalination*, **144**, 231 (2002).
 Hano, T., Matsumoto, M., Venoyama, S., Ohtake, T., Kawano, Y. and Miura, S., "Separation of lactic acid from fermented broth by solvent extraction," *Bioseparation*, **3**, 321 (1993).
 Kiani, A., Bhave, P. R. and Sirkar, K. K., "Solvent extraction with the immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane," *J. Membr. Sci.*, **20**, 125 (1984).
 Loiacono, O., Drioli, E. and Molinari, R., "Metal ions separation and concentration with supported liquid membranes," *J. Membr. Sci.*, **28**, 123 (1986).
 Matsumoto, M., Shimauchi, H., Kondo, K. and Nakashio, F., "Kinetics of copper extraction with Kelex 100 using a hollow fiber membrane extractor," *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**(2), 301 (1987).
 Patthaveekongka Weerawat, Ramakul Prakorn, Assabumrungrat Sutichai and Pancharoen Ura, "Graphical analysis for prediction of rare earth metals ion separation via hollow fiber supported liquid membrane," *Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004)*, organised by Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry and Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand. Dec. 1-3 (2004).
 Porter Mark C., *Handbook of industrial technology membrane*, New Jersey, Noyes publications (1990).
 Prasad, R. and Sirkar, K. K., "Hollow fiber solvent extraction of pharmaceutical products: a case study," *J. Membr. Sci.*, **47**, 235 (1989).
 Ramakul, P., "Separation of mixture of lanthanum and neodymium by hollow fiber supported liquid membrane," Master Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand (2002).
 Ramakul, P. and Pancharoen, U., "Synergistic extraction and separation of mixture of lanthanum and neodymium by hollow fiber supported liquid membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 724 (2003).
 Ramakul, P., Nakararueng, K. and Pancharoen, U., "One-through selective separation of copper, chromium and zinc ions by hollow fiber supported liquid membrane," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1212 (2004).
 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," *J. Membr. Sci.*, **189**, 119 (2001).
 Schulz, G., "Separation techniques with supported liquid membrane," *Desalination*, **68**, 191 (1988).
 Sheng Sheng Fu, Hideto Mastuyama and Masaaki Teramoto, "Ce(III) recovery by supported liquid membrane using polyethylene hollow fiber prepared via thermally induced phase separation," *Sep. and Purifi. Tech.*, **36**, 17 (2004).
 Su-Hsia Lin and Ruey-Shin Juang, "Mass-transfer in hollow fiber module for extraction and back-extraction of copper(II) with LIX64N carriers," *J. Membr. Sci.*, **188**, 251 (2001).
 Tompkins, C. J., Michaels, A. S. and Peretti, S. W., "Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by membrane-supported solvent extraction," *J. Membr. Sci.*, **75**, 277 (1992).
 Uriaga, A. M., Ortiz, M. I., Salazar, E. and Irabien, J. A., "Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 1. Viability and mass-transfer evaluation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 877

- (1992).
- Yi, J. H., "Effect of the boundary layer and interfacial reaction on the time lag in support liquid membranes," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 391 (1995).
- Yang, X. J. and Fane, A. G., "Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport," *Journal of Membrane Science*, **156**, 251 (1999).
- Yun, C. M., Prasad, R. and Sirkar, K. K., "Membrane solvent removal of priority organic pollutants from aqueous waste streams," *En. Chem. Res.*, **31**, 1709 (1992).



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.3 การแยกสารประเภทโลหะกัมมันตรังสี

ก.3.1 การใช้ทฤษฎีการถ่ายเทมวลมาทำนายผลการทดลองในการแยกไอออนของยูเรเนียมและทอเรียมโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง

ได้ลงตีพิมพ์ในวารสาร: Journal of Industrial and Engineering Chemistry ปีที่ 12 ฉบับที่ 3 หน้า 673-681 ชื่อเรื่อง "Feasibility study on the separation of uranium and thorium by a hollow fiber supported liquid membrane and mass transfer modeling" เมื่อปี 2005

ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงต่อการสกัดแยกยูเรเนียมที่เวลาต่างๆกันเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมเท่ากับ 300 ppm

เวลา (นาท)	ความเข้มข้นของ HNO_3 ในเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)								
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0	300	300	300	300	300	300	300	300	300
5	299	298	291	290	288	289	287	285	282
10	295	291	280	274	268	265	263	260	257
15	291	287	261	255	246	240	240	231	225
20	285	277	245	235	225	211	214	204	195
25	280	270	229	220	208	189	189	180	164
30	273	262	218	198	185	175	169	150	137
35	265	251	203	185	170	155	147	127	109
40	257	240	185	170	152	137	130	102	90
45	250	230	177	153	140	121	110	90	81
50	245	219	166	140	122	100	92	82	76

สภาวะที่ใช้: ความเข้มข้นของ TBP ในเยื่อแผ่นเหลว = 5% อัตราการไหลของสารละลายป้อนและนำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลแบบผ่านครั้งเดียวและโหลสวนทางกัน

ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงต่อการสกัดแยกยูเรเนียมที่เวลาต่าง ๆ กันเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมเท่ากับ 400 ppm

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของ HNO_3 ในเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)								
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0	400	400	400	400	400	400	400	400	400
5	398	397	393	390	385	390	388	386	385
10	394	391	375	370	367	360	356	359	344
15	391	387	355	348	347	334	333	320	320
20	387	375	330	322	324	312	303	293	285
25	380	370	312	305	301	284	270	274	255
30	375	361	297	287	279	262	247	248	233
35	354	351	283	270	253	246	228	225	197
40	358	344	269	255	240	220	195	200	173
45	350	333	255	235	220	197	183	185	160
50	345	325	240	220	206	180	168	164	147

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของ TBP ในเยื่อแผ่นเหลว = 5% อัตราการไหลของสารละลายป้อนและนำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงต่อการสกัดแยกยูเรเนียมที่เวลาต่าง ๆ กันเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมเท่ากับ 500 ppm

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของ HNO_3 ในเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)								
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0	500	500	500	500	500	500	500	500	500
5	499	495	482	480	479	478	476	473	468
10	497	492	463	456	450	453	443	445	431
15	496	488	441	438	431	426	411	413	407
20	495	486	427	415	410	400	389	383	374
25	493	483	403	393	385	375	365	353	352
30	490	479	388	379	367	350	338	324	329
35	488	475	369	353	345	332	315	300	297
40	486	471	351	338	328	305	288	274	270

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของ TBP ในเยื่อแผ่นเหลว = 5% อัตราการไหลของสารละลายป้อนและนำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

ผลของความเข้มข้นของกรดไนตริกในเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงต่อการสกัดแยกยูเรเนียมที่เวลาต่างๆกันเมื่อความเข้มข้นของยูเรเนียมและทอเรียมเท่ากับ 600 ppm

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของ HNO_3 ในเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)								
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0	600	600	600	600	600	600	600	600	600
5	598	595	579	578	575	577	566	580	572
10	595	590	560	550	550	549	543	550	538
15	592	586	545	535	520	528	520	510	500
20	588	582	525	510	500	499	489	479	470
25	580	575	501	484	470	467	465	450	430
30	570	570	480	460	455	436	430	417	397
35	558	563	464	439	425	423	397	385	368
40	547	556	440	417	400	395	376	362	344

สภาวะที่ใช้ : ความเข้มข้นของ TBP ในเยื่อแผ่นเหลว = 5% อัตราการไหลของสารละลายป้อนและนำกลับ = 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที, โหลดแบบผ่านครั้งเดียวและไหลสวนทางกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Feasibility Study on the Separation of Uranium and Thorium by a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane and Mass Transfer Modeling

Pancharoen Ura[†], Ramakul Prakorn, Pattaveekongka Weerawat^{*}, and Hronec Milan^{**}

Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering, Chulalongkorn University Patumwun, Bangkok, Thailand. 10330

**Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand. 73000*

***Department of Organic Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic.*

Received September 13, 2005; Accepted August 16, 2006

Abstract: Extraction and stripping of uranium ions from nitrate media using a hollow fiber supported liquid membrane were studied. Tributylphosphate (TBP) diluted in kerosene was used as an extractant and sodium hydroxide was used as a stripping solution. Uranium ions were extracted using 5 % TBP (v/v) by rejecting thorium ions into raffinate. The mathematical model focused on the extraction side of the liquid membrane system. The mass transfer coefficients of the aqueous feed and the organic strip, calculated from the model, were 5.32×10^{-2} and 7.44×10^{-4} cm/s, respectively. Therefore, the rate-controlling step was the diffusion of the uranium complex ions through the liquid membrane. In addition, mass transfer modeling was performed and the validity of the developed model was evaluated through a comparison with experimental data. A good agreement existed between the experimental data and the theoretical values when the concentration of HNO_3 in the feed solution was higher than 0.3 M.

Keywords: uranium, extraction, liquid membrane, hollow fiber, modeling

Introduction

Separation methods for the recovery of uranium are useful at both the front and back ends of the nuclear fuel cycle. The separation processes generally involve solvent extraction methods, using reagents such as TBP (tri-*n*-butyl phosphate) in the PUREX cycle, a mixture of DEHPA (di-2-ethyl hexyl phosphoric acid) and TOPO (tri-*n*-octyl phosphine oxide) in the wet phosphoric acid process, or tertiary amines for the recovery from a sulphuric acid medium in the AMEX process [1,2]. Although these methods have found wide acceptance, there is a growing need to develop energy-efficient separation methods with a lower solvent inventory. Because the solvent extraction-based methods require huge amounts

of solvents that are hazardous and inflammable, liquid-membrane-based methods are becoming increasingly more popular.

The liquid membrane process, in which the liquid contains an extractant or a carrier that has the potential for selective permeation by using the facilitated transport mechanism [3], has been applied widely to the extraction and stripping of metal ions because it combines the extraction and stripping units of the liquid-liquid-extraction process in a single operation. In general, liquid membranes exist in either emulsion or supported forms. The emulsion liquid membrane (ELM) has a large transport area and a thin membrane [4]. Hence, fast solute extraction occurs. Nevertheless, the complicated demulsification process for recovery of the concentrated solute, as well as of the membrane liquid, makes the ELM process very difficult to commercialize. In addition, ELM suffers from swelling instability of the inner

[†] To whom all correspondence should be addressed.
(e-mail: ura.p@chula.ac.th)

phase. In supported liquid membranes (SLMs), a liquid is introduced into a porous membrane. The metal is extracted into the pore liquid at the feed solution/membrane interface. At the stripping solution/membrane interface, the metal is extracted back and concentrated in the stripping solution [5,6]. Although the low permeation rate and the degradation of the liquid membranes are weak points of this method, the utilization of hollow fibers in the liquid membrane surface area is still possible. The degraded membranes can be easily regenerated.

There are many kinds of supported liquid membranes, including flat-plate-type, spiral-type, and hollow fiber supported liquid membranes. The advantages of hollow fiber supported liquid membranes are that a lower amount of extractant is used than is required in the solvent extraction, they have a long life time, consume low amounts of energy, and exhibit high selectivity [7]. Therefore, in this study, the hollow fiber supported liquid membrane process was examined experimentally for the separation of a mixture of uranium and thorium from aqueous solution. This study focused on the possibility of extraction and recovery of uranium ions from nitrate media by the hollow fiber supported liquid membrane while thorium ions were rejected into the raffinate solution, and on the modeling of this process. The model presented to describe the transport mechanism reveals different rate-controlling steps. The effect of the HNO_3 concentration on the permeability coefficient was studied, and the mass transfer coefficient of the aqueous feed (k_f) and the organic strip (k_m) were determined using the model. In addition, the rate-controlling step was found. Finally, the theoretical and experimental data were compared.

Theory

A liquid membrane, which is composed of a diluent and an extractant and one of the components from the feed solution, is very selectively bound and immobilized in the pores of a hydrophobic microporous supporter. The SLM separates the aqueous feed solution and the strip solution. The species are accumulated in the strip at a concentration generally higher than that in the feed solution. The permeation of the species proceeds as a result of a chemical potential gradient (the driving force of the process) existing between the two opposite sides of the SLM [8,9]; the transport mechanism of the metal ions is described as follows [10]:

The metal ions form a complex species with the extractant at the feed-phase/membrane interface. This complex diffuses through the membrane phase to the interface between the membrane and the strip phase, where decomposition of the metal complex takes place. In this

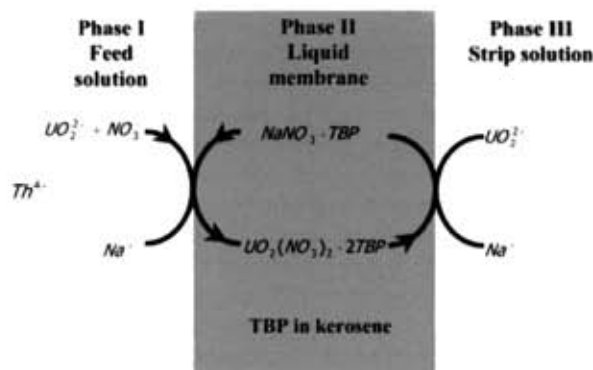


Figure 1. Transport scheme for extraction of uranium.

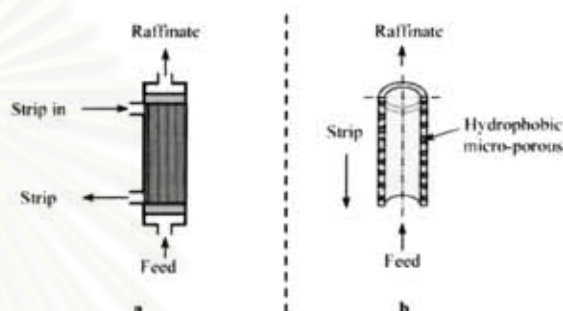


Figure 2. Liquid extraction module scheme.

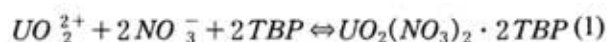
case, the carrier is a neutral extractant. The transport mechanism of metal ions occurring in this case (called counter-transport) is shown in Figure 1. The metal ions must be in an anion complex form [11].

The hollow fiber module consists of a liquid membrane and two sides for aqueous solutions. The liquid membrane (a solution of TBP in kerosene) is trapped in hydrophobic micropores as a result of capillary forces [8] and separates the feed and strip solution. In this study, uranium and thorium ions (the feed phase) flow in the tube side and sodium hydroxide (stripping phase) flow in the shell side. The feed and strip solutions flow counter-currently and the liquid membrane is immobilized between these solutions as shown in Figure 2 [9,12].

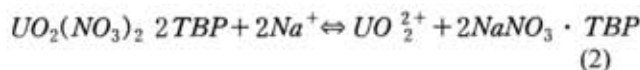
Extraction Equilibrium

When the concentration of TBP is 5 % (v/v), only uranium ions can be extracted [13] and thorium ions are rejected into the raffinate. The uranium in presence of nitric acid exists in the form of UO_2^{2+} -type species [13,14]:

The chemical extraction reaction is described [13-15] as follows:



Uranium ions in nitric acid can be extracted as $(NH_4)_2U_2O_7$. In the presence of sodium hydroxide in the stripping phase, the reaction on the stripping side of the membrane will be [15]



From the ion-extraction reaction described in Eq. (1), the extraction equilibrium (K_{ex}) can be expressed as

$$K_{ex} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2[TBP]^2} \quad (3)$$

The distribution ratio for uranium, D , is given by

$$D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]}{[UO_2^{2+}]} = K_{ex}[NO_3^-]^2[TBP]^2 \quad (4)$$

where the value of K_{ex} for uranium extracted with TBP was found to be $1.87 \text{ L}^4/\text{mol}^4$ [16].

Estimation of Permeability Coefficients

Considering linear concentration gradients, fast interfacial reactions, and the distribution ratio of metal ions between the feed and membrane phases to be much higher than those between the membrane and stripping phases, the final equation obtained for permeability can be expressed as suggested by Danesi [17].

$$V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right) = -AP \frac{\phi}{\phi + 1} t \quad (6)$$

where

$$\phi = \frac{Q_f}{PL\epsilon\pi Nr_i} \quad (7)$$

P is the permeability coefficient; C_f and $C_{f,0}$ are the uranium ion concentrations at time t and 0, respectively; A and V_f are the effective area of the membrane and the volume of the feed, respectively; Q_f is the volumetric flow rate of the feed solution that flows through the tube side. For the plot of $V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right)$ as the function of time, t [Eq. (6)], $-AP \frac{\phi}{\phi + 1}$ is the slope and can be obtained by analytical calculation. The descriptors L , N , r_i , and ϵ are the length of the fiber, the number of hollow fibers in the module, the internal radius of the hollow fiber, and porosity of the hollow fiber, respectively.

Mass Transfer Modeling

The mathematical model of the hollow fiber supported liquid membrane for the separation of uranium using the permeability coefficient depends on three mass transfer resistances because the number of steps of the transport mechanism is three. The first resistance is that when the liquid flows through the hollow fiber lumen. The second resistance is the diffusion of the uranium complex through the liquid membrane that is immobilized in the porous wall of the fiber. The third resistance is due to the strip solution and organic interface outside of the fiber. The mass transfer resistance is the reciprocal of the mass transfer coefficient, and this relation is given as follows [18]:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{p_m} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{k_s} \quad (8)$$

where r_{lm} is the log-mean-radius of the hollow fiber and k_i and k_s are the aqueous and stripping mass transfer coefficients in the tube and shell side, respectively. P_m is the membrane permeability, which is related to the distribution ratio (D) in Eq.(4); the relationship between D and P_m is [18]

$$P_m = Dk_m \quad (9)$$

By combining equations (4) and (9), we get

$$P_m = K_{ex}K_m[NO_3^-]^2[TBP]^2 \quad (10)$$

where k_m is the membrane mass transfer coefficient.

By substituting P_m from Eq. (10) into Eq. (8) and assuming the strip reaction is instantaneous, the contribution of the stripping phase is neglected [19]. Therefore, Eq. (8) is expressed as

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{K_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex}k_m[NO_3^-]^2[TBP]^2} \quad (11)$$

Experimental

Reagents

$(NH_4)_2U_2O_7$, $Th(OH)_4$, and HNO_3 were used in the feed solution. Tri-*n*-butylphosphate (TBP) was used as an extractant; the diluent was kerosene. NaOH was applied as a strip solution. All chemicals were of A.R. grade and supplied by Merck.

Table 1. Properties of the Hollow Fiber Module (Hoechst Celanese Corporation [20,21])

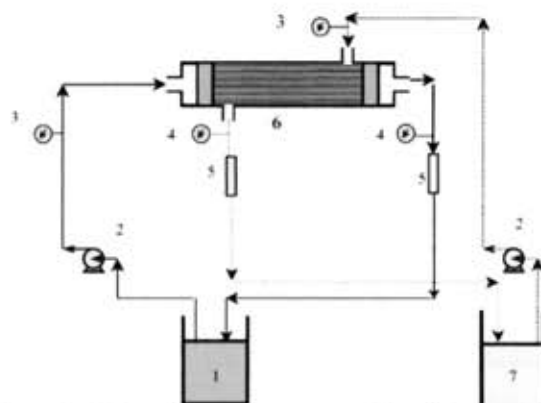
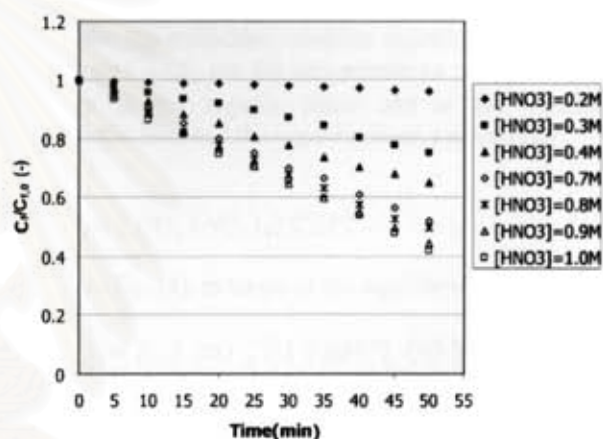
Properties	Description
Materials	Polypropylene
Fiber i.d.	240 μm
Fiber o.d.	300 μm
Size of pore	0.05 μm
Porosity	30 %
Contact area	1.39 m^2
Area per unit volume	29.3 cm^2/cm^3
Module diameters	6.3 cm
Module length	20.3 cm

**Figure 3.** Liqui-Cel[®] Extra-Flow Module.**Apparatus:**

- A Liqui-Cel[®] Laboratory Liquid/Liquid Extraction System (composed of two gear pumps, two variable speed controllers, two rotameters, and four pressure gauges) was used.
- A Liqui-Cel[®] Extra-Flow module offered by CELGARD LLC (Charlotte, NC; formerly Hoechst Celanese), shown in Figure 3, was used as a support material. This module uses Celgard[®] microporous polyethylene fibers that are woven into fabric and wrapped around a central tube feeder that supplies the shellside fluid. The woven fabric allows more-uniform fiber spacing, which in turn leads to higher mass transfer coefficients than those obtained with individual fibers. The properties of the hollow fiber module are shown in Table 1. The fiber is potted into a solvent-resistant polyethylene tubesheet, and the shell casing in polypropylene.
- Research Reactor for the NAA method
- Gamma Ray Spectrometer for the NAA method

HFSLM Preparation and Methods

The feed solution was prepared by dissolution of $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ and HNO_3 . The concentration of uranium was 500 ppm and the concentration of TBP was 5 % (v/v), the optimized concentration [13]. The liquid membrane phase was prepared by dissolution of TBP in kerosene. The strip solution was NaOH. The organic solution, which contained TBP, circulated in the tube and shell sides for 20 min. The experiment began by flowing the feed solution into the tube sides of both hollow fiber modules. Simultaneously, the strip solution was pumped into the shell side of the hollow fiber module counter-currently

**Figure 4.** Schematic counter-current flow diagram for the recycling mode operation in a hollow fiber supported liquid membrane. 1) Feed reservoir, 2) gear pump, 3) inlet pressure gauges, 4) outlet pressure gauges, 5) flow meters, 6) hollow fiber module, and 7) strip reservoir.**Figure 5.** Uranium concentrations in feed solutions plotted as a function of time while using different HNO_3 concentrations.

and the once-through-mode operation was used. The module was operated in the recycling mode; a schematic illustration of the process is shown in Figure 4. In this study, a feed containing 500 ppm uranium in nitrate solution and a strip containing 0.5 M NaOH were used. The flow rates of both the feed and stripping solutions were 100 cm^3/min . Samples (2 cm^3) were removed at different times from the feed and strip tanks. Samples (2 cm^3) were removed at the end of each experiment from the feed and stripping tanks, and the concentrations of uranium ions were determined using the Neutron Activation Analysis (NAA) method. Membrane permeabilities were determined by monitoring the uranium concentrations in the raffinate and as a function of time.

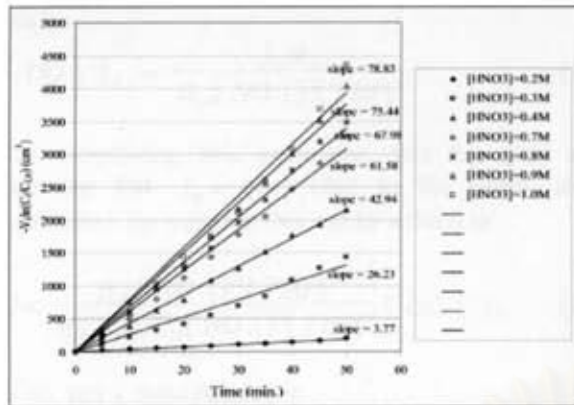


Figure 6. Plots of $-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right)$ of the feed tank against time at different HNO_3 concentrations.

Results and Discussion

Effect of HNO_3 Concentration on the Extractability of Uranium

Figure 5 shows the relationship between the uranium concentration in the feed solution as a function of time at different concentrations of HNO_3 . The extractability was very poor when the HNO_3 concentration was lower than 0.3 M, but increased abruptly when the HNO_3 concentration was higher than 0.3 M.

Calculation of Permeability

Figure 6 shows plots of $-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right)$ versus time. The permeability for uranium ions was calculated from Eqs. (6) and (7) at concentrations of HNO_3 of 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8, 0.9, and 1.0 M. The following permeabilities were obtained: 2.42×10^{-4} , 5.93×10^{-4} , 1.40×10^{-3} , 6.16×10^{-2} , 7.10×10^{-2} , 8.30×10^{-2} , and 8.89×10^{-2} cm/s, respectively.

Calculation of Mass Transfer Coefficients and Diffusion Coefficient

The aqueous and membrane mass transfer coefficients, k_i and k_m , respectively, were evaluated using equation (11) When plotting $\frac{1}{P}$ as a function of $\frac{1}{[\text{NO}_3^-]^2}$ at different HNO_3 concentrations (shown in Figure 7), a straight line with the slope $\frac{r_i}{r_{im} K_{ex} k_m [TBP]^2}$ is obtained and the ordinate is $\frac{1}{k_i}$. Thus, from Figure 7, the values of k_i and k_m calculated from the slope and ordinate were 5.32×10^{-2} and 7.44×10^{-4} cm/s, respectively. The membrane mass transfer coefficient (k_m) was much higher than the aqueous feed mass transfer coefficient (k_i). From these results, the rate-controlling step is the mass transfer in the aqueous film between the

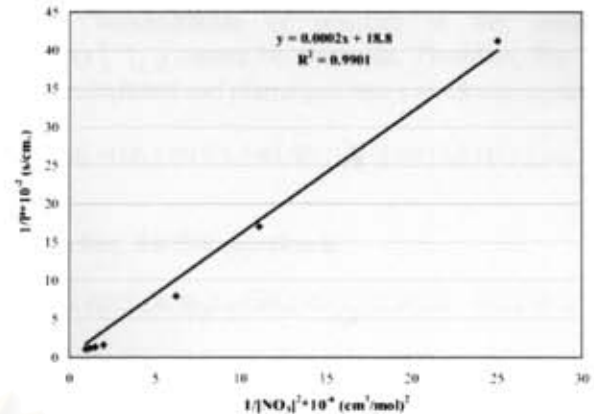


Figure 7. Plot of $\frac{1}{P}$ as a function of $\frac{1}{[\text{NO}_3^-]^2}$.

feed solution and the liquid membrane.

Flux Modeling of Uranium (VI)

Consider the extraction reaction described in Eq. (2). $[U]_{org}$ and $[U]_i$ are the concentrations of the uranium complex in the organic phase and at the interface between the feed and the organic phase, respectively. Where

$$[U]_{org} = [UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP] \quad (12)$$

and, from Eq. (4), in terms of the equilibrium constant,

$$[U]_{org,i} = K_{ex} [\text{NO}_3^-]^2 [TBP]^2 [UO_2^{2-}]_{f,i} \quad (13)$$

The experiments were operated from 0 to 40 min. The concentration of the strip solution started from 0 ppm and was much lower than concentration of the feed solution. Therefore, from the flux equation

$$J_m R_m = [U]_i - [U]_s \quad (14)$$

the concentration of the strip solution can be neglected [22]:

$$J_m R_m = [U]_i \quad (15)$$

and

$$J_m R_i = [UO_2^{2-}]_f - [UO_2^{2-}]_{f,i} \quad (16)$$

where $R_m \frac{1}{k_m}$ and $R_i \frac{1}{k_i}$ are the aqueous and organic mass transfer resistances, respectively, and $[UO_2^{2-}]_f$ and $[UO_2^{2-}]_{f,i}$ are the concentrations of the uranium ion complexes in the feed solution and at the interface at time t, respectively.

$[U]_{org,i}$ in Eq. (13) was substituted into Eq. (15) to

obtain

$$[UO_2^{2-}]_{f,i} = \frac{J_m R_m}{K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2} \quad (17)$$

By substituting this expression into Eq. (16) and assuming that $J_m = J_i = J$ (due to the steady state conditions), the equation flux can be written as

$$J = \frac{K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2}{R_m + R_i K_{ex} [NO_3^-]^2 [TBP]^2} [UO_2^{2-}]_f \quad (18)$$

The NO_3^- mass balance is

$$[NO_3^-]_o = [NO_3^-]_{free} + 2[U]_{org,i} \quad (19)$$

where $[NO_3^-]_o$ is the initial concentration of nitric acid in the feed solution.

When $[NO_3^-]_o$ is low, it can be assumed that all of NO_3^- ions react with uranium ions. Therefore,

$$[NO_3^-]_o \approx 2[U]_{org,i} \quad (20)$$

By combining Eqs. (13) and (20) and rearranging, Eq. (21) is obtained.

$$[NO_3^-]^2 [TBP]^2 = \frac{[NO_3^-]_o}{2K_{ex} [UO_2^{2-}]_{f,i}} \quad (21)$$

By substituting Eqs. (20) and (21) into Eq. (19) and rearranging, Eq. (22) is obtained.

$$J = \frac{[NO_3^-]_o}{2R_m [UO_2^{2-}]_{f,i} + R_i [NO_3^-]_o} [UO_2^{2-}]_f \quad (22)$$

The concentration of uranium at the interface ($[UO_2^{2-}]_{f,i}$) cannot be measured. Therefore, Eq. (16) was substituted and rearranged into a quadratic equation:

$$2^2 R_m R_i - (2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_o) J + [NO_3^-]_o [UO_2^{2-}]_f = 0 \quad (23)$$

Therefore, the flux equation is

$$J = \frac{2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_o + \sqrt{(2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_o)^2 - 8R_m R_i [NO_3^-]_o [UO_2^{2-}]_f}}{4R_m R_i} \quad (24)$$

Because

$$\sqrt{(2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_o)^2 - 8R_m R_i [NO_3^-]_o [UO_2^{2-}]_f} \ll 2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_o, \text{ the term } \sqrt{(2R_m [UO_2^{2-}]_f + R_i [NO_3^-]_o)^2 - 8R_m R_i [NO_3^-]_o [UO_2^{2-}]_f} \text{ can be neglected.}$$

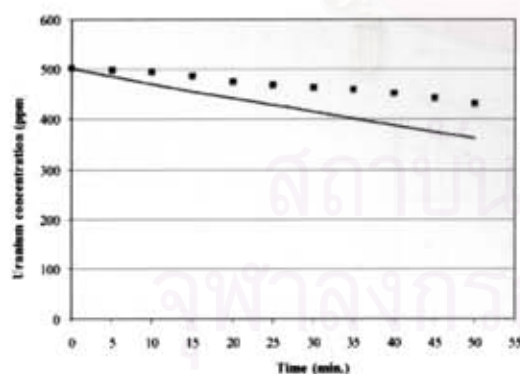
Therefore, we obtain the final expression for the uranium flux:

$$J = \left(\frac{[UO_2^{2-}]_f}{2R_i} + \frac{[NO_3^-]_o}{4R_m} \right) \quad (25)$$

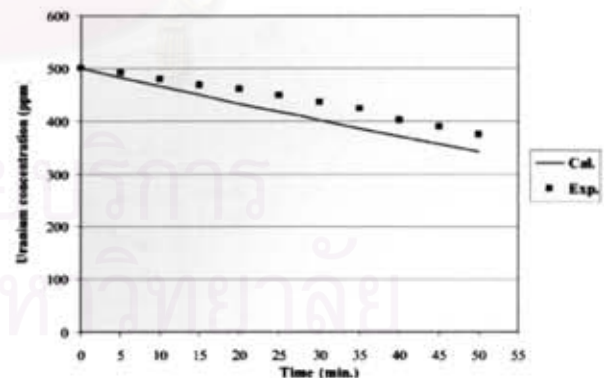
From the definition given in References [23] and [24], the following equation is obtained:

$$J = \frac{-d[UO_2^{2+}]_f}{dt} \frac{V}{A} \quad (26)$$

By combining Eqs. (25) and (26), the following equation is obtained:



(a)



(b)

Figure 8. Concentrations of uranium ions in the feed solution plotted as a function of time at HNO_3 concentrations of 0.2 and 0.3 M; 500 ppm uranium in the feed solution; 5 % TBP in the liquid membrane; 0.5 M NaOH for the strip solution. The symbols corresponded to the experimental values and the solid lines represent the values calculated using Eq. (28).

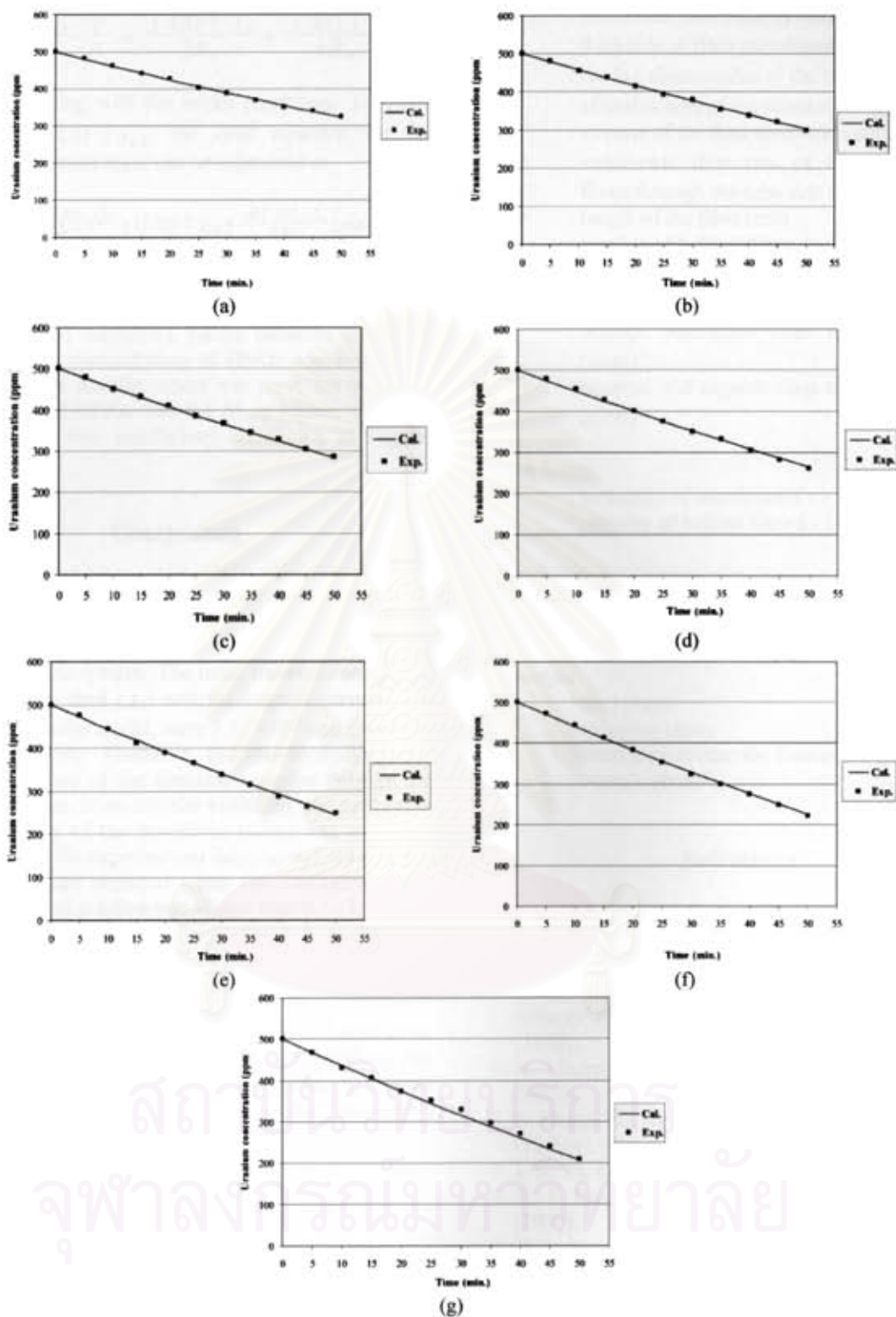


Figure 9. Concentrations of uranium ions in the feed solution plotted as a function of time at HNO_3 concentrations of 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, and 1.0 M; 500 ppm uranium in the feed solution; 5% TBP in liquid membrane; 0.5 M NaOH for the strip solution. The symbols correspond to the experimental values and the solid lines represent the values calculated using Eq. (27).

$$-\frac{d[\text{UO}_2^{2+}]_f}{dt} \frac{V}{A} = \frac{[\text{UO}_2^{2+}]_f}{2R_i} + \frac{[\text{NO}_3^-]_0}{4R_m} \quad (27)$$

and by integrating with the initial conditions $t=0$ and $[\text{UO}_2^{2+}]_f = [\text{UO}_2^{2+}]_{f,0}$, the final equation for the uranium concentration can be expressed as

$$[\text{UO}_2^{2+}]_f = \frac{-R_i [\text{NO}_3^-]_0}{2R_m} + \left([\text{UO}_2^{2+}]_{f,0} + \frac{R_i [\text{NO}_3^-]_0}{2R_m} \right) \exp \left(-\frac{A}{2VR_i} t \right) \quad (28)$$

In Figures 8a-b we provide a comparison of the experimental data and calculated values obtained using Eq. (28). When the concentration of HNO_3 was lower than 0.4 M, the mass transfer model was poor, but when the concentration of HNO_3 was 0.4 M or higher, the mass transfer model was satisfactory, as shown in Figures 9a-g.

Conclusions

Uranium ions in the form UO_2^{2+} can be purely extracted using 5 % TBP (v/v) while thorium ions are rejected into the raffinate by the hollow fiber supported liquid membrane system. The mass transfer coefficients of the aqueous feed (k_i) and the organic phase (k_m), calculated from the model, were 5.32×10^{-2} and 7.44×10^{-4} cm/s, respectively. Therefore, the rate-controlling step was the diffusion of the uranium complex through the liquid membrane. Mass transfer modeling was performed and the validity of the developed model was evaluated with respect to the experimental data; agreement with the theoretical values occurred when the concentration of HNO_3 in the feed solution was higher than 0.3 M.

Acknowledgments

We are highly grateful to the Separation Laboratory, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, and to the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/ 0043/2547) supported by the Thailand Research Fund.

Nomenclature

k_i	: aqueous feed mass transfer coefficient (cm/s)
k_m	: organic mass transfer coefficient (cm/s)
D_{eff}	: effective diffusion coefficient (cm^2/s .)
K_{ex}	: extraction equilibrium (-)
D	: distribution ratio (-)

P_m	: membrane permeability (cm/s)
t_m	: thickness of fiber membrane (cm)
r_m	: the log-mean-radius of the hollow fiber (cm)
A	: effective area of the membrane (cm^2/s)
V_f	: volume of the feed reservoir (cm^3)
Q_f	: volumetric flow rate of feed solution that flows through the tube side (cm^3/s)
L	: length of the fiber (cm)
N	: number of hollow fibers in the module (-)
r_i	: internal radius of hollow fiber (cm)
r_o	: external radius of hollow fiber (cm)
R_m	: organic membrane mass transfer resistance (s/cm)
R_i	: aqueous and organic mass transfer resistances (s/cm)

Greek letters

τ	: tortuosity of membrane (-)
ϵ	: porosity of hollow fiber (-)

Superscripts

ini	: initial time.
t	: time t.

Subscripts

f	: feed phase
s	: stripping phase
I	: interface between the feed and organic phases
org	: organic phase

References

1. R. C. Merritt, in *The Extractive Metallurgy of Uranium*, Colorado School of Mines Research Institute (1971).
2. C. K. Gupta and T. K. Mukherjee, in *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, CRC Press, USA (1990).
3. A. Gherrou and H. Kerdjoudi, *Desalination*, **144**, (2002).
4. S. Ching-Yet and Pai-Zon C., *Sep. Sci. Technol.*, **28** (13&14) (1993).
5. J. H. Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, **12** (1995).
6. X. J. Yang and A. G. Fane, *J. Membr. Sci.*, **156** (1999).
7. O. Loiacono, E. Drioli, and R. Molinari, *J. Membr. Sci.*, **28** (1986).
8. G. Schulz, *Desalination*, **68** (1988).
9. P. Ramakul and U. Pancharoen, *Korean J. Chem. Eng.*, **20** (2003).
10. C. Porter Mark, *Handbook of Industrial Technology*

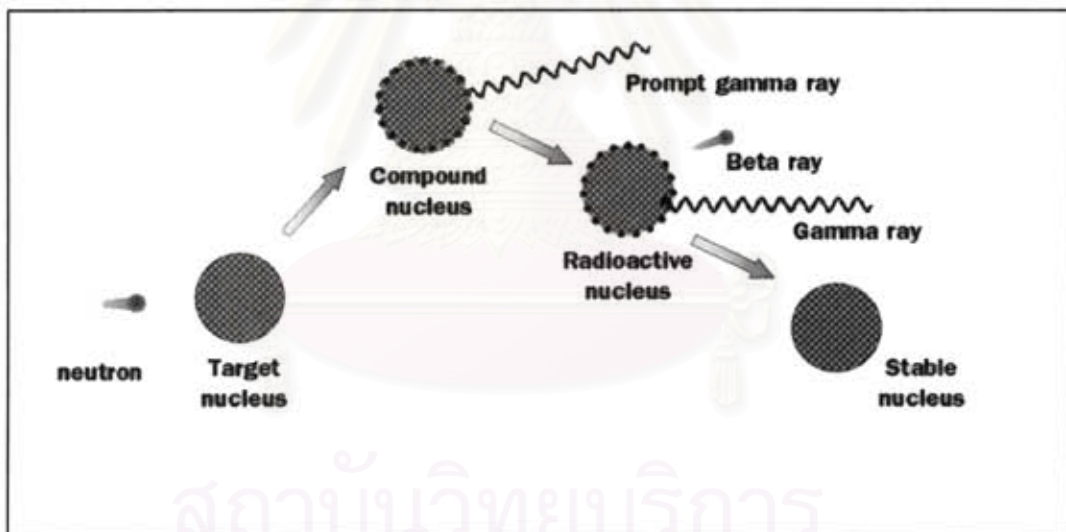
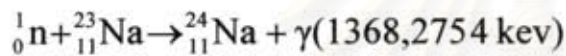
- Membrane*, Noyes Publications New Jersey (1990).
11. U. Pancharoen, P. Ramakul and W. Pattaweekongka, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11** (2005).
 12. P. Ramakul, K. Nakararueng, and U. Pancharoen, *Korean J. Chem. Eng.*, **21** (2004).
 13. P. N. Pathak, R. Veeraraghavan, D. R. Prabhu, G. R. Mahajan, and V. K. Manchanda, *Sep. Sci. Technol.*, **34** (1999).
 14. A. A. Clifford, S. Zhu, N. G. Smart, Y. Lin, C. M. Wai, Z. Yoshida, Y. Meguro and S. Iso, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **38** (2001).
 15. L. Chimuka, E. Cukrowska, L. Soko, and K. Naicker, *J. Sep. Sci.*, **26** (2003).
 16. J. Stas, A. Dahdouh, and H. Shlewit, *Periodical Polytechnical Ser. Chem. Eng.* **49** (2005).
 17. P. R. Danesi, *J. Membr. Sci.*, **20** (1984).
 18. N. S. Rathore, J. V. Sonawane, A. Kumar, A. K. Venugopalan, R. K. Singh, D. D. Bajpai, and J. P. Shukla, *J. Membr. Sci.*, **189** (2001).
 19. A. Kumar, R. Haddad, F. J. Alguacil, and A. M. Sastre, *Chem. Eng. J.*, **100** (2004).
 20. A. Kumar, R. Haddad, G. Benzal, R. Ninou, and A. M. Sastre, *J. Membr. Sci.*, **174** (2000).
 21. Hoechst Celanese Corporation, Operating Manual Laboratory Liquid/Liquid Extraction System (1995).
 22. F. Z. Aamrani, A. Kumar, L. Beyer, A. Florido, and A. M. Sastre, *J. Membr. Sci.*, **152** (1999).
 23. A. M. Chaudry, A. Shahid, and M. T. Malik, *Sep. Sci. Technol.*, **31** (1996).
 24. L. Su-Hsia, J. Ruey-Shin, *J. Membr. Sci.*, **188** (2001).



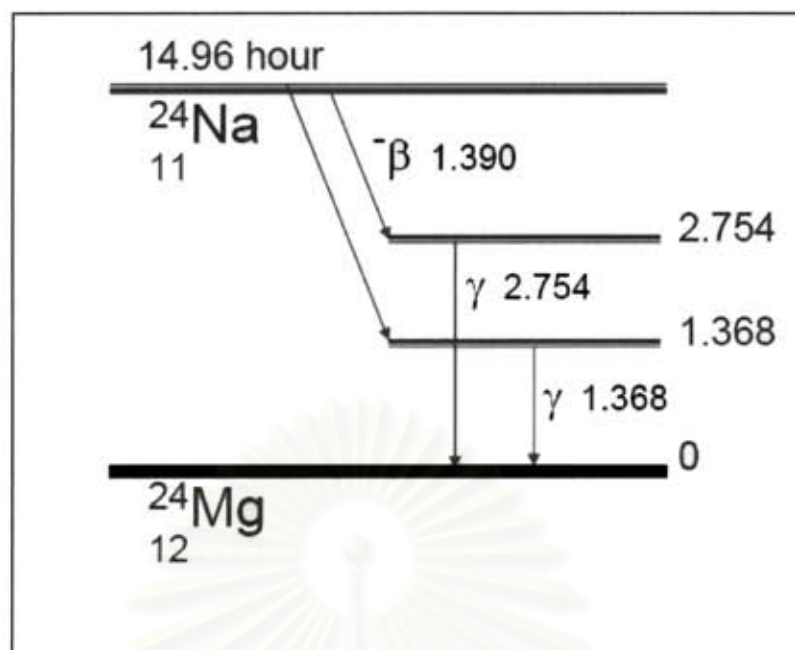
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข.
การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน
Neutron Activation Analysis (NAA)

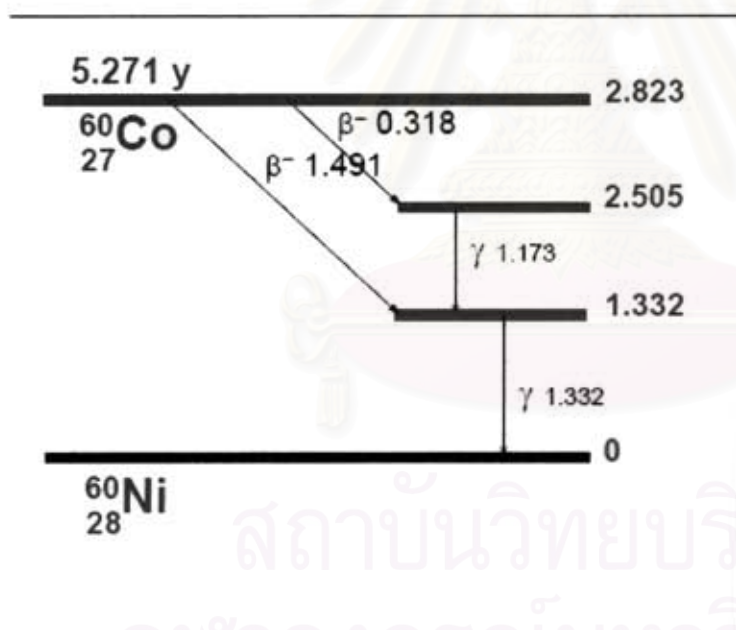
การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน เป็นการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุ โดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างนิวตรอนกับนิวเคลียสของธาตุ เมื่อนิวเคลียสของไอโซโทปเสถียรได้รับนิวตรอน จะกลายเป็นไอโซโทปรั้งสีซึ่งจะสลายตัวกลับไปเป็นไอโซโทปเสถียร โดยปลดปล่อยรังสีออกมา ไอโซโทปรั้งสีจะสลายตัว โดยมีชนิดของรังสี พลังงานของรังสี และครึ่งชีวิต ที่เป็นค่าเฉพาะของแต่ละไอโซโทปเช่น นิวเคลียสซึ่งเป็นไอโซโทปเสถียรของโซเดียม (^{23}Na) ได้รับนิวตรอน ทำให้กลายเป็นไอโซโทป รั้งสี (^{24}Na) ซึ่งมีครึ่งชีวิต 14.96 ชั่วโมงและให้รังสีแกมมาพลังงาน 1.368 และ 2.754 keV ออกมา



รูปที่ ข-1 เมื่อนิวเคลียสของไอโซโทปเสถียรได้รับนิวตรอน จะกลายเป็นไอโซโทปรั้งสีซึ่งจะสลายตัวกลับไปเป็นไอโซโทปเสถียร โดยปลดปล่อยรังสีออกมา



รูปที่ ข-2 ผังการสลายตัว (decay scheme) ของไอโซโทปรังสี Na-24



รูปที่ ข-3 ผังการสลายตัว (decay scheme) ของไอโซโทปรังสี Co-60

Co-59(n, γ)Co-60

โคบอลต์มีไอโซโทปเสถียรเป็น Co-59
ได้รับนิวตรอน กลายเป็นไอโซโทปรังสี
Co-60 สลายตัวเป็น Ni-60 โดยให้
รังสีแกมมาพลังงาน 1173 keV และ
1332 keV โดยมีครึ่งชีวิต 5.271 ปี

สถาบันวิทยบริการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

เมื่อทำการอบนิวตรอน กัมมันตภาพของไอโซโทปรังสี (Activity: A_0) จะมีค่า แปรผันตามจำนวนอะตอมหรือปริมาณธาตุ (N) ความเข้มหรือฟลักซ์ของ นิวตรอน (Neutron flux: ϕ) สัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาหรือครอสเซคชัน (Cross-section: σ) ครึ่งชีวิตของไอโซโทปรังสี (half-life: $T_{1/2}$) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (Irradiation time: t_i)

- ครึ่งชีวิต = $\ln(2/\lambda)$ ค่าคงที่ในการสลายตัว (Decay constant: λ)

$$T_{1/2} = \ln(2 / \lambda) \rightarrow \lambda = 0.693T_{1/2} \quad (\text{ข} -1)$$

$$A_0 = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (\text{ข} -2)$$

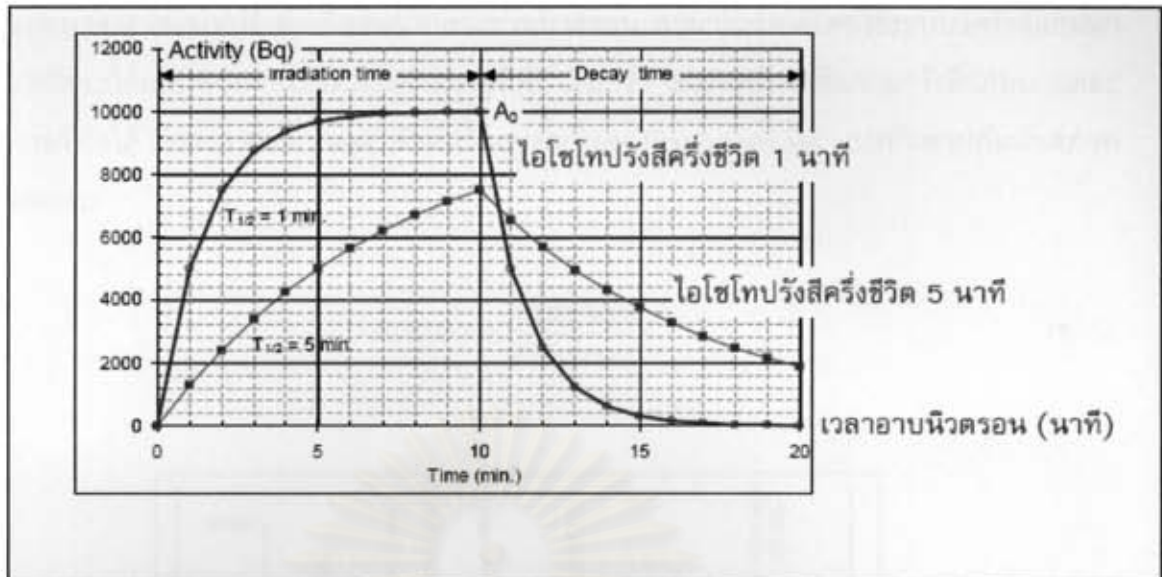
- เมื่อหยุดการอบนิวตรอน กัมมันตภาพ (A) ของไอโซโทปรังสีจะลดลงตามเวลาในการสลายตัว (t_d) แบบเอ็กโปเนนเชียล

$$A = A_0 e^{-\lambda t_d} \quad (\text{ข} -3)$$

$$A = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \quad (\text{ข} -4)$$

ไอโซโทปรังสีจะมีกัมมันตภาพสูงขึ้นแบบ exponential ตามเวลาที่ใช้ในการอบนิวตรอน และเมื่อหยุดการอบนิวตรอน ไอโซโทปรังสีจะสลายตัวทำให้กัมมันตภาพลดลงแบบ exponential เช่นกัน ไอโซโทปรังสีที่มีครึ่งชีวิตสั้นจะมีกัมมันตภาพเพิ่มขึ้นเร็วกว่าและสลายตัวลดลงเร็วกว่า ไอโซโทปรังสีที่มีครึ่งชีวิตยาว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



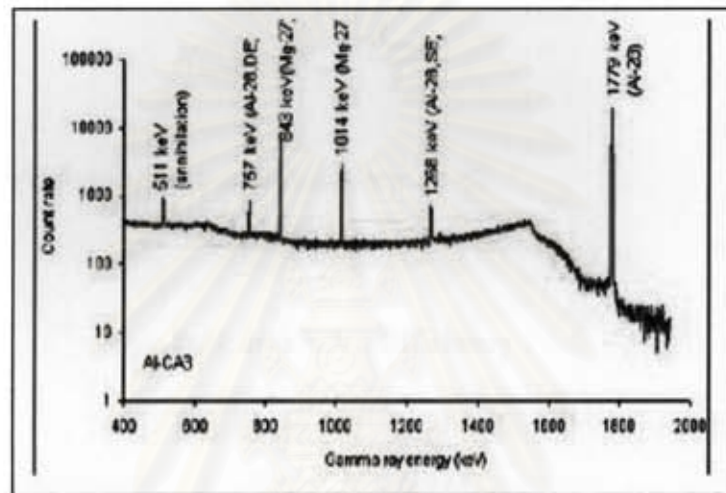
รูปที่ ข - 4 การเพิ่มขึ้นและสลายตัวของกัมมันตภาพที่ค่าครึ่งชีวิตต่างกัน

ตาราง ข - 1 รายละเอียดในด้านกัมมันตรังสีของธาตุต่างๆ

ธาตุ	ไอโซโทปเสถียร	Cross section	ไอโซโทปรังสี	ครึ่งชีวิต	พลังงานรังสีแกมมา (Kev)
Sodium	Na-23	0.513	Na-24	14.96 hour	1368, 2754
Magnesium	Mg-26	0.0372	Mg-27	9.46 min.	843, 1014
Aluminium	Al-27	0.226	Al-28	2.25 min.	1779
Silicon	Si-30	0.108	Si-31	2.62 hour	1266
Chlorine	Si-37	0.423	Si-38	37.24 min.	1642, 2167
Potassium	K-41	1.45	K-42	12.36 hour	1524
Calcium	Ca-48	1.12	Ca-49	8.72 min.	3084
Scandium	Sc-45	26.3	Sc-46	83.81 day	889, 1120
Titanium	Ti-50	0.171	Ti-51	5.76 min.	320
Vanadium	V-51	4.79	V-52	3.75 min.	1434
Chromium	Cr-50	15.2	Cr-51	27.7 day	320

รังสีแกมมาจากไอโซโทปรังสีที่เกิดขึ้นจากการอาบนิวตรอน สามารถวัดได้โดยใช้ระบบวัดรังสีแกมมา ผลการวัดจะได้แถบของค่านับวัดพลังงานของรังสี เรียกว่า สเปกตรัมรังสีแกมมา รังสีแกมมาแต่ละพลังงานที่วัดได้ เรียกว่า Photopeak ค่านับวัดบนพื้นที่ของ Photopeak มีค่าแปรผันตามกัมมันตภาพรังสีสังสมการ

$$\text{Activity} = \frac{\text{PeakArea}}{\text{Efficiency}} \quad (\text{ข} - 5)$$



รูปที่ ข - 5 สเปกตรัมและรังสีแกมมาพลังงาน 511 573 483 1014 2068 และ 1179 KeV โดยใช้ระบบวัดรังสีแกมมา HPGe

จากสมการในการอาบนิวตรอน กัมมันตภาพรังสีจากการอาบนิวตรอน (ข - 2)

$$A_o = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{ข} - 2)$$

การวิเคราะห์โดยทั่วไป ใช้วิธีทำการทดลองโดยเปรียบเทียบกับการสารมาตรฐาน ที่ทราบค่าของปริมาณธาตุ โดยทำการทดลองด้วยวิธีการเดียวกัน

กัมมันตภาพของสารมาตรฐาน

$$A_{std} = N_{std} \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{ข-6})$$

กัมมันตภาพของตัวอย่าง

$$A_{sample} = N_{sample} \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{ข-7})$$

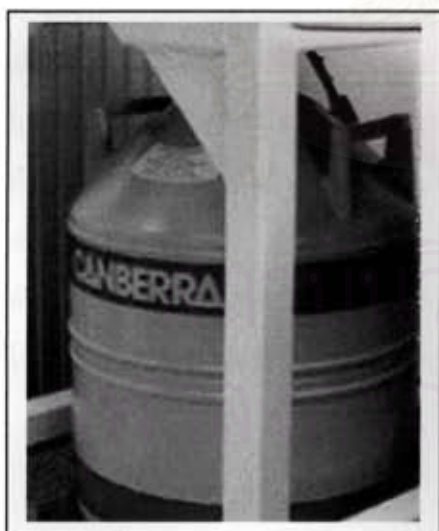
ทั้งสองสมการหารกัน ค่าคงที่ส่วนใหญ่มีค่าเท่ากัน ทำให้เหลือแต่ตัวแปร

$$N_{sample} = N_{std} \times \frac{A_{sample}}{A_{std}} \quad (\text{ข-8})$$

แทนค่ากัมมันตภาพด้วยพื้นที่ของ photo peak จาก (ข-5)

$$\text{Peak area} = A \times \text{Efficiency} \quad (\text{ข-9})$$

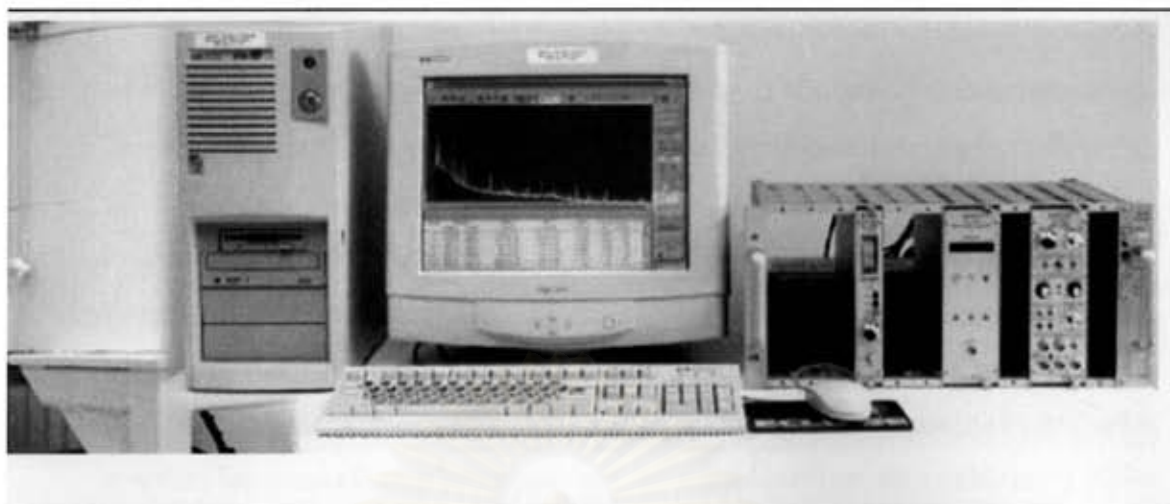
$$N_{sample} = \frac{N_{std} \times \text{Peak}_{sample}}{\text{Peak}_{std}} \quad (\text{ข-10})$$



รูปที่ ข-6 หัววัดรังสีแบบสารกึ่งตัวนำ HPGe

ระบบวัดและวิเคราะห์รังสีแกมมา ประกอบด้วย

- หัววัดรังสีแบบสารกึ่งตัวนำ HPGe
- แหล่งจ่ายไฟ (High voltage power supply)
- ส่วนขยายสัญญาณ (Amplifier)
- ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (Analyzer)
- โปรแกรมวิเคราะห์สเปกตรัม



รูปที่ ข-7 โปรแกรมวิเคราะห์สเปกตรัม

ข้อดีและข้อจำกัดในการวิเคราะห์

1. การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยได้ดี ในระดับ ppm และ ppb ในบางธาตุ
2. ผลการวิเคราะห์ให้ความแม่นยำสูง ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้เพื่อเปรียบเทียบและอ้างอิงสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น
3. ให้ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นปริมาณธาตุ ไม่สามารถแสดงโครงสร้างของสารประกอบ
4. วิเคราะห์ได้เฉพาะธาตุที่เกิดปฏิกิริยากับนิวตรอนแล้วให้อิโซโทปรังสี
5. ต้นกำเนิดนิวตรอนที่ใช้ในการวิเคราะห์มีราคาสูงมาก โดยเฉพาะเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู ทำให้มีต้นทุนสูง
6. ตัวอย่างที่อาบนิวตรอนแล้วมีกัมมันตภาพรังสี ทำให้ผู้วิเคราะห์ได้รับรังสีขณะทำการทดลอง และต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดการกากกัมมันตรังสีกับตัวอย่างที่วิเคราะห์แล้ว

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายประภร รามกุล เกิดเมื่อวันที่ 21 มกราคม 2520 เป็นบุตรเพียงคนเดียวของ พลตรี วีระ รามกุล และนางไพรินทร์ รามกุล เกิดและเติบโตที่กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้น ประถมจากโรงเรียนอนุบาลนนทบุรี จังหวัดนนทบุรี ในปี 2532 และสำเร็จชั้นมัธยมศึกษาจาก โรงเรียนสามเสนวิทยาลัย จังหวัดกรุงเทพฯ เมื่อปี 2538 จากนั้นได้เข้าศึกษาในระดับปริญญาตรี ที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ตลอดเวลาได้ตั้งใจศึกษาเล่าเรียนจนสำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมีเมื่อปี 2542 ภายในปีเดียวกันนั้นได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท หลักสูตรวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และใช้เวลา 3 ปี จึง สำเร็จการศึกษาเมื่อปี 2545

ส่วนการศึกษาในระดับปริญญาเอกนั้น ผู้วิจัยได้เข้าศึกษาในปีการศึกษา 2545 ทันทีที่จบ ปริญญาโท ทำวิจัยเกี่ยวกับการแยกไอออนโลหะออกจากสารละลาย โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พอง ด้วยเส้นใยกลวง ขณะที่เรียนนั้นได้รับทุนปริญญาเอกกาญจนาภิเษกจากสำนักงาน กองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และได้ไปทำวิจัยที่ประเทศสโลวาเกียเป็นเวลา 1 ปี เมื่อเดือน กันยายน 2548 ถึงเดือนกันยายน 2549 และสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาเอกเมื่อปี 2550 รวมระยะเวลาที่ใช้ชีวิตในรั้วจามจุรี เป็นเวลา 8 ปี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย