

รายงานการวิจัย

เรื่อง

โครงการวิจัยนำร่องการใช้ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงหลายคอลัมน์
ในการบำบัดน้ำใต้ดินที่มีสารปนเปื้อนจากการผลิตน้ำมันดิบ

Using of Multi-Column Hollow Fiber Supported Liquid Membrane
for the Treatment of Contaminated Produced Water

รหัสโครงการ FW012A

หัวหน้าโครงการ

รศ.ดร. อูรา ปานเจริญ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

ผู้ร่วมโครงการ

ผศ.ดร. สุรเทพ เขียวหอม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

ผศ.ดร. ณัฐชนน ธิพิพัฒน์ไพบุลย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

รศ.ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 3 เดือน พฤษภาคม ปี 2554

โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

ปีงบประมาณ 2552

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสกัดแยกไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำใต้ดินที่ได้จากกระบวนการขุดเจาะน้ำมันดิบโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ในขั้นตอนแรกเป็นการศึกษาชนิดสารสกัดที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอท โดยใช้วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย สารสกัดที่ศึกษาได้แก่ Aliquat 336, Bromo-PADAP, Cyanex 471 และ Cyanex 923 จากนั้นนำสารสกัดที่ให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุดไปใช้ศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ซึ่งปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของสารสกัด ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน ชนิดของสารละลายนำกลับ ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ และจำนวนคอลัมน์เส้นใยกลวง ผลการทดลองพบว่าสารสกัดทุกชนิดสกัดไอออนปรอทได้ดีกว่าไอออนสารหนู โดย Aliquat 336 ให้ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนสารหนูและปรอทสูงสุด ทั้งนี้เมื่อผสมสารสกัด Aliquat 336 กับ Cyanex 471 จะเกิดการสกัดสารหนูแบบเสริมฤทธิ์และให้ค่าสัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (R) เป็น 2.8 ความเข้มข้นของสารสกัดผสมที่เหมาะสมในการสกัดไอออนสารหนูและปรอทคือให้ Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร เมื่อเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนสามารถสกัดไอออนสารหนูและปรอทได้เพิ่มขึ้นโดยความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 0.2 โมลต่อลิตร ในส่วนการนำกลับพบว่าสารละลาย thiourea สามารถนำกลับไอออนสารหนูและปรอทได้ดีกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำที่ปราศจากไอออน กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก เมื่อใช้จำนวนคอลัมน์เส้นใยกลวงเป็น 2 คอลัมน์ สามารถกำจัดไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำทิ้งได้ตามมาตรฐานน้ำทิ้งของกระทรวงอุตสาหกรรม

Abstract

The simultaneous separation of arsenic and mercury ions from produced water was well achieved by a synergistic extractant via a hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM). Aliquat 336, Bromo-PADAP, Cyanex 471 and Cyanex 923 dissolved in toluene were used as the organic extractants. The study parameters were types of the extractants, concentration of the extractant, concentration of H_2SO_4 in feed solution, types of stripping solutions, concentration of stripping solution, and number of column. The results indicated the superior performance of mercury removal to arsenic by every single extractant in this study. The synergistic effect on arsenic removal was observed by adding Cyanex 471 in Aliquat 336 resulting in the synergistic coefficient of 2.8. The regulate mercury discharge to the environment not higher than 5 ppb was attained within 1-column separation by using the mixture of 0.22 M Aliquat 336 and 0.06 M Cyanex 471 as the synergistic extractant and 0.1 M thiourea as the stripping solution with 0.2 M H_2SO_4 in feed solution. By 2-column separation, 94% arsenic extraction, which was below the legislation limit of 250 ppb, was obtained.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจากหลายฝ่าย จึงขอกล่าวขอบคุณองค์กรสำคัญที่สนับสนุนงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี นั่นคือ โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช รหัสโครงการ FW012A และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ภายใต้โครงการทุนวิจัยมหาดบัณฑิต สกว. สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี – จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัยในครั้งนี้ ขอขอบคุณ บริษัท การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย จำกัด (มหาชน) ที่ได้อนุเคราะห์นำทิ้งที่ติดขึ้นมากับน้ำมันดิบ และขอขอบคุณบริษัท Cytec Canada Inc. ที่ได้อนุเคราะห์สารสกัด Cyanex 471

สารบัญเรื่อง

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญเรื่อง	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 คำนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ	6
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	6
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
1.6 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	7
1.6.1 การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว	7
1.6.2 สารสกัด	11
1.6.3 การสกัดแบบเสริมฤทธิ์	15
บทที่ 2 การดำเนินการวิจัย	17
2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	17
2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	19
2.3 วิธีดำเนินการวิจัย	20
บทที่ 3 ผลการวิจัยวิจารณ์ผลการวิจัย	24
บทที่ 4 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	37
ภาคผนวก	38
ภาคผนวก ก ข้อมูลดิบและผลการคำนวณ	39
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ	47
เอกสารอ้างอิง	51
ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ	54

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	17
ตารางที่ 2.2	สมบัติของตัวรองรับเส้นใยกลางพอลิโพรไพลีนที่ใช้ในการทดลอง	20
ตารางที่ 3.1	ปริมาณไอออนโลหะในน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมากับน้ำมันดิบ	24
ตารางที่ ก.1	ข้อมูลผลการศึกษานิเวศศาสตร์ที่ เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนู และปรอทด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย	39
ตารางที่ ก.2	ข้อมูลผลการศึกษาศาสตร์การสกัดไอออนสารหนูและปรอทแบบเสริมฤทธิ์ ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย	40
ตารางที่ ก.3	ข้อมูลผลการศึกษาค่าความเข้มข้นของสารสกัดที่มีต่อการสกัด ไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง	41
ตารางที่ ก.4	ข้อมูลผลการศึกษาค่าความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนต่อ การสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วย เส้นใยกลาง	42
ตารางที่ ก.5	ข้อมูลผลการศึกษานิเวศของสารละลายนำกลับต่อการสกัด ไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง	43
ตารางที่ ก.6	ข้อมูลผลการศึกษาค่าความเข้มข้นของสารละลายนำกลับต่อการสกัด ไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง	44
ตารางที่ ก.7	ข้อมูลผลการศึกษากำหนดค่าคอสมอสเส้นใยกลาง	45

สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1	เยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน	8
รูปที่ 1.2	มอดูลของเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง	10
รูปที่ 1.3	แสดงลักษณะการไหลแบบสวนทางกันของวัฏภาคสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับบนเส้นใยกลางหนึ่งเส้นในชุดทดลอง เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง	10
รูปที่ 2.1	สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารสกัดที่ใช้ในการทดลอง	18
รูปที่ 2.2	มอดูลของเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลางที่ใช้ในการทดลอง	19
รูปที่ 3.1	ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารสกัดกับร้อยละการสกัด โดยเลือกค่าความเข้มข้นของสารสกัดแต่ละชนิดที่ให้ค่าร้อยละ การสกัดสูงสุด	25
รูปที่ 3.2	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของไอออนสารหนูเมื่อใช้สารสกัดแต่ละชนิด	26
รูปที่ 3.3	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 471 ในตัวทำละลายโทลูอีนกับร้อยละการสกัดและร้อยละการนำกลับ	28
รูปที่ 3.4	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนกับ ร้อยละการสกัดและร้อยละการนำกลับ	29
รูปที่ 3.5	ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารละลายนำกลับกับร้อยละการนำกลับ	30
รูปที่ 3.6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ thiourea กับร้อยละการนำกลับ	31
รูปที่ 3.7	(a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการสกัด (b) แสดง ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการนำกลับ	32
รูปที่ 3.8	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log D_{As}$ หรือ $\log D_{Hg}$ กับ $\log [TIBPS]$	34
รูปที่ 3.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[(CH_3R_3N^+)(H_2AsO_4)(TIBPS)_{4/5}]$ กับ $[H_2AsO_4][CH_3R_3N^+][TIBPS]^{4/5}$	35
รูปที่ 3.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[(CH_3R_3N^+)_2(HgCl_4^{2-})(TIBPS)]$ กับ $[HgCl_4^{2-}][CH_3R_3N^+]^2[TIBPS]$	35
รูปที่ ข.1	ความสัมพันธ์ระหว่าง $[HgCl_4^{2-}][NR_4^+]^2[TIBPS]$ กับ $[(NR_4)_2 \cdot HgCl_4 \cdot TIBPS]$ ที่สถานะสมดุล	50

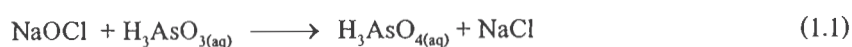
บทที่ 1

คำนำ

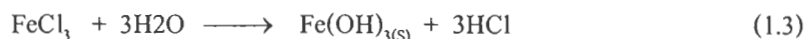
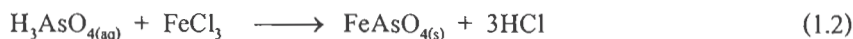
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ปัจจุบันประเทศไทยสามารถขุดเจาะน้ำมันดิบขึ้นมาใช้ได้มากขึ้น ซึ่งในการในการขุดเจาะน้ำมันดิบจากแหล่งต่างๆ ขึ้นมาใช้ นอกจากจะได้น้ำมันดิบแล้วยังมีน้ำใต้ดินติดมากับน้ำมันดิบที่ขุดเจาะได้ ดังนั้นจึงต้องทำการแยกน้ำใต้ดินที่ปะปนมากับน้ำมันดิบทิ้ง แต่ด้วยเหตุที่น้ำใต้ดินนี้มีสารปนเปื้อนที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งมีชีวิตอื่นๆ อย่างมาก ที่สำคัญคือสารหนูและปรอท โดยที่สารหนูซึ่งอยู่ในรูปของ As(III) [1] จะมีความเป็นพิษสูง พิษของสารหนูมีทั้งแบบเฉียบพลันและแบบเรื้อรัง อาการพิษแบบเฉียบพลันนั้นจะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อและอวัยวะที่สัมผัส อีกทั้งอาจมีอาการคลื่นไส้ อาเจียน กล้ามเนื้อเกร็ง มีอาการแทรกซ้อนเกี่ยวกับการทำงานของหัวใจและอาจเสียชีวิตเนื่องจากหัวใจล้มเหลวได้ หากได้รับสารหนูในปริมาณเกินระดับค่ามาตรฐานเป็นระยะเวลาหลายๆ จะเกิดอาการพิษเรื้อรัง [2] ซึ่งจะทำให้เกิดแผลหรือเป็นรูที่ช่องจมูก มีรอยค่างดำที่ผิวหนัง และผิวหนังหนาขึ้น มีอาการชาตามปลายมือปลายเท้า มีอาการแสบร้อนอ่อนเพลียของแขนขา มีผลต่อทารกในครรภ์ และอาจเป็นมะเร็งผิวหนังและปอด ในส่วนของปรอทที่พบในน้ำใต้ดิน จะอยู่ในรูปของธาตุปรอท Hg(0) และสารประกอบของปรอทเช่น CH_3HgCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_5$, ClHgCH_3 และ HgCl_2 [1] สำหรับ Hg(0) สามารถรวมเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complex) กับสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ได้ง่าย จากนั้นจึงตกตะกอนร่วมกับตะกอนอื่นๆ โดยปรอทจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น Bivalent (Hg+2) จากนั้น Hg+2 จะถูกเปลี่ยนไปเป็น methylmercury (CH_3Hg^+) และ dimethylmercury (CH_3HgCH_3) สำหรับ methylmercury จะจมอยู่ในน้ำ และสะสมในปลา สาหร่าย และสิ่งมีชีวิตอื่นที่อาศัยอยู่ในน้ำ ส่วน dimethylmercury จะไม่เสถียรและถูกเปลี่ยนไป methylmercury ในที่สุด ปรอทสามารถถูกดูดซึมผ่านระบบหายใจ ระบบทางเดินอาหาร และซึมผ่านทางผิวหนัง ถ้ามีแผลหรือรอยแตกจะสะสมพิษเอาไว้ [3] สารประกอบปรอทที่มีพิษร้ายแรงที่สุด ได้แก่ methylmercury และเมอร์คิวริกคลอไรด์ (HgCl_2) ซึ่งสามารถระเหิดได้และมีพิษกัดกร่อนสูง เมื่อร่างกายได้รับปรอท ปรอทจะกระจายเข้าสู่เซลล์สมอง เริ่มแรกจะมีอาการชาที่มือและเท้า และจะลามไปยังแขน ขา ริมฝีปาก จากนั้นประมาณ 2 – 3 สัปดาห์ ม่านตาจะหรี่เล็กลง มีอาการหงุดหงิดกระวนกระวาย พุดจาไม่รู้เรื่อง การใช้มือและเท้าไม่สัมพันธ์กัน ช่วยเหลือตัวเองไม่ได้ แขนขาอ่อน ชักกระตุกและหมดสติ [4, 5]

ปัจจุบันเทคโนโลยีในการบำบัดน้ำที่ได้จากหลุมเจาะน้ำมันดิบนั้นจะนำน้ำที่แยกออกมาจากน้ำมันดิบไปผ่านระบบ Desander และระบบ Deoiler hydrocyclone เพื่อกำจัดเศษน้ำมันและตะกอนต่างๆ ที่ตกค้างอยู่ในน้ำออก จากนั้นจึงนำน้ำไปบำบัดด้วยกระบวนการทางเคมี โดยมีขั้นตอนของการเติม NaOCl ลงไปเพื่อออกซิไดซ์ As(III) ให้อยู่ในรูป As(V) ตามสมการที่ (1.1)



จากนั้นเติมเฟอร์ริกไอออน (ferric ions, FeCl_3) ลงไปเพื่อทำให้ไอออนสารหนูตกตะกอนดังสมการที่ (1.2) และนอกจากนี้เฟอร์ริกไอออนที่เติมลงไปยังทำปฏิกิริยากับน้ำได้เฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ดังสมการที่ (1.3) ส่วนปรอทยังอยู่ในรูปของตะกอนเหมือนเดิม



จากนั้นจึงนำตะกอนที่เกิดขึ้นซึ่งประกอบไปด้วย $\text{FeAsO}_{4(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ และปรอท นิดกลับลงสู่ชั้นหินใต้ดิน [1] แต่วิธีการดังกล่าวยังมีปัญหาเรื่องการควบคุมคุณภาพของน้ำให้คงที่เนื่องจากคุณสมบัติของน้ำที่ได้จากหลุมขุดเจาะก๊าซธรรมชาติเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา จึงมีปัญหาระบบการใช้สารเคมีต่างๆ ในปริมาณที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเพื่อให้สารหนูและปรอทเกิดการตกตะกอน นอกจากนั้นระบบการบำบัดนี้ยังมีปัญหาในเรื่องต้นทุนที่สูง อันเนื่องมาจากราคาวัสดุอุปกรณ์ที่ต้องเป็น Special Alloy เช่น Hastelloy ซึ่งสามารถทนต่อการกัดกร่อนจากสารเคมี NaOH ที่มีคุณสมบัติเป็นพวก Strong oxidant

ด้วยเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องแสวงหาเทคโนโลยีใหม่ๆ ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อนซึ่งมีพิษอย่างสารหนูและปรอทในน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมากับน้ำมันดิบก่อนปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติเพื่อไม่ให้เป็นอันตรายต่อการดำรงอยู่ของสิ่งมีชีวิต จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการศึกษาการใช้อุปกรณ์เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง (hollow fiber supported liquid membrane, HFSLM) ในการสกัดไอออนต่างๆ เช่น ไอออนยูเรเนียม ไอออนเพอร์ซีโอดีเมียม ไอออนสารหนู และไอออนปรอทออกจากสารละลายต่างๆ ซึ่งผลที่ได้ให้ร้อยละการสกัดที่สูงอีกทั้งยังสามารถสกัดไอออนที่ต้องการสกัดออกจากสารละลายต่างๆ ได้ดีแม้จะมีความเข้มข้นต่ำกว่า 1 ppm [6-9] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเสนอเทคนิควิธีการกำจัดไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมากับน้ำมันดิบด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีการแยกสารที่มีประสิทธิภาพสูง โดยสามารถสกัดและนำกลับไอออนในขั้นตอนและเครื่องมือชิ้นเดียวกัน ทำให้สะดวกในการดำเนินการ และค่าใช้จ่ายในการดำเนินการต่ำ [9]

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wisniewski [10] ศึกษาการสกัด As(III) และ As(V) ออกจากสารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ที่มีความเข้มข้นในช่วง 50 – 200 กรัมต่อลิตร ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ phosphine oxide (Cyanex 923) ละลายใน Exxsol 220/230 เป็นสารสกัด พบว่า Cyanex 923 สามารถสกัดได้ทั้ง As(III) และ As(V) โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเพิ่มขึ้นสามารถสกัด As(III) และ As(V) ได้เพิ่มขึ้น และสามารถใช้น้ำเป็นสารละลายนำกลับ As(III) และ As(V) ได้

Li et al. [11] ศึกษาการสกัดแยกไอออน Hg(II) ด้วยวิธีเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน โดยใช้สารสกัด tri-n-octylamine (TOA) ผสมกับสารลดแรงตึงผิว sorbital monooleate (span 80) เป็นเยื่อแผ่นเหลว และใช้สารละลายโซเดียมไอโครอกไซด์ เป็นสารละลายนำกลับ โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารสกัด TOA กรดไฮโดรคลอริก โพลีเอทิลีนไกลคอลไฮดรอกไซด์ โซเดียมไอโครอกไซด์ และ Span 80 พบว่าสถานะที่สามารถแยกได้ดีที่สุดคือ ใช้ความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนไกลคอลไฮดรอกไซด์ และกรดไฮโดรคลอริกในสารละลายป้อนเป็น 0.01 และ 0.025 โมลต่อลิตร ตามลำดับ ภูมิภาคของเยื่อแผ่นเหลวให้ TOA มีความเข้มข้น 0.025 โมลต่อลิตร ผสมกับ span 80 เข้มข้น 3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และใช้โซเดียมไอโครอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับ ซึ่งสามารถสกัดแยก Hg(II) ได้ร้อยละ 98

Iberhan and Wisniewski [12] ศึกษาการสกัด As(III) และ As(V) จากสารละลายกรดซัลฟิวริกด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้สารสกัด Cyanex 925, dialkyldithiophosphinic acid (Cyanex 301) และสารสกัดผสมระหว่าง Cyanex 925 กับ Cyanex 301 พบว่าประสิทธิภาพของการสกัดขึ้นอยู่กับชนิดของสารสกัด และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก โดย Cyanex 925 สกัด As(V) ได้ดีกว่า As(III) ในขณะที่ Cyanex 301 และสารสกัดผสมระหว่าง Cyanex 925 กับ Cyanex 301 สามารถสกัด As(III) ได้ดีกว่า As(V) และประสิทธิภาพของการสกัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเพิ่มขึ้น โดย As(III) และ As(V) สามารถนำกลับจาก Cyanex 925 ด้วยน้ำได้ดี แต่ไม่สามารถนำกลับจาก Cyanex 301 และสารผสมระหว่าง Cyanex 925 กับ Cyanex 301 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Iberhan and Wisniewski [13] ศึกษาการสกัด As(III) และ As(V) จากสารละลายกรดซัลฟิวริกด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้สารสกัด Cyanex 923, Cyanex 925, Cyanex 301, 2-ethylhexane-1,3-diol (hydrophobic glycol) และกรด hydroxamic เป็นสารสกัด พบว่าประสิทธิภาพในการสกัดขึ้นอยู่กับสารสกัดตัวทำละลาย วาเลนซี (valency) ของไอออน As และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก โดยสารสกัดที่เป็นกรดสกัด As(III) ได้ดีกว่า As(V) ในขณะที่สารสกัดที่เป็นกลางสกัด As(V) ได้ดีกว่า As(III) สารสกัดที่ใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายสกัดได้ดีกว่าการใช้ Exxsol D 220/230 และ octane เป็นตัวทำละลาย เมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารป้อนเพิ่มขึ้นจะสามารถสกัด As(III) และ As(V) ได้เพิ่มขึ้น โดยกรดซัลฟิวริกจะทำหน้าที่เป็น co-extraction ส่วนกรด hydroxamic นั้นสกัด As(III) และ As(V) ได้น้อยกว่าสารสกัดตัวอื่นๆ

Sangtumrong et al. [14] ศึกษาแยกไอออนปรอทและสารหนูออกจากสารละลายคลอไรด์ผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง โดยใช้ TOA ละลายในตัวทำละลายโทลูอีนเป็นเยื่อแผ่นเหลว ปัจจัยต่างๆ ที่ทำการศึกษาได้แก่ ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกในสารละลายป้อน ผลของความเข้มข้นของสารสกัด ผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ โซเดียมไฮโครอกไซด์ ผลของความเข้มข้น

ของไอออนปรอทและสารหนู และผลของอายุการใช้งานของเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัดไอออนปรอทและสารหนู พบว่าไอออนปรอทเท่านั้นที่สามารถสกัดและนำกลับได้ เนื่องจากปรอทแตกตัวให้ไอออนประจุลบ (HgCl_4^{2-}) จึงเกิดปฏิกิริยากับสารสกัด TOA ซึ่งเป็นสารสกัดชนิดเบส ส่วนไอออนของสารหนู (H_3AsO_3) มีประจุเป็นกลางจึงไม่เกิดการสกัดและนำกลับ จากการทดลองได้ค่าร้อยละของการนำกลับของไอออนปรอทเป็น 95 และมีค่าการเลือกเป็นร้อยละ 100

Fabrega and Mansur [15] ศึกษาการสกัด Hg(II) จากสารละลายกรดไฮดรอกซิดริกด้วยวิธี liquid-liquid extraction โดยใช้ trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336) ในตัวทำละลาย kerosene Exxsol D-80 เป็นสารสกัด โดยในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ได้เติม 1-octanol เข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ลงไปเพื่อช่วยไม่ให้เกิดเป็นสามวัฏภาค ผลการทดลองพบว่า Hg(II) ถูกสกัดอย่างรวดเร็วภายในเวลา 5 นาทีที่ $\text{pH} = 1$ สามารถสกัดได้ร้อยละ 100 และนำกลับด้วยสารละลาย thiourea (NH_2CSNH_2) ได้ร้อยละ 100

Pancharoen et al. [9] ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของการนำกลับไอออนปรอทจากน้ำที่ได้จากหลุมเจาะก๊าซธรรมชาติโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ซึ่งเยื่อแผ่นเหลวใช้สารสกัด TOA ละลายในตัวทำละลายโทลูอิน ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายนำกลับ ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ชนิดของสารสกัด ค่าการคัดเลือกของสารสกัดแต่ละชนิด ความเป็นกรด-เบส ในสารละลายป้อน ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นของสารสกัด TOA ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลว อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ อายุการใช้งานของเยื่อแผ่นเหลว และจำนวนคอลัมน์ที่ใช้ในการสกัด พบว่าสามารถสกัดไอออนปรอทได้สูงสุดร้อยละ 94 และนำกลับได้สูงสุดร้อยละ 57 ที่สภาวะความเป็นกรด-เบส ในสารละลายป้อนเท่ากับ 2.5 สารสกัด TOA เข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากับ 100 มิลลิลิตรต่ออนาที เมื่อทำการทดลองหาอายุการใช้งานของเยื่อแผ่นเหลวพบว่าระยะเวลาที่เหมาะสมคือไม่เกิน 120 นาที และเมื่อทำการเพิ่มจำนวนหอสกัดพบว่าประสิทธิภาพของการสกัดและการนำกลับเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จากการคำนวณพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_p) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_m) เท่ากับ 0.42 และ 1.67 เซนติเมตรต่อวินาที ตามลำดับ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลวมีค่าสูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน ดังนั้นกล่าวได้ว่าขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ การถ่ายโอนมวลของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลว

Pancharoen et al. [8] ศึกษาการสกัดและนำกลับไอออนสารหนูจากน้ำทิ้งที่ได้จากหลุมเจาะก๊าซธรรมชาติด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง โดยใช้สารสกัด 5 ชนิด ได้แก่ Cyanex 923,

tributylphosphate (TBP), Cyanex 301, TOA และ Aliquat 336 ในตัวทำละลายเคโรซีน และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายนำกลับ ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของสารสกัด ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับโซเดียมไฮดรอกไซด์ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ จำนวนรอบในการผ่านมอดูลเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง และจำนวนครั้งของการนำสารละลายนำกลับที่ใช้แล้วนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าสารสกัด Aliquat 336 เข้มข้น 35 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สามารถสกัดไอออนสารหนูออกจากน้ำทิ้งจากหลุมก๊าซธรรมชาติได้ดีที่สุด เนื่องจากสามารถสกัดไอออนสารหนูที่ไม่แตกตัว (H_3AsO_3) และไอออนสารหนูที่แตกตัว ($H_2AsO_4^-$ และ $HAsO_4^{2-}$) ได้ เมื่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความเข้มข้นมากขึ้นสามารถนำกลับไอออนสารหนูได้มากขึ้นและคงที่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5 โมลต่อลิตร ในการศึกษาจำนวนรอบของการสกัดพบว่าในรอบที่ 3 ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงสามารถสกัดและนำกลับไอออนสารหนูได้ถึงร้อยละ 91 และร้อยละ 72 ตามลำดับ และพบว่าความเข้มข้นของไอออนสารหนูเหลือเพียง 0.1201 มิลลิกรัมต่อลิตร งานวิจัยนี้จึงประสบความสำเร็จในการลดความเข้มข้นของไอออนสารหนูให้ได้ตามมาตรฐานน้ำทิ้งกระทรวงอุตสาหกรรม สำหรับการนำสารละลายนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำให้ไอออนสารหนูในสารละลายนำกลับเพิ่มขึ้น

Prapasawat et al. [16] ศึกษาการแยก As(III) และ As(V) จากสารละลายซัลเฟตด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง โดยใช้ Cyanex 923 ในตัวทำละลายโทลูอินเป็นสารสกัดและใช้น้ำเป็นสารละลายนำกลับ พบว่าได้ค่าการสกัดของ As(V) มากกว่า As(III) โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนและความเข้มข้น Cyanex 923 ในเยื่อแผ่นเหลวเพิ่มขึ้นค่าการสกัดและการนำกลับมีค่ามากขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อนและค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลวสำหรับ As(III) มีค่าเท่ากับ 7.15×10^{-3} และ 3.45×10^{-2} เซนติเมตรต่อวินาทีตามลำดับ ส่วน As(V) มีค่าเป็น 1.07×10^{-2} และ 1.79×10^{-2} เซนติเมตรต่อวินาที ตามลำดับ ดังนั้นขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาคือขั้นตอนการถ่ายโอนมวลของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลว

Deligoz and Erdem [17] ศึกษาการคัดเลือกสกัดโลหะที่มีประจุบวก 3 ประเภท คือ โลหะอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท และโลหะทรานซิชัน จากวัฏภาคสารละลายน้ำไปยังวัฏภาคสารอินทรีย์ โดยใช้สารสกัด diazo-coupling calix[n]arenes [*p*-(4-phenylazophenylazo)calix[4]arene (L1), *p*-phenylazocalix[6]arene (L2)], [2,6-dimethyl-3-phenylazophenol (L3), 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol (L4), 2-chloro-4-nitro(phenylazo)-5-*sec*-butyl-2-phenol(L5), 2-chloro-4-nitro(phenylazo)-5-*tert*-butyl-2-phenol (L6)], [quinoline-8-benzoate (L7), phenyl-1,4-dibenzoate (L8) และ *p*-tolyltiobenzoate (L9) พบว่าสารสกัดทุกตัว (L1–L9) สามารถสกัดไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน (Ag^+ , Hg^+ และ Hg^{2+}) ได้ แต่มีประสิทธิภาพในการสกัดไอออนบวกของโลหะอัลคาไลน์ (Na^+ และ K^+) ต่ำ

สารสกัดที่มีประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุดคือ L1 และ L4 โดย L1 ให้ร้อยละการสกัด Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Na^+ และ K^+ เป็น 74.6, 72.2, 58.8, 0 และ 0 ตามลำดับ ส่วน L4 ให้ร้อยละการสกัด Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Na^+ และ K^+ เป็น 89.1, 72.2, 84.2, 0 และ 3.5 ตามลำดับ

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. กำจัดไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำใต้ดินที่ได้จากกระบวนการขุดเจาะน้ำมันดิบให้ได้อย่างน้อยร้อยละ 80 และหรืออยู่ในเกณฑ์ที่มาตรฐานอุตสาหกรรมกำหนดก่อนปล่อยทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติเพื่อไม่ให้เกิดอันตรายที่ส่งผลกระทบต่อการดำรงอยู่ของมวลสิ่งมีชีวิต
2. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำใต้ดินที่ได้จากหลุมขุดเจาะน้ำมันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง
3. ค้นหาสารสกัดใหม่ๆ ที่อาจให้การสกัดและการนำกลับเป็นไปโดยง่ายพร้อมๆกับมีประสิทธิภาพที่สูง

1.4 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาการแยกไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำใต้ดินที่ได้จากหลุมขุดเจาะน้ำมันด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงที่ผลิตจากพอลิโพรไพลีนชนิดมีรูพรุน รุ่น Celgard X-40 ชนิดคอลัมน์เดี่ยว และหลายคอลัมน์
2. ลักษณะการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเป็นแบบสวนทางกัน
3. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสกัดแยกไอออนของสารหนูและปรอทออกจากน้ำใต้ดินที่ได้จากหลุมขุดเจาะน้ำมัน โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่
 - ชนิดของสารสกัด ได้แก่ Aliquat 336, Bromo-PADAP, Cyanex 471 และ Cyanex 923
 - ความเข้มข้นของสารสกัด
 - ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน
 - ชนิดของสารละลายนำกลับ ได้แก่ NaOH, น้ำ DI, HNO_3 , H_2SO_4 และ NH_2CSNH_2 (thiourea)
 - ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ
 - จำนวนคอลัมน์ที่มีผลต่อการสกัดสารหนูและปรอท

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เกิดองค์ความรู้ในเรื่องการสกัดไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำใต้ดินที่ได้จากหลุมขุดเจาะน้ำมันดิบด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ซึ่งจะเป็นข้อมูลพื้นฐานเพื่อนำไปใช้ในการสกัดแยกสารพิษชนิดอื่นๆ ต่อไป
2. สามารถนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการสกัดไอออนสารหนูและปรอทออกจากน้ำทิ้งในกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งจะช่วยลดปัญหาเรื่องมลพิษทางน้ำ และปัญหาเรื่องสุขภาพอนามัยของประชาชนอันเนื่องมาจากการได้รับสารพิษ

1.6 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.6.1 การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว

เยื่อแผ่นเหลวแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ (unsupported liquid membrane) กับเยื่อแผ่นเหลวที่พองบนตัวรองรับ (supported liquid membrane)

1.6.1.1 เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ

เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับนั้นเยื่อแผ่นเหลวที่เกิดขึ้นจะสามารถเคลื่อนที่ได้เกือบทุกทิศทาง จึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า เยื่อแผ่นเหลวแบบเคลื่อนที่ได้ (mobilized liquid membrane) ตัวอย่างเยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ เช่น

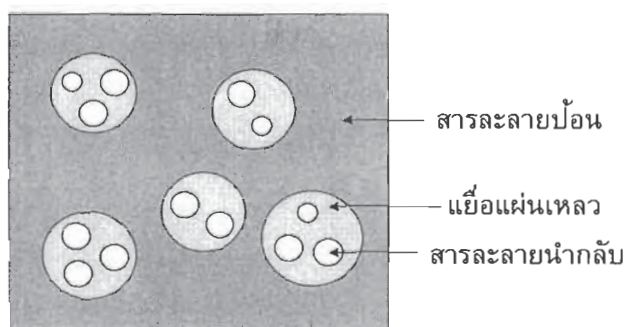
a. เยื่อแผ่นเหลวแบบปั่นกววน

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบปั่นกววนเตรียมได้โดยการนำวัฏภาคสารละลายสองชนิดที่รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ (วัฏภาค I และวัฏภาค III) มาบรรจุในอุปกรณ์โดยมีแผ่นกั้นไม่ให้วัฏภาคทั้งสองรวมตัวกัน จากนั้นนำวัฏภาค II (วัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว) ซึ่งมีความถ่วงจำเพาะต่ำกว่าและไม่รวมกันกับวัฏภาค I หรือวัฏภาค III บรรจุลงในอุปกรณ์โดยมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับทั้งสองวัฏภาค การถ่ายเทมวลจะเกิดขึ้นระหว่างวัฏภาค I กับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว และระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวกับวัฏภาค III โดยองค์ประกอบที่ต้องการแยกและละลายอยู่ในวัฏภาค I จะถ่ายเทไปยังวัฏภาค II และวัฏภาค III ตามลำดับซึ่งในที่สุดองค์ประกอบที่ต้องการแยกจะไปอยู่ในวัฏภาค III ข้อจำกัดของกระบวนการนี้อยู่ที่อัตราการถ่ายเทมวลที่ค่อนข้างต่ำและต้องใช้เยื่อแผ่นเหลวในปริมาณมาก [18]

b. เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน (emulsion liquid membrane, ELM) [19]

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน เป็นการนำระบบเยื่อแผ่นเหลวมาจัดเรียงให้อยู่ในรูปอิมัลชัน โดยสารละลายป้อน (วัฏภาคที่มีองค์ประกอบที่ต้องการแยกละลายอยู่) ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคต่อเนื่อง

(continuous phase) มีสารละลายเยื่อแผ่นเหลวที่เป็นสารละลายอิมัลชันกระจายอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง เกิดเป็นวัฏภาคไม่ต่อเนื่องดังรูปที่ 1.1 และจะเกิดปฏิกิริยากับองค์ประกอบที่ต้องการแยก สารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาก็จะแพร่เข้าสู่สารละลายนำกลับซึ่งอยู่ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลว



รูปที่ 1.1 เยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน [19]

การเตรียมเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันสามารถเตรียมได้โดยนำสารละลายที่จะทำเป็นสารละลายนำกลับมาผสมกับสารละลายเยื่อแผ่นเหลวซึ่งจะต้องไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาปั่นกวนด้วยความเร็วสูงเพื่อให้วัฏภาคสารละลายนำกลับมีขนาดเป็นเม็ดเล็กๆ อยู่ในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว ปกติเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันที่ได้จะมีความเสถียรต่ำ จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสมลงไปเพื่อเพิ่มความเสถียร สารลดแรงตึงผิวจะไปเคลือบอยู่ที่ผิวอิมัลชันทำให้เกิดการต้านทานการถ่ายเทมวลจากสารละลายป้อนไปยังสารละลายนำกลับ เมื่อเตรียมเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันเสร็จแล้วจึงนำไปใส่ลงในสารละลายป้อนซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทำให้เกิดการการเรียงวัฏภาคใหม่เป็น 3 ชั้น เรียงจากด้านในไปด้านนอก คือ สารละลายนำกลับ สารละลายเยื่อแผ่นเหลว และสารละลายป้อน ตามลำดับ เมื่อเกิดการแยกแล้ว องค์ประกอบที่ต้องการแยกจะไปอยู่ในสารละลายนำกลับ แล้วจึงนำสารละลายป้อนที่ถูกสกัดเอาองค์ประกอบที่ต้องการแยกออกไปแล้วแยกออกจากเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน จากนั้นจึงนำสารละลายเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชันที่ผ่านการสกัดไปแยกเอาสารละลายนำกลับที่อยู่ภายในออก โดยการทำให้อิมัลชันแตก ก็จะได้เป็นสารละลายนำกลับที่มีองค์ประกอบของสารที่ต้องการ

เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันของน้ำในน้ำมัน (water in oil (w/o) emulsion) ซึ่งเป็นเยื่อแผ่นเหลวที่มีวัฏภาคภายในเป็นน้ำ กับเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันของน้ำมันในน้ำ (oil in water (o/w) emulsion) ซึ่งเป็นเยื่อแผ่นเหลวที่มีวัฏภาคภายในเป็นน้ำมัน

ในกรณีที่สารละลายนำกลับเป็นสารละลายของน้ำ เมื่อนำอิมัลชันของน้ำในน้ำมันมากระจายในวัฏภาคสารละลายป้อนที่เป็นสารละลายของน้ำ ระบบจะเรียงวัฏภาคจากด้านในไปยังด้านนอก คือน้ำ-น้ำมัน-น้ำ (w/o/w) แต่ถ้าสารละลายนำกลับเป็นสารละลายของน้ำมันก็จะกลับกันคือจะเรียงจากน้ำมัน-น้ำ-น้ำมัน (o/w/o) ดังนั้นเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันจึงมีสารลดแรงตึงผิวสองประเภท ได้แก่ สารลด

แรงดึงผิวชนิดที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic surfactant) สำหรับอิมัลชันของน้ำในน้ำมัน และสารลดแรงดึงผิวชนิดที่ชอบน้ำ (hydrophilic surfactant) สำหรับอิมัลชันของน้ำมันในน้ำ

1.6.1.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พองบนตัวรองรับ

เยื่อแผ่นเหลวประเภทนี้เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า เยื่อแผ่นเหลวแบบเคลื่อนที่ไม่ได้ (immobilized liquid membrane) เยื่อแผ่นเหลวประเภทนี้จะใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุน และให้วัสดุสารละลายอินทรีย์ (วัสดุเยื่อแผ่นเหลว) ฝังตัวอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อนำตัวรองรับมาขึ้นระหว่างสารละลาย 2 ชนิด ที่ต่างก็ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับวัสดุเยื่อแผ่นเหลว ตัวรองรับจะทำหน้าที่เป็นเยื่อแผ่นเหลวเพื่อถ่ายเทไอออนโลหะจากวัสดุสารละลายป้อนไปยังวัสดุสารละลายนำกลับ โดยตัวรองรับที่นำมาใช้แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดไม่ชอบน้ำ วัสดุที่นำมาอุดรูพรุนจึงเป็นวัสดุสารละลายอินทรีย์
2. ตัวรองรับพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดชอบน้ำ วัสดุที่นำมาอุดรูพรุนจะเป็นวัสดุสารละลายน้ำ เยื่อแผ่นเหลวอาจมีตัวรองรับที่มีรูพรุนซึ่งมีรูปร่างแตกต่างกันหลายแบบ ได้แก่

a. เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน (flat sheet supported liquid membrane)

เยื่อแผ่นที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบนมีความเหมาะสมหากนำไปศึกษากลไกการถ่ายเทมวล เนื่องจากมีรูปแบบของตัวรองรับที่เหมาะสมต่อการทำความเข้าใจ แต่เยื่อแผ่นแบบนี้มีอัตราการถ่ายเทมวลต่ำ เนื่องจากมีพื้นที่การถ่ายเทมวลน้อย [19]

b. เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยแผ่นม้วน (spiral-type supported liquid membrane)

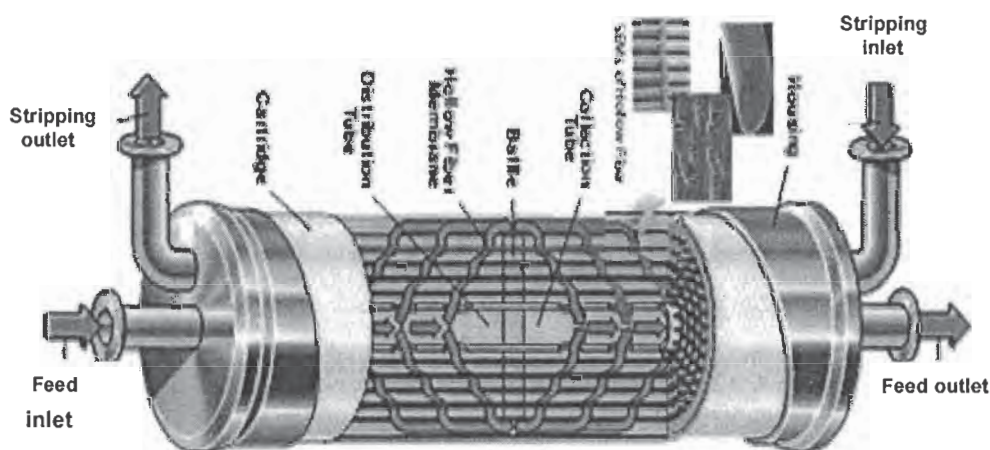
มอดูลของตัวรองรับแบบแผ่นม้วนผลิตขึ้นโดยใช้ฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดไม่ชอบน้ำและแผ่นตาข่ายพอลิเอสเตอร์ม้วนรอบท่อนำสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับ ผิวด้านนอกและปลายทั้งสองด้านของมอดูลจะถูกฉีกไว้ด้วยตัวประสานอีพอกซี (epoxy) ส่วนสารละลายป้อนที่ผ่านการสกัดแล้ว และสารละลายนำกลับที่ได้จะไหลออกทางท่อซึ่งสอดไว้ด้านในสุดของมอดูล [20] กระบวนการนี้มีจุดเด่นอยู่ตรงที่มอดูลที่ใช้จะมีพื้นที่การถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง รูปแบบการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับไม่ซับซ้อน [19]

c. การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง (hollow fiber supported liquid membrane, HFSLM)

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงมีรูปแบบของตัวรองรับชนิดเส้นใยกลวงซึ่งเหมาะสมในการใช้งานมากกว่ารูปแบบอื่นๆ เนื่องจากมีพื้นที่การถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง [19]

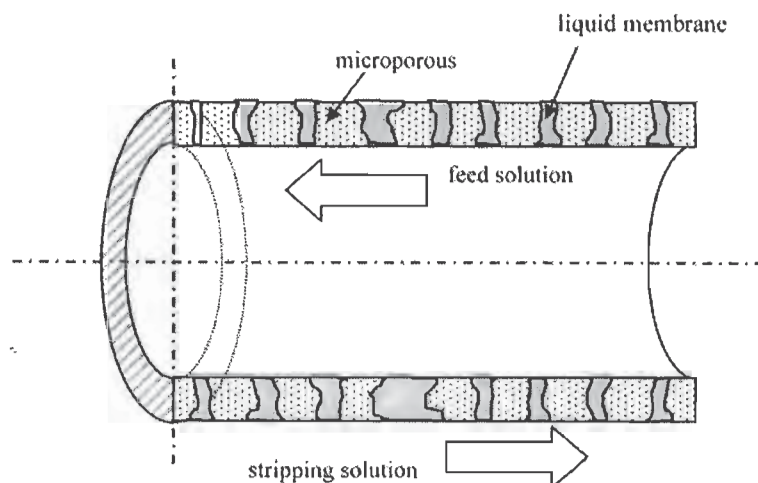
กระบวนการนี้ประกอบด้วย 3 ภูมิภาคหลัก คือ ภูมิภาคเชื่อมแผ่นเหลว ภูมิภาคสารละลายป้อน และภูมิภาคสารละลายนำกลับ ภูมิภาคเชื่อมแผ่นเหลวเป็นภูมิภาคที่ได้จากการนำสารสกัดละลายในตัวทำละลายแล้วนำไปเคลือบฝั่งในรูพรุนของเส้นใยกลวงโดยจะกั้นอยู่ระหว่างภูมิภาคของสารละลายป้อนและภูมิภาคของสารละลายนำกลับ โดยภูมิภาคของสารละลายป้อนจะมีองค์ประกอบของไอออนโลหะที่ต้องการแยกละลายอยู่ ส่วนภูมิภาคของสารละลายนำกลับจะทำหน้าที่รองรับองค์ประกอบที่ต้องการแยกผ่านการถ่ายเทมวลและการแพร่ซึม

มอดูลของเส้นใยกลวงประกอบด้วยเส้นใยกลวงจำนวนมากเรียงในแนวขนานกันแล้วนำไปบรรจุในแท่งทรงกระบอก จากนั้นจึงปิดปลายทั้งสองด้านของมอดูลด้วยเรซิน (resin) ดังรูปที่ 1.2 ปกติเส้นใยกลวงมักเป็นตัวรองรับชนิดไม่ชอบน้ำ ดังนั้นสารสกัดที่จะนำไปอุดรูพรุนของเส้นใยกลวงจึงเป็นสารละลายอินทรีย์



รูปที่ 1.2 มอดูลของเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง [21]

ในการสกัดจะให้สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับไหลอยู่ภายในเส้นใยกลวง อาจจะให้สารละลายป้อนไหลอยู่ในฝั่งท่อ (tube side) แล้วให้สารละลายนำกลับไหลในฝั่งเปลือก (shell side) หรือให้สารละลายป้อนไหลอยู่ในฝั่งเปลือก (shell side) แล้วให้สารละลายนำกลับไหลในฝั่งท่อ (tube side) และทิศทางการไหลอาจจะเป็นการไหลแบบทิศทางเดียวหรือเป็นแบบสวนทางกันก็ได้ขึ้นอยู่กับการออกแบบ ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 แสดงลักษณะการไหลแบบสวนทางกันของวัฏภาคสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับบนเส้นใยกลวงหนึ่งเส้นในชุดทดลองเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง [16]

1.6.2 สารสกัด

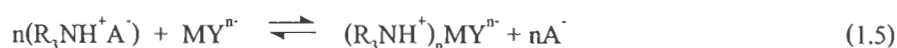
สารสกัดที่ใช้ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวสามารถจำแนกได้เป็น 5 กลุ่ม ตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของสารสกัด กลไกการสกัด และ metal species นั่นคือ สารสกัดชนิดเบส สารสกัดชนิดกลาง สารสกัดชนิด chelating สารสกัดชนิดกรด และสารสกัดชนิด ligand [22]

1. สารสกัดชนิดเบส

สารสกัดชนิดเบสที่ใช้เชิงพาณิชย์จะเป็นพวกเอมีนและแอมโมเนียมเฮไลด์ชนิดจตุภูมิ (quaternary ammonium halides) ทั้งนี้มีการพัฒนากระบวนการใช้เอมีนของเกลือแอมโมเนียม (ammonium salt) ชนิดปฐมภูมิ (primary, RNH_2) ชนิดทุติยภูมิ (secondary, R_2NR) ชนิดตติยภูมิ (tertiary, R_3N) และชนิดจตุภูมิ (quaternary, R_4N^+) ประสิทธิภาพของการสกัดไอออนโลหะด้วยสารสกัดจำพวกเอมีนขึ้นอยู่กับความสามารถในการรวมตัวของสารประกอบไอออนโลหะที่อยู่ในรูปประจุลบ (anionic species) ในวัฏภาคสารละลายของน้ำ กรณีของสารสกัดชนิดตติยภูมินั้นเพื่อให้การแลกเปลี่ยนประจุกับไอออนโลหะเกิดขึ้น เอมีน (R_3N) ต้องเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเกลือเอมีนที่เหมาะสมโดยการทำปฏิกิริยากับกรด (HA) ดังสมการที่ (1.4)



จากสมการที่ (1.4) เอมีนจะรวมตัวกับกรดเป็นเกลือของเอมีนซึ่งมีขั้ว ($\text{R}_3\text{NH}^+\text{A}^-$) ในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ เมื่อตัวทำละลายอินทรีย์นี้สัมผัสกับสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วยไอออนโลหะ (MY^n) จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุดังสมการที่ (1.5)



ตัวอย่างการใช้สารสกัดชนิดคิยภูมิ เช่น trioctylamine (TOA, R_3N) สกัดไอออนปรอทที่อยู่ในรูป $HgCl_2$ เพื่อให้สารสกัด R_3N สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนปรอทได้ดีก่อนอื่นต้องเปลี่ยน $HgCl_2$ ให้อยู่ในรูปของ $HgCl_4^{2-}$ โดยการเติมกรด HCl [23, 24] ดังปฏิกิริยาในสมการที่ (1.6)



เมื่อ R_3N สัมผัสกับ HCl ในวัฏภาคสารละลายป้อน R_3N จะถูก protonate เป็น $R_3NH^+Cl^-$ ซึ่งอยู่ในรูปที่ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ (1.7) จากนั้น $HgCl_4^{2-}$ จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุกับ $R_3NH^+Cl^-$ ในวัฏภาคสารสกัด [4, 25] ดังสมการที่ (1.8)

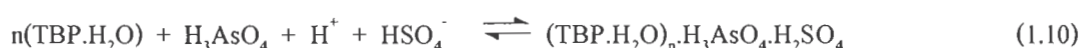


สำหรับสารสกัดชนิดจตุภูมิเช่น trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336, $(R_3N^+CH_3)Cl^-$) สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นประจุลบได้โดยไม่ต้องมีกรดเข้าร่วมปฏิกิริยาการสกัด [15] ดังแสดงสมการที่ (1.9)



2. สารสกัดชนิดกลาง

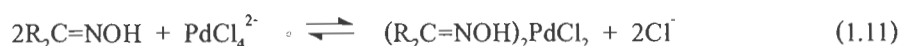
สารสกัดที่ออกฤทธิ์เป็นกลางหรือสารสกัดชนิดซอลเวท (solvating) เป็นสารสกัดที่มีเฉพาะคอนเนอร์กรุ๊ปจึงไม่สามารถแตกโปรตอนได้ ไอออนโลหะในวัฏภาคสารละลายน้ำจะถูกสกัดและเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลาง โดยความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารสกัดชนิดกลางจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะในวัฏภาคสารละลายน้ำ เช่นเดียวกับกรณีของสารสกัดชนิดเบส ตัวอย่างสารสกัดชนิดซอลเวทที่นิยมใช้ในการวิจัย เช่น สารสกัด tri-isobutylphosphine sulphide (Cyanex 471) สารสกัด trioctyl phosphine oxide (Cyanex 921) และสารสกัด tributylphosphate (TBP) เป็นต้น ในการสกัดไอออนโลหะนั้นสารสกัดชนิดกลาง เช่น TBP จะสกัดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะที่ไม่มีประจุได้โดยอาศัยกรดเป็น co-extractant เช่นกรด H_2SO_4 ดังแสดงในสมการที่ (1.10) โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดสูงขึ้นความสามารถในการสกัดก็จะสูงขึ้นตาม [13]



นอกจากจะสกัดไอออนโลหะที่ไม่มีประจุได้แล้ว สารสกัดชนิดกลางยังสามารถสกัดไอออนโลหะที่มีประจุลบได้ด้วย แต่สามารถสกัดไอออนที่ไม่มีประจุได้ดีกว่าโดยประสิทธิภาพในการสกัดไอออนโลหะที่อยู่ในรูปประจุลบสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการเติมกรดลงในสารละลายของน้ำเพื่อทำให้ไอออนโลหะอยู่ในรูปที่ไม่มีประจุ [26]

3. สารสกัดชนิด ligand

สารสกัดชนิด ligand จะเหมือนกับสารสกัดชนิดกลางในแง่ที่สารสกัดแสดงคู่อิเล็กตรอน (electron pair) กับไอออนโลหะแต่ต่างกันในด้านของการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะ โดยสารสกัดชนิด ligand จะแทนที่ ligand ตัวอื่นในสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะ แต่กรณีของสารสกัดชนิดกลางไม่เกิดการแทนที่กันของ ligand ตัวอย่างของการใช้สารสกัดชนิดนี้ เช่น ในการสกัดไอออน Pd จากสารละลายกรดแพลเลเดียมคลอไรด์ โดยใช้ mono-oxime ($\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$) เป็นสารสกัดดังแสดงในสมการที่ (1.11)



สมการที่ (1.11) mono-oxime 2 โมเลกุลเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Cl^- โดย PdCl_4^{2-} ปลดปล่อย Cl^- ออกมา 2 โมเลกุล ทำให้ไอออนของพลาเลเดียมที่เกิดขึ้นละลายอยู่ในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์และไม่ละลายในน้ำ [22]

4. สารสกัดชนิด chelating

สารสกัดชนิด chelating เมื่อทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะ (M^{n+}) จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลาง (R_nM) และปลดปล่อย H^+ ไปยังวัฏภาคของสารละลายป้อน [22] ดังแสดงในสมการที่ (1.12)



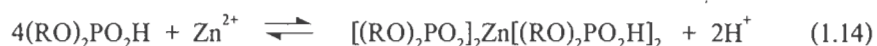
สมการที่ (1.12) แสดงถึงการแลกเปลี่ยนประจุบวกโดยเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นระหว่างไอออนไฮโดรเนียม (H^+) กับไอออนโลหะ โดยความสามารถของการสกัดขึ้นกับความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน

5. สารสกัดชนิดกรด

สารสกัดชนิดกรดประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น $-\text{COOH}$, $=\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ สารสกัดชนิดนี้มีคุณสมบัติทางเคมีบางอย่างคล้ายกับสารสกัดชนิด chelating และสารสกัดชนิดกลาง ซึ่งการทำปฏิกิริยาของสารสกัดชนิดกรดจะคล้ายกับกรณีของสารสกัดชนิด chelating นั่นคือในการทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะจะเกิดเป็นไอออนที่มีประจุเป็นกลาง (MR_n) สามารถละลายได้ดีในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ สมการทั่วไปสำหรับการสกัดไอออนโลหะด้วยสารสกัดชนิดกรดแสดงได้ดังสมการที่ (2.10)



สมการที่ (1.13) แสดงถึงการแลกเปลี่ยนประจุระหว่าง H^+ กับไอออนโลหะ โดยความสามารถของการสกัดขึ้นกับความเป็นกรด-เบส ของสารละลายป้อน ตัวอย่างสารสกัดชนิดกรดที่ใช้ศึกษาอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เช่น D2EHPA (di-2-ethylhexylphosphoric acid, $(\text{RO})_2\text{PO}_2\text{H}$) ซึ่งมีหมู่ $=\text{P}(\text{O})\text{OH}$ เป็นองค์ประกอบ สำหรับการใส่สารสกัด D2EHPA สกัด Zn^{2+} ปฏิกิริยาการสกัดแสดงได้ดังสมการที่ (1.14) [22]



ในสมการที่ (1.14) เห็นได้ว่าการทำปฏิกิริยามี $(\text{RO})_2\text{PO}_2\text{H}$ 2 โมเลกุลปล่อย H^+ ออกมา เช่นเดียวกับการทำปฏิกิริยาของสารสกัดชนิด chelating ในขณะที่อีก 2 โมเลกุลไม่เสีย H^+ ซึ่งเหมือนกับสารสกัดชนิดกลาง

อย่างไรก็ตามในบางตำรามีการจำแนกสารสกัดออกเป็น 3 ชนิด คือ สารสกัดชนิดเบส สารสกัดชนิดกลาง และสารสกัดชนิดกรด [27] โดยแบ่งตามหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบ ซึ่งพิจารณาให้สารสกัดชนิด Ligand อยู่ในกลุ่มเดียวกับสารสกัดชนิดกลาง และสารสกัดชนิด chelating อยู่ในกลุ่มเดียวกับสารสกัดชนิดกรด เนื่องจากมีคุณสมบัติบางอย่างคล้ายคลึงกัน นอกจากนี้ยังมีการจำแนกสารสกัดออกเป็นจำพวก hard base, soft base, hard acid และ soft acid ตามทฤษฎี Hard Soft Acid Base (HSAB) อีกด้วย โดยสารสกัดที่เป็น hard base จะจับไอออนที่เป็น hard acid ได้ดี เช่นเดียวกันสารสกัดที่เป็น soft base, hard acid และ soft acid ก็จะจับไอออนที่เป็น soft acid, hard base และ soft base ได้ดีกว่าไอออนที่มีความเป็นกรด-เบส ตามทฤษฎี Hard Soft Acid Base เป็นอย่างอื่น [17, 28, 29]

1.6.3 การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (synergistic extraction)

การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ หมายถึง การสกัดแยกไอออน โลหะ โดยใช้สารสกัดสองชนิดผสมกันแล้ว ได้ประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเทียบกับการนำสารสกัดทั้งสองชนิดนั้นมาแยกกันสกัดแล้วนำผลการสกัดมารวมกัน

1.6.3.1 สัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์

การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ หมายถึง การสกัดโดยใช้สารสกัดสองชนิดผสมกันแล้วได้ประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเทียบกับการนำสารสกัดทั้งสองชนิดนั้นมาแยกกันสกัดแล้วนำผลการสกัดมารวมกัน โดยประสิทธิภาพการสกัดพิจารณาในเทอมของสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient, D) ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (1.15) [30]

$$D = \frac{[\text{ไอออนโลหะในสารละลายอินทรีย์ที่สภาวะสมดุล}]}{[\text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนที่สภาวะสมดุล}]} \quad (1.15)$$

การพิจารณาว่าเมื่อนำสารสกัดสองชนิดมาผสมกันจะเกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์หรือไม่นั้นจะพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (synergistic coefficient, R) ซึ่งนิยามดังสมการที่ (1.16) โดยถ้า R มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่าเกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ [31]

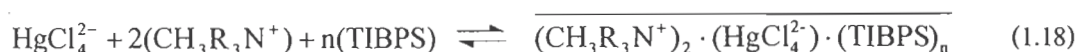
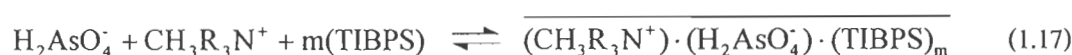
$$R = \frac{D_{\max}}{(D_1 + D_2)} \quad (1.16)$$

เมื่อ D_{\max} คือ สัมประสิทธิ์การกระจายสูงสุดของไอออนโลหะเมื่อใช้สารสกัดสองชนิดมาผสมกัน

D_1 คือ สัมประสิทธิ์การกระจายของไอออนโลหะเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่ 1

D_2 คือ สัมประสิทธิ์การกระจายของไอออนโลหะเมื่อใช้สารสกัดชนิดที่ 2

ในงานวิจัยนี้ไอออนสารหนูและปรอทอยู่ในรูปของ H_2AsO_4^- และ HgCl_4^{2-} ตามลำดับ สำหรับสมการการสกัดไอออนสารหนูด้วย Cyanex 471 (TIBPS) ผสมกับ Aliquat 336 ($\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+$) แสดงดังสมการที่ (1.17) ส่วนสมการการสกัดไอออนของปรอทที่อยู่ในรูปของ HgCl_2 แสดงดังสมการที่ (1.18) [32]



1.6.3.2 สมดุลการสกัด (extraction equilibrium constant, K_{ex})

จากสมการการสกัดไอออนสารหนูและปรอทในสมการที่ (1.17) และ (1.18) สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุล (equilibrium constants) สำหรับการสกัดไอออนสารหนูและปรอท ($K_{ex,As}$ และ $K_{ex,Hg}$) ได้ดังสมการที่ (1.19) และ (1.20) ตามลำดับ

$$K_{ex,As} = \frac{[(CH_3R_3N^+) \cdot (H_2AsO_4^-) \cdot (TIBPS)_m]}{[H_2AsO_4^-][CH_3R_3N^+][TIBPS]^m} \quad (1.19)$$

$$K_{ex,Hg} = \frac{[(CH_3R_3N^+)_2 \cdot (HgCl_4^{2-}) \cdot (TIBPS)_n]}{[HgCl_4^{2-}][CH_3R_3N^+]^2[TIBPS]^n} \quad (1.20)$$

จากค่าคงที่สมดุลในสมการที่ (1.19) และ (1.20) สามารถเขียนในรูปของสัมประสิทธิ์การกระจายของการสกัดไอออนสารหนู (D_{As}) ได้ดังสมการที่ (1.21) ส่วนสัมประสิทธิ์การกระจายของปรอท (D_{Hg}) แสดงดังสมการที่ (1.22)

$$D_{As} = \frac{[(CH_3R_3N^+) \cdot (H_2AsO_4^-) \cdot (TIBPS)_m]}{[H_2AsO_4^-]} = K_{ex,As} [CH_3R_3N^+][TIBPS]^m \quad (1.21)$$

$$D_{Hg} = \frac{[(CH_3R_3N^+)_2 \cdot (HgCl_4^{2-}) \cdot (TIBPS)_n]}{[HgCl_4^{2-}]} = K_{ex,Hg} [CH_3R_3N^+]^2[TIBPS]^n \quad (1.22)$$

m และ n ในสมการที่ (1.21) และ (1.22) คือเลขมวลสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ซึ่งในการหาค่าของ m หาได้โดยการจัดรูปสมการที่ (1.21) ในรูปของลอการิทึม (logarithm) ดังแสดงในสมการที่ (1.23) จากนั้นวาดกราฟระหว่าง $\log D_{As}$ กับ $\log[TIBPS]$ โดยค่าของ m คำนวณได้จากความชันของกราฟ เช่นเดียวกันค่าของ n หาได้โดยการจัดรูปสมการที่ (1.22) ในรูปของลอการิทึม (logarithm) ดังแสดงในสมการที่ (1.24) จากนั้นวาดกราฟระหว่าง $\log D_{Hg}$ กับ $\log[TIBPS]$ โดยค่า n คำนวณได้จากความชันของกราฟ

$$\log D_{As} = \log (K_{ex,As} \cdot [CH_3R_3N^+]) + m \log [TIBPS] \quad (1.23)$$

$$\log D_{Hg} = \log (K_{ex,Hg} \cdot [CH_3R_3N^+]^2) + n \log [TIBPS] \quad (1.24)$$

บทที่ 2
การดำเนินการวิจัย

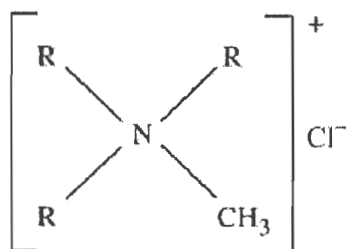
2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองแสดงดังในตารางที่ 2.1

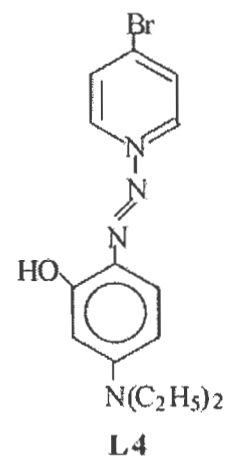
ตารางที่ 2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชนิด	ชื่อสาร	สูตรโมเลกุล	บริษัท
ไอออนโลหะที่ ต้องการแยก	สารหนู	As(III), As(V)	-
	ปรอท	Hg(II)	
สารละลายป้อน	น้ำทิ้งจากหลุมขุดเจาะ ก๊าซธรรมชาติ	-	การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย จำกัด (มหาชน)
สารสกัด ชนิดเบส	Aliquat 336	$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$	Sigma-Aldrich
	Bromo-PADAP	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$	Sigma-Aldrich
ชนิดกลาง (solvalting)	Cyanex 471	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-})_3\text{PS}$	Cytec Candada Inc.
	Cyanex 923	PR_3O เมื่อ R เป็น C_6H_{13} ผสมกับ C_8H_{17}	Cytec Candada Inc.
ตัวทำละลาย	โทลูอีน	C_7H_8	Fisher Scientific Inc.
สารละลาย น้ำกลับ	โซเดียมไฮดรอกไซด์	NaOH(aq)	Merck Ltd.
	น้ำที่ปราศจากไอออน (น้ำ DI)	H_2O	ลิเซียฮวด
	กรดไนตริก	$\text{HNO}_3\text{(aq)}$	Merck Ltd.
	กรดซัลฟิวริก	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$	Qrec
	thiourea	$\text{NH}_2\text{CSNH}_2\text{(aq)}$	RFCL Ltd.

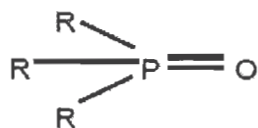
สูตรโครงสร้างสารสกัด Aliquat 336, Bromo-PADAP, Cyanex 471 และ Cyanex 923 แสดงดังรูปที่ 2.1



Aliquat 336 เมื่อ R = CH₂(CH₂)₆CH₃ [15]

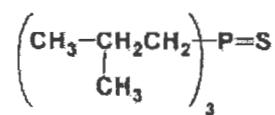


Bromo-PADAP [17]



Cyanex 923 เมื่อ R เป็น C₆H₁₃

ผสมกับ C₈H₁₇ [10]



Cyanex 471 [33]

รูปที่ 2.1 สูตร โครงสร้างทางเคมีของสารสกัดที่ใช้ในการทดลอง

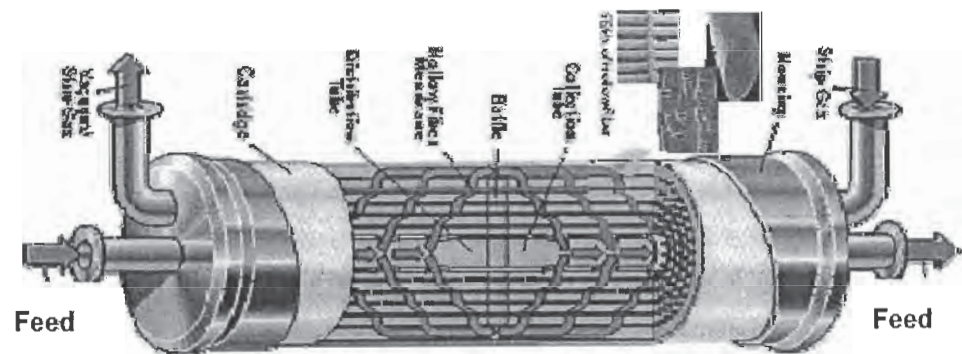
2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

2.2.1 การทดลองด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

1. เครื่องกวนผสม
2. กรวยแยกสาร
3. ขวดรูปชมพู่

2.2.2 การทดลองด้วยอุปกรณ์เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

1. บีกเกอร์
2. ชุดทดลอง Liqui-Cel[®] Liquid/Liquid Extraction System รุ่น Cat. #5PCM- 106 ของบริษัท Hoechst Celanese Corporation ประกอบด้วย
 - เครื่องสูบลม 2 ชุด ที่มีอัตราไหลสูงสุด 1 ลิตรต่อนาที
 - มาตรวัดและชุดควบคุมอัตราการไหล 2 ชุด
 - มาตรวัดความดัน 2 ชุด
3. อุปกรณ์เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ซึ่งมีตัวรองรับเป็นเส้นใยกลวงพอลิโพรไพลีนชนิดมีรูพรุน รุ่น Celgard[®] X-30 ที่ประกอบเข้าด้วยกันเป็นมอดูล ดังแสดงในรูปที่ 3.2 และมีสมบัติดังตารางที่ 3.2
4. เครื่อง Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) Perkin Elmer Model PLASMA-1000 ใช้วิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนของสารหนูและปรอท



รูปที่ 2.2 มอดูลของเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงที่ใช้ในการทดลอง [21]

ตารางที่ 2.2 สมบัติของตัวรองรับเส้นใยกลางพอลิโพรไพลีนที่ใช้ในการทดลอง [21]

คุณสมบัติ	ชนิด / ขนาด
วัสดุเส้นใยกลาง	พอลิโพรไพลีน
จำนวนเส้นใยกลาง	10,000
ความพรุนของเส้นใยกลาง	30 เปอร์เซ็นต์
เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเส้นใยกลาง	240 ไมโครเมตร
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของเส้นใยกลาง	300 ไมโครเมตร
ขนาดรูพรุนที่มีประสิทธิภาพ	0.05 ไมโครเมตร
พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพ	1.4 ตารางเมตร (15.2 ตารางฟุต)
อัตราส่วนของพื้นที่ต่อปริมาตรที่มีประสิทธิภาพ	29.3 ตารางเมตรต่อลูกบาศก์เมตร
มิติของชุดเส้นใยกลาง (D x L)	2.5 x 8 นิ้ว
ความดันแตกต่างสูงสุด	4.2 กิโลกรัมต่อตารางเมตร
ช่วงอุณหภูมิในการปฏิบัติการสูงสุด	1 – 60 องศาเซลเซียส

2.3 วิธีดำเนินการวิจัย

2.3.1 ศึกษาชนิดสารสกัดที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทโดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

1. เตรียมสารละลายป้อนในที่นี้คือน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมากับน้ำมันดิบเพื่อใช้เป็นสารละลายป้อน ปริมาณ 100 มิลลิลิตร โดยนำน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมากับน้ำมันดิบจากบริษัท การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย จำกัด (มหาชน) มากรองเอาสิ่งสกปรกออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 และเก็บตัวอย่างเริ่มต้น 50 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารสกัด Aliquat 336 ในตัวทำละลายโทลูอีนให้มีความเข้มข้น 0.22, 0.44, 0.66, 0.88 และ 1.09 โมลต่อลิตร ปริมาณ 50 มิลลิลิตร
3. นำสารละลายป้อนปริมาณ 50 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร (ผลิตจากพอลิโพรไพลีน) ผสมกับสารสกัด Aliquat 336 ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 25 นาที เพื่อให้เข้าสู่สภาวะสมดุล แล้วปล่อยให้แยกชั้น จากนั้นเก็บตัวอย่างสารละลายป้อน ปริมาณ 50 มิลลิลิตร
4. ทำการทดลองซ้ำเหมือนข้อ (1) ถึง (3) แต่เปลี่ยนชนิดของสารสกัดในตัวทำละลายโทลูอีนเป็น BROMO-PADAP เข้มข้น 0.0005, 0.001, 0.002, 0.003 และ 0.004 โมลต่อลิตร Cyanex 471 เข้มข้น 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลต่อลิตร Cyanex 923 เข้มข้น 0.25, 0.51, 0.76, 1.01 และ 1.26 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 ผสมกับ Aliquat 336

- นำตัวอย่างที่เก็บจากการทดลองไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนสารหนูและปรอทด้วยเครื่อง ICP-AES สารสกัดชนิดที่เหมาะสมจะนำไปใช้ในการศึกษาปัจจัยต่อไป

2.3.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัดในสารละลายอินทรีย์ต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

- เตรียมสารละลายป้อนปริมาณ 5 ลิตร โดยนำน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมาค้กับน้ำมันดิบมากรองเอาสิ่งสกปรกออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 และเก็บตัวอย่างเริ่มต้น 50 มิลลิลิตร
- เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 5 ลิตร เพื่อใช้เป็นสารละลายนำกลับ
- เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลว 300 มิลลิลิตร โดยเตรียมจากสารสกัดที่เหมาะสมจากข้อที่ 2.3.1 ละลายในตัวทำละลายโทลูอีน
- ป้อนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้าทางด้านท่อและด้านเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวงให้ไหลวนเป็นเวลา 25 นาที เพื่อให้เยื่อแผ่นเหลวยึดตรึงในรูพรุนจุลภาคของเส้นใยกลวงในชุดทดลอง จากนั้นป้อนน้ำ DI เข้าทางด้านท่อและด้านเปลือกของมอดูลเพื่อไล่สารสกัดที่ค้างอยู่ในท่อและเปลือกของเส้นใยกลวง
- ป้อนสารละลายป้อนเข้าทางด้านท่อและสารละลายนำกลับเข้าทางด้านเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง โดยมีอัตราการไหลเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกัน และไหลผ่านชุดการทดลองแบบครั้งเดียว เมื่อสิ้นสุดการทดลองเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนขาออกและสารละลายนำกลับขาออกอย่างละ 50 มิลลิลิตร
- ทำการทดลองซ้ำข้อ (1) ถึง (5) แต่เปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 471 ในโทลูอีนเป็น 0.04, 0.06, 0.08 และ 0.08 โมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยให้ Aliquot 336 มีความเข้มข้นคงที่ที่ 0.22 โมลต่อลิตร
- นำตัวอย่างที่เก็บจากการทดลองไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนสารหนูและปรอทด้วยเครื่อง ICP-AES

2.3.3 ศึกษาผลของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

- เตรียมสารละลายป้อนปริมาณ 5 ลิตร โดยนำน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมาค้กับน้ำมันดิบมากรองเอาสิ่งสกปรกออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วเติมกรดซัลฟิวริกให้ได้ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร และเก็บตัวอย่างเริ่มต้น 50 มิลลิลิตร
- เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 5 ลิตร เพื่อใช้เป็นสารละลายนำกลับ

3. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวโดยใช้สัปดาห์ที่เหมาะสมจากข้อ 2.3.1 ด้วยความเข้มข้นที่เหมาะสมจากข้อ 2.3.2 ปริมาณ 300 มิลลิลิตร
4. ป้อนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้าทางด้านท่อและด้านเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวงให้ไหลวนเป็นเวลา 25 นาที จากนั้นป้อนน้ำ DI เข้าทางด้านท่อและด้านเปลือกของมอดูลเพื่อไล่สารสกัดที่ค้างอยู่ในท่อและเปลือกของเส้นใยกลวง
5. ป้อนสารละลายป้อนเข้าทางด้านท่อและสารละลายนำกลับเข้าทางด้านเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง โดยมีอัตราการไหลเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกัน และไหลผ่านชุดการทดลองแบบครั้งเดียว เมื่อสิ้นสุดการทดลองเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนขาออกและสารละลายนำกลับขาออกอย่างละ 50 มิลลิลิตร
6. ทำการทดลองซ้ำข้อ (1) ถึง (5) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเป็น 0.2 – 0.9 โมลต่อลิตร ตามลำดับ
7. นำตัวอย่างที่เก็บจากการทดลองไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนสารหนูและปรอทด้วยเครื่อง ICP-AES

2.3.4 ศึกษาผลของสารละลายนำกลับต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

1. เตรียมสารละลายป้อนปริมาณ 5 ลิตร แล้วเติมกรดซัลฟิวริกให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับความเข้มข้นที่เหมาะสมจากข้อ 2.3.3 และเก็บตัวอย่างเริ่มต้น 50 มิลลิลิตร
2. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ปริมาณ 5 ลิตร เพื่อใช้เป็นสารละลายนำกลับ
3. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเช่นเดียวกับข้อ 2.3.3 ปริมาณ 300 มิลลิลิตร
4. ป้อนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเข้าทางด้านท่อและด้านเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวงให้ไหลวนเป็นเวลา 25 นาที จากนั้นป้อนน้ำ DI เข้าทางด้านท่อและด้านเปลือกของมอดูลเพื่อไล่สารสกัดที่ค้างอยู่ในท่อและเปลือกของเส้นใยกลวง
5. ป้อนสารละลายป้อนเข้าทางด้านท่อและสารละลายนำกลับเข้าทางด้านเปลือกของมอดูลเส้นใยกลวง โดยมีอัตราการไหลเท่ากันที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกัน และไหลผ่านชุดการทดลองแบบครั้งเดียว เมื่อสิ้นสุดการทดลองเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนขาออกและสารละลายนำกลับขาออกอย่างละ 50 มิลลิลิตร
6. ทำการทดลองซ้ำข้อ (1) ถึง (5) แต่เปลี่ยนสารละลายนำกลับเป็น น้ำ DI กรดไนตริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร และสารละลาย thiourea เข้มข้น 0.03 โมลต่อลิตร ตามลำดับ
7. ทำการทดลองซ้ำข้อ (1) ถึง (5) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายนำกลับชนิดที่เหมาะสม

8. นำตัวอย่างที่เก็บจากการทดลองไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนสารหนูและปรอทด้วยเครื่อง ICP-AES

2.3.5 ศึกษาจำนวนคอลัมน์ที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนของสารหนูและปรอท

เตรียมสารละลายป้อน สารละลายนำกลับ และสารละลายเยื่อแผ่นเหลว และทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.3.4 แต่ดำเนินการโดยใช้หลายคอลัมน์ โดยการให้สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ไหลผ่านคอลัมน์แรกไหลผ่านเข้าในด้านท่อและด้านเปลือกของคอลัมน์ถัดไปตามลำดับ

บทที่ 3

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสกัดและนำกลับจะพิจารณาจากค่าร้อยละการสกัด (percentage of extraction, %E) และร้อยละการนำกลับ (percentage of recovery, %R) ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (3.1) และ (3.2) ตามลำดับ

$$\%E = \frac{C_{f,in} - C_{f,out}}{C_{f,in}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%R = \frac{C_{s,out}}{C_{f,in}} \times 100 \quad (3.2)$$

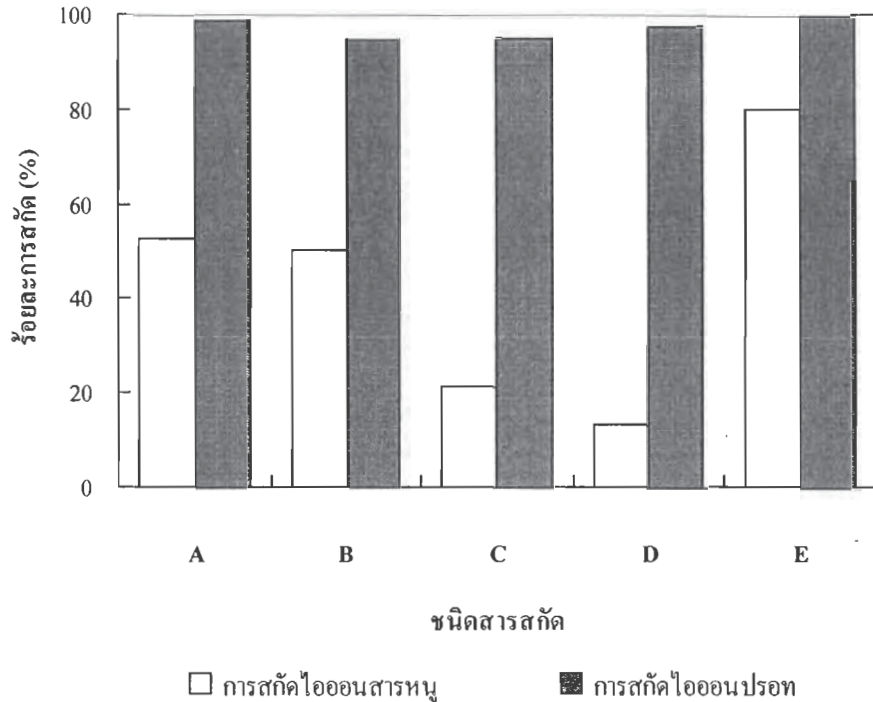
สำหรับน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมาบนน้ำมันดิบที่ใช้ทดลองในงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย จำกัด (มหาชน) โดยองค์ประกอบของน้ำทิ้งซึ่งใช้เป็นสารละลายป้อนทดลองงานวิจัยมีปริมาณไอออนโลหะต่างๆ ดังในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปริมาณ ไอออน โลหะ ในน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมาบนน้ำมันดิบ

ไอออนโลหะในน้ำทิ้ง	As(III)	Hg(II)	Fe(III)	Mg(I)	Ca(I)	Na(I)
ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	~ 3.984	~0.300	0.169	2.400 – 2.414	15.167	1821.500

3.1 ผลของชนิดสารสกัดที่มีต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทโดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

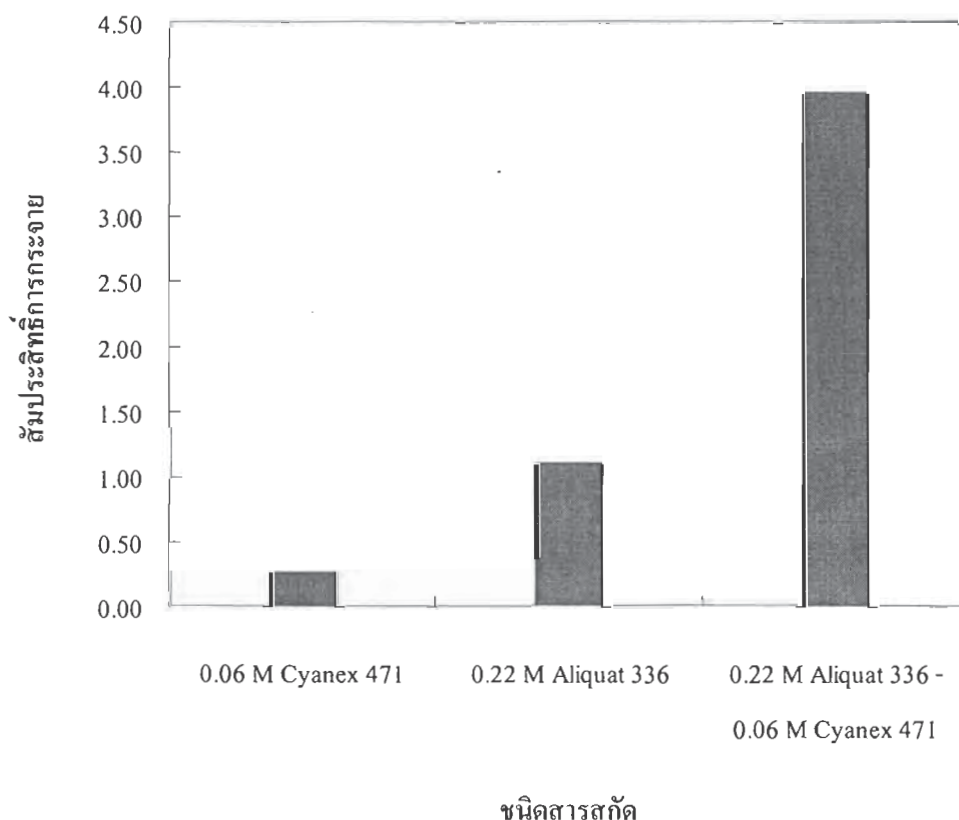
รูปที่ 3.1 เปรียบเทียบร้อยละการสกัดสูงสุดในการสกัดไอออนสารหนูและปรอทของสารสกัดแต่ละชนิด โดยพิจารณาที่ความเข้มข้นซึ่งให้ร้อยละการสกัดไอออนปรอทสูงสุดเป็นหลัก จากรูปสรุปได้ว่า ประสิทธิภาพสูงสุดในการสกัดไอออนสารหนูของสารสกัดแต่ละชนิดเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ Aliquat 336-Cyanex 471 > Aliquat 336 > Bromo-PADAP > Cyanex 471 > Cyanex 923 ส่วนประสิทธิภาพในการสกัดไอออนปรอทของสารสกัดแต่ละชนิดเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ Aliquat 336-Cyanex 471 > Aliquat 336 > Cyanex 923 > Cyanex 471 > Bromo-PADAP



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารสกัดกับร้อยละการสกัด โดยเลือกค่าความเข้มข้นของสารสกัดแต่ละชนิดที่ทำให้การสกัดสูงสุด (A) Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร (B) Bromo-PADAP เข้มข้น 0.002 โมลต่อลิตร (C) Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร (D) Cyanex 923 เข้มข้น 0.51 โมลต่อลิตร (E) สารสกัดผสมซึ่งมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร

จากรูปที่ 3.1 เมื่อพิจารณาร้อยละการสกัดของสารสกัดชนิดเบส (Aliquat 336 และ Bromo-PADAP) กับสารสกัดชนิดกลาง (Cyanex 471 กับ Cyanex 923) พบว่าสารสกัดชนิดเบสสามารถสกัดไอออนสารหนูได้ดีกว่าสารสกัดชนิดกลาง เนื่องจากสารสกัดชนิดกลางทำปฏิกิริยากับไอออนสารหนูได้ดีในสถานะที่เป็นกรด [8] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [10, 16, 26] ที่พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเพิ่มขึ้นค่าการสกัดและการนำกลับไอออนสารหนูจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้สารสกัดที่เป็นกลางจะเกิดปฏิกิริยากับไอออนสารหนูที่อยู่ในรูปไม่มีประจุเท่านั้น ในขณะที่สารสกัดที่เป็นเบสสามารถสกัดไอออนสารหนูที่อยู่ในรูปไม่มีประจุ (H_3AsO_3) และไอออนที่มีประจุ ($H_2AsO_4^-$) ได้ [31] ซึ่งสารหนูในน้ำทิ้งที่ติดขึ้นมาบนน้ำมันดิบที่ใช้ในการทดลองนี้อยู่ในรูปของ $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3 และ H_3AsO_4 ดังนั้น Aliquat 336 และ Bromo-PADAP ซึ่งเป็นสารสกัดที่เป็นเบสจึงสกัดสารหนูได้ดีกว่า Cyanex 471 ที่เป็นสารสกัดชนิดกลาง อย่างไรก็ตามเมื่อนำสารสกัด Aliquat 336 ผสมกับ Cyanex 471 จะได้อัตราการสกัดสูงขึ้นทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์

ในการศึกษาเพื่อพิจารณาว่าการสกัดไอออนสารหนูโดยใช้สารสกัด Aliquat 336 ผสมกับสารสกัด Cyanex 471 นั้นเป็นการสกัดแบบเสริมฤทธิ์หรือไม่ จะพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (synergy coefficient, R) ดังแสดงรายละเอียดในสมการที่ (1.16) ในการศึกษาจะให้ Aliquat 336 มีความเข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร (M) และ Cyanex 471 มีความเข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่สารแต่ละชนิดให้ค่าร้อยละการสกัดสูงสุด สำหรับการสกัดไอออนสารหนูโดยใช้สารสกัด Aliquat 336 หรือ Cyanex 471 ชนิดเดียว และการสกัดโดยใช้ Aliquat 336-Cyanex 471 ให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของไอออนสารหนูเมื่อใช้สารสกัดแต่ละชนิด

จากรูปที่ 3.2 เห็นได้ว่าการใช้ Aliquat 336 ในการสกัดไอออนสารหนูให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายเป็น 1.11 ส่วนการสกัดไอออนสารหนูโดยใช้ Cyanex 471 ให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายเป็น 0.27 เมื่อพิจารณาการสกัดไอออนสารหนูโดยใช้สารสกัดผสม Aliquat 336-Cyanex 471 พบว่าให้ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายสูงขึ้นไปเป็น 3.96 เมื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (synergy coefficient, R) ของการสกัดไอออนสารหนูโดยใช้สารสกัด Aliquat 336-Cyanex 471 ได้ค่าสัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์เป็น 2.8 ซึ่งมีค่ามากกว่า 1 แสดงว่าการสกัดไอออนสารหนูโดยใช้สารสกัด Aliquat 336-Cyanex 471 นั้นเกิดการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (synergistic)

3.2 ผลของความเข้มข้นของสารสกัดต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

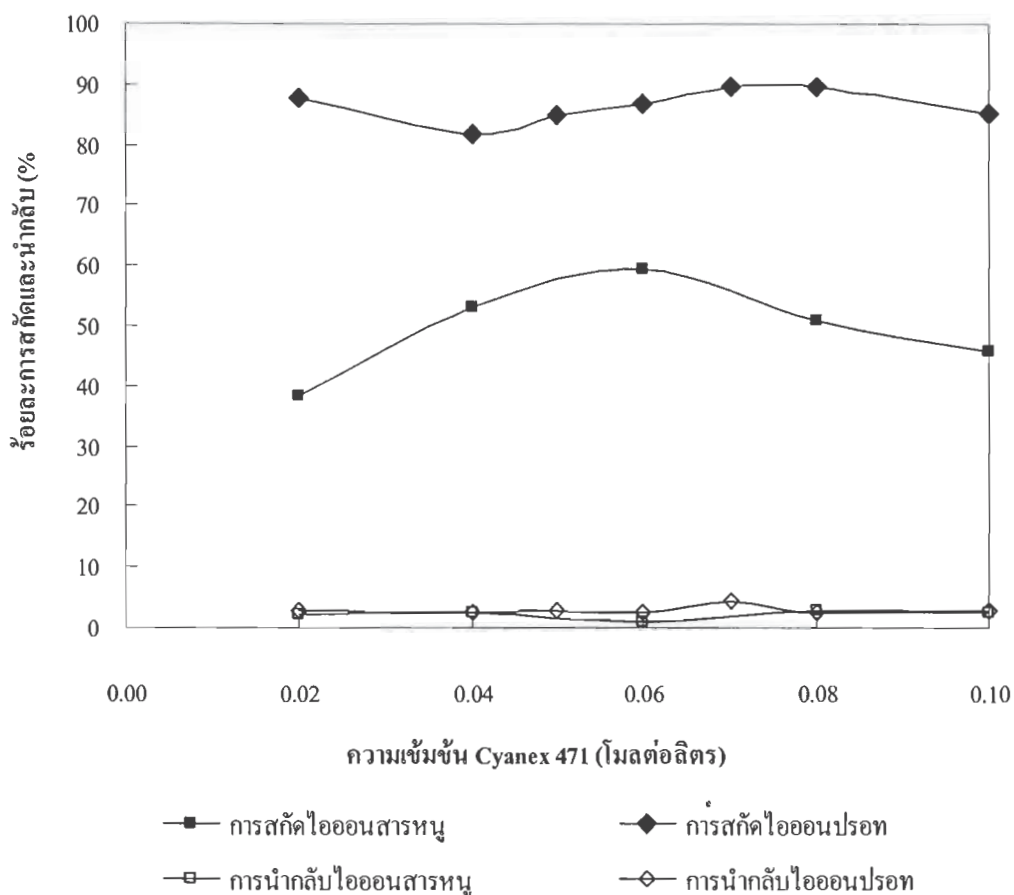
จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 3.3 เห็นได้ว่าร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Cyanex 471 เพิ่มขึ้น (ให้ Aliquat 336 มีความเข้มข้นคงที่ที่ 0.22 โมลต่อลิตร) ซึ่งอธิบายด้วยหลักของ เลอชาเตอลิเอ ได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารสกัดจะทำให้ปฏิกิริยาการสกัดเคลื่อนไปข้างหน้ามากขึ้น โดยเมื่อ Cyanex 471 มีความเข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร จะให้ร้อยละการสกัดไอออนสารหนูสูงสุด ในขณะที่ร้อยละการสกัดไอออนปรอทยังไม่ให้ค่าสูงสุด จนเมื่อ Cyanex 471 มีความเข้มข้นเป็น 0.07 โมลต่อลิตร จึงให้ร้อยละการสกัดไอออนปรอทสูงสุด และเมื่อ Cyanex 471 มีความเข้มข้นมากกว่า 0.07 โมลต่อลิตร ทั้งร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทต่างลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของสารสกัดที่เพิ่มขึ้นทำให้เยื่อแผ่นเหลวมีความหนืดสูงขึ้น จึงส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient, D) ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนสารหนูและปรอทกับสารสกัดที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายเยื่อแผ่นเหลวภายในรูพรุนของเส้นใยกลวงให้มีค่าน้อยลง ทำให้การถ่ายโอนมวลไอออนสารหนูและปรอทจากสารละลายป้อนไปยังสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเป็นไปได้ยากขึ้นดังความสัมพันธ์ตามสมการของ Stokes และ Einstein

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad (3.2)$$

เมื่อ

- D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเมตรต่อวินาที)
- r คือ รัศมีโมเลกุลของสารที่แพร่ผ่าน (เมตร)
- k_B คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann มีค่าเท่ากับ 1.3807×10^{-23} จูลต่อเคลวิน
- T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว (เคลวิน)
- η คือ ความหนืดของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว (กิโลกรัมต่อเมตรต่อวินาที)
- π คือ ค่าคงที่มีค่าเป็น 3.1416

ในการศึกษาปัจจัยต่อไปจะใช้สารสกัดผสมที่มี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร โดยยึดความเข้มข้นที่เหมาะสมในการสกัดไอออนสารหนู

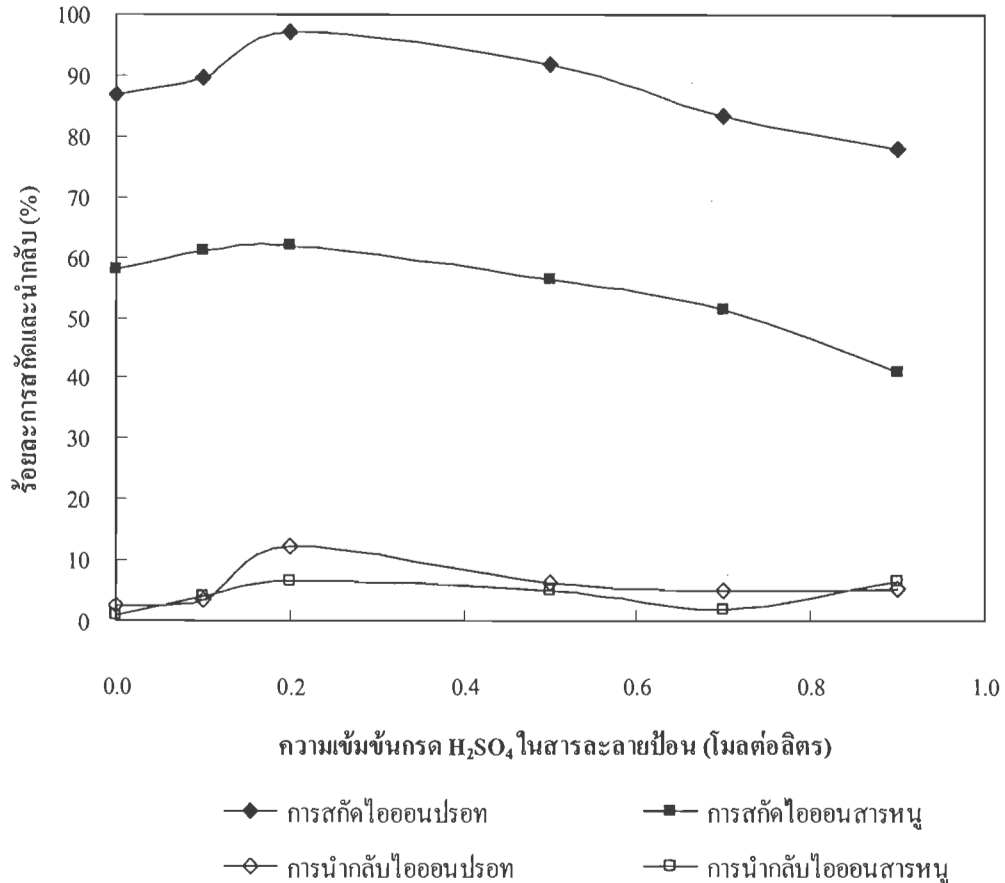


รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 471 ในตัวทำละลายโทลูอีนกับร้อยละการสกัดและร้อยละการนำกลับ เมื่อความเข้มข้นของ Aliquat 336 เป็น 0.22 โมลต่อลิตร และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรเป็นสารละลายนำกลับ

3.3 ผลของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

รูปที่ 3.4 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนกับร้อยละการสกัดและร้อยละการนำกลับ เมื่อใช้สารสกัดผสมที่มี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร กับ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับ เห็นได้ว่าเมื่อเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทจะสูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากกรดซัลฟิวริกทำให้สารหนูและปรอทแตกตัวเป็นไอออนที่อยู่ในรูปประจุลบ ส่งผลให้ Aliquat 336 สามารถสกัดไอออนของโลหะได้มากขึ้น โดย Aliquat 336 นั้นสามารถทำปฏิกิริยาการสกัดไอออนที่อยู่ในรูปประจุลบได้ดีกว่าในรูปของประจุบวก [8] เมื่อกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนมีความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จะให้ร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทสูงสุดโดยให้ร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทเป็น 62 และ 97 ตามลำดับ และเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก

ในสารละลายป้อนมากกว่า 0.2 โมลต่อลิตร ร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทจะลดลง เนื่องจากสารสกัดผสมประกอบด้วย Aliquat 336 กับ Cyanex 471 โดย Aliquat 336 เป็นสารสกัดชนิดเบสซึ่งสามารถสกัดไอออนโลหะได้ดีในสถานะที่มีความเป็นกรดไม่สูง [15] ดังนั้นเมื่อสารละลายป้อนมีค่าความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้ร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทลดลง

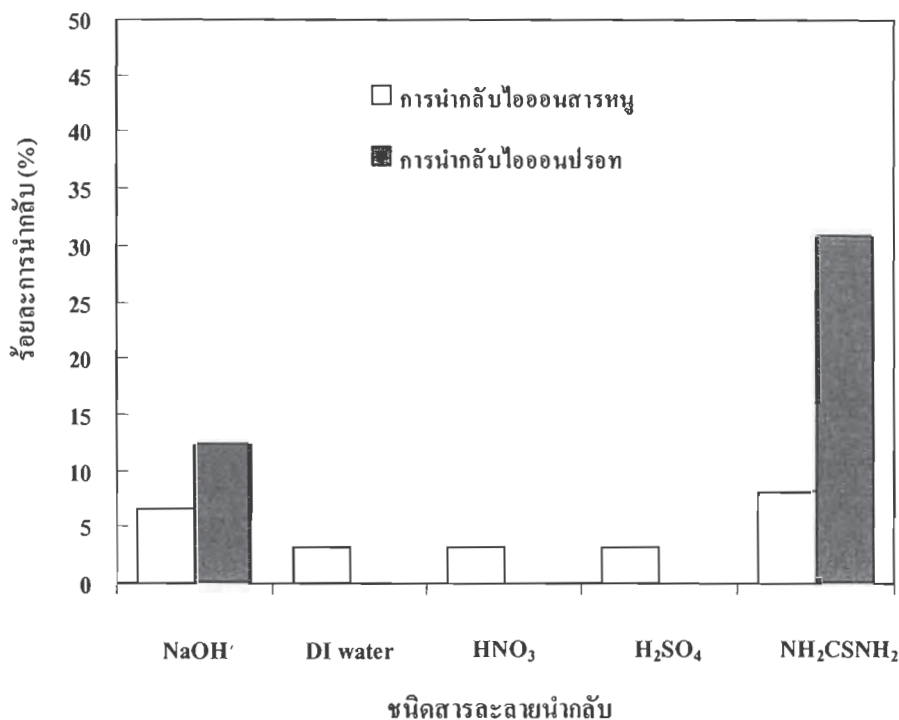


รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนกับร้อยละการสกัดและร้อยละการนำกลับ

3.4 ผลของสารละลายนำกลับต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยถลุง

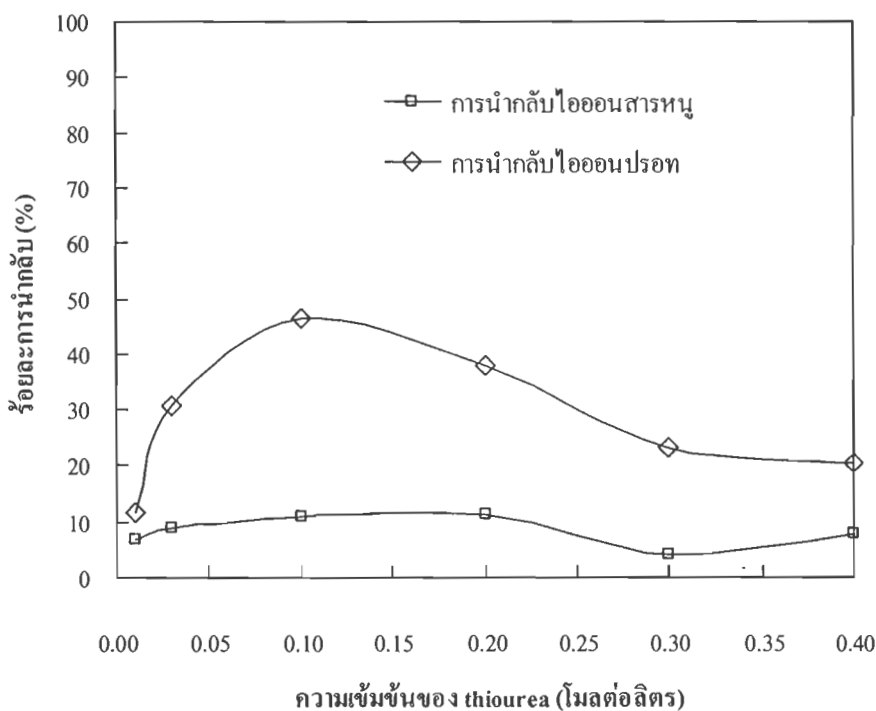
รูปที่ 3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารละลายนำกลับกับร้อยละการนำกลับ โดยกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนมีความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร และสารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร กับ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร จากรูปเห็นได้ว่าสารละลาย thiourea สามารถนำกลับไอออนสารหนูและปรอทได้ดีกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำที่ปราศจากไอออน (DI water) กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก เนื่องจากสารสกัดที่ใช้ประกอบด้วย Aliquat 336 และ Cyanex 471 โดย Aliquat 336 นั้นเป็นสารสกัดชนิด quaternary ammonium จึงทำให้สารสกัดสามารถจับไอออนของสารหนูและปรอทได้อย่าง

แข็งแรง ดังนั้นสารละลายที่จะนำกลับไอออนของสารหนูและปรอทออกจากสารสกัดได้ต้องมีความเป็นขั้วสูง [15] โดย thiourea นั้นมีความเป็นขั้ว (เบส) สูงดังนั้นจึงสามารถนำกลับไอออนสารหนูและปรอทได้ดีกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำ กรดซัลฟูริก และกรดไนตริก



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดสารละลายนำกลับกับร้อยละการนำกลับ โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ กรดไนตริก และกรดซัลฟูริกมีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ส่วน thiourea มีความเข้มข้น 0.03 โมลต่อลิตร

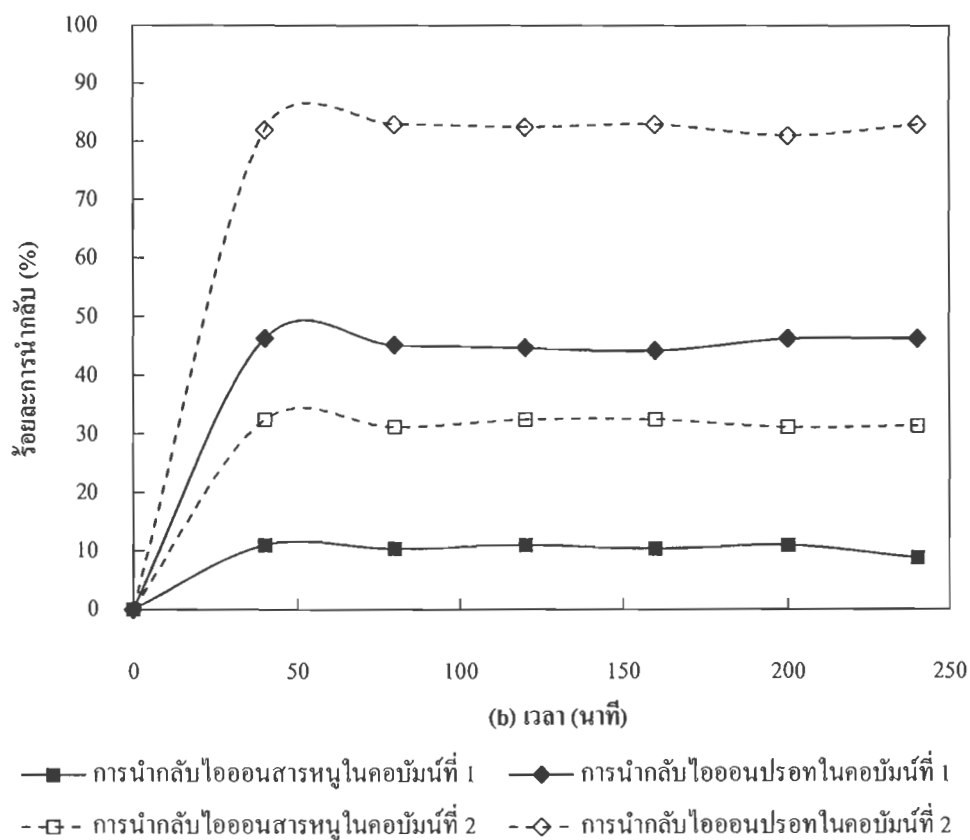
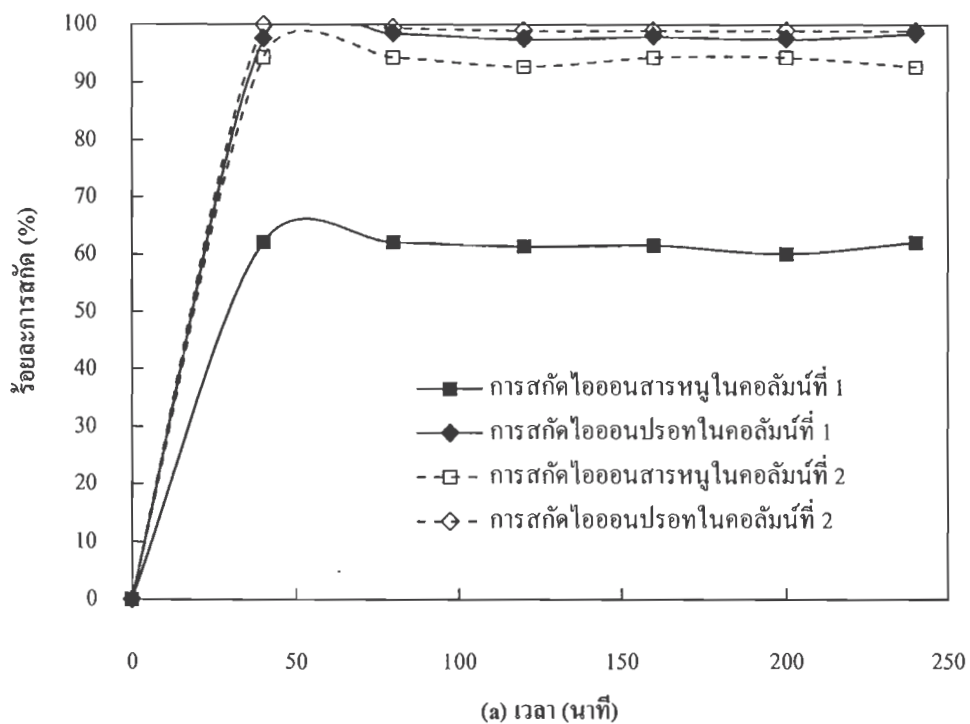
รูปที่ 3.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ thiourea กับร้อยละการนำกลับ เมื่อกรดซัลฟูริกในสารละลายป้อนมีความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร สารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร เห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของ thiourea สูงขึ้นร้อยละการนำกลับไอออนสารหนูและปรอทจะสูงขึ้น จนเมื่อสารละลาย thiourea มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จะให้ร้อยละการนำกลับไอออนปรอทสูงสุดเป็น 46 จากนั้นร้อยละการนำกลับจะลดลงเมื่อสารละลาย thiourea มีความเข้มข้นสูงขึ้น



รูปที่ 3.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ thiourea กับร้อยละการนำกลับ

3.5 ผลของจำนวนคอลัมน์ที่มีต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดและนำกลับไอออนสารหนูและปรอทด้วยการเพิ่มจำนวนคอลัมน์เส้นใยกลวง จากการทดลองพบว่าการให้สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับไหลผ่านคอลัมน์เส้นใยกลวงที่ 1 ให้ร้อยละการสกัดไอออนสารหนูและปรอทเป็น 62 และ 97 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.7(a) ทั้งนี้ให้ร้อยละการนำกลับไอออนสารหนูและปรอทเป็น 11 และ 46 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.7(b) โดยดำเนินการในสภาวะที่สารละลายป้อนมีความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเป็น 0.2 โมลต่อลิตร ใช้สารละลาย thiourea เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับ ใช้สารสกัดผสมที่มี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร ในตัวทำละลายโทลูอีนเป็นสารละลายเยื่อแผ่นเหลว และทำการเก็บตัวอย่างทุก 40 นาที สารละลายป้อนที่ผ่านการสกัดคอลัมน์ที่ 1 มีไอออนสารหนูและปรอทเหลืออยู่ 1.464 และ 0.005 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งสามารถกำจัดไอออนปรอทออกจากน้ำทิ้งได้ตามมาตรฐานน้ำทิ้งของกระทรวงอุตสาหกรรมที่กำหนดปริมาณปรอทในน้ำทิ้งต้องไม่เกิน 0.005 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนในฝั่งสารละลายนำกลับสามารถนำกลับไอออนสารหนูและปรอทได้ 0.426 และ 0.097 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

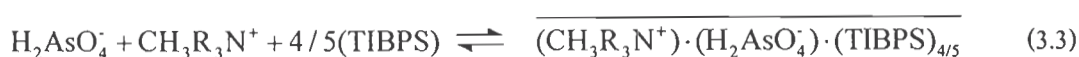


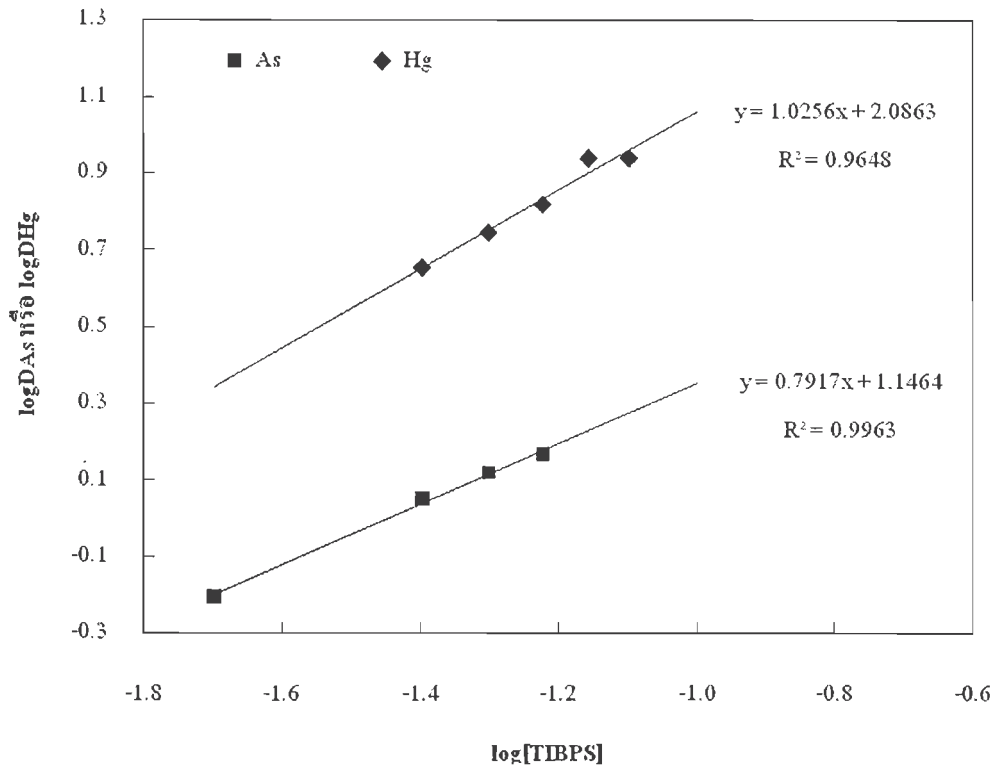
รูปที่ 3.7 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการดูดซับ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับร้อยละการนำกลับ เมื่อจำนวนคอลัมน์ที่ไม่เท่ากัน

จากการทดลองเมื่อเพิ่มจำนวนคอลัมน์เส้นใยกลวง โดยนำสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ไหลผ่านคอลัมน์ที่ 1 มาผ่านคอลัมน์ซ้ำอีกพบว่าในรอบที่ 2 สามารถสกัดไอออนสารหนูได้ร้อยละ 94 ส่วนไอออนปรอทสกัดได้ร้อยละ 100 ทั้งนี้สามารถกำจัดไอออนสารหนูออกจากน้ำทิ้งได้ตามมาตรฐานน้ำทิ้งของกระทรวงอุตสาหกรรมที่กำหนดให้ปริมาณสารหนูในน้ำทิ้งต้องไม่เกิน 0.250 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีปริมาณไอออนสารหนูเหลืออยู่ในน้ำทิ้ง 0.218 มิลลิกรัมต่อลิตร และให้ร้อยละการนำกลับไอออนสารหนูและปรอทเป็น 33 และ 83 ซึ่งมีความเข้มข้นของไอออนสารหนูและปรอทในสารละลายนำกลับเป็น 1.256 และ 0.174 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

3.6 ค่าคงที่สมดุล

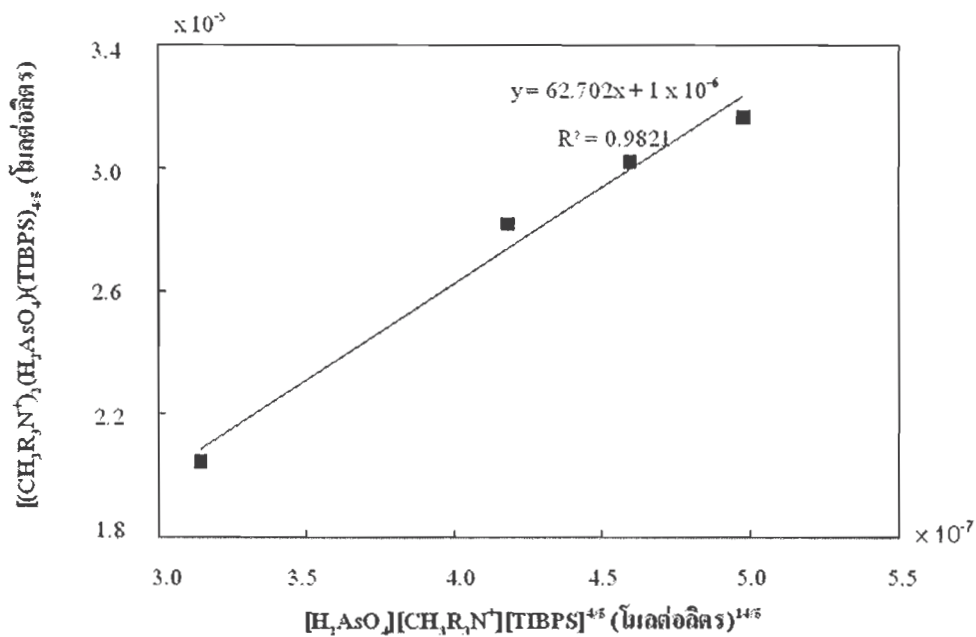
จากสมการที่ (1.23) และ (1.24) สามารถคำนวณค่า m ได้จากความชันของกราฟที่วาดระหว่าง $\log D_{As}$ กับ $\log[TIBPS]$ เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับและไม่มีการเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน ส่วนค่า n สามารถหาได้จากวิธีการเดียวกันนั่นคือคำนวณจากความชันของกราฟที่วาดระหว่าง $\log D_{Hg}$ กับ $\log[TIBPS]$ ผลการคำนวณได้ค่า m ประมาณ 0.8 (4/5) และ n ประมาณ 1 ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ดังนั้นสมการของการสกัดแบบเสริมฤทธิ์สำหรับไอออนสารหนูและปรอทในสมการที่ (1.17) และ (1.18) สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (3.3) และ (3.4)



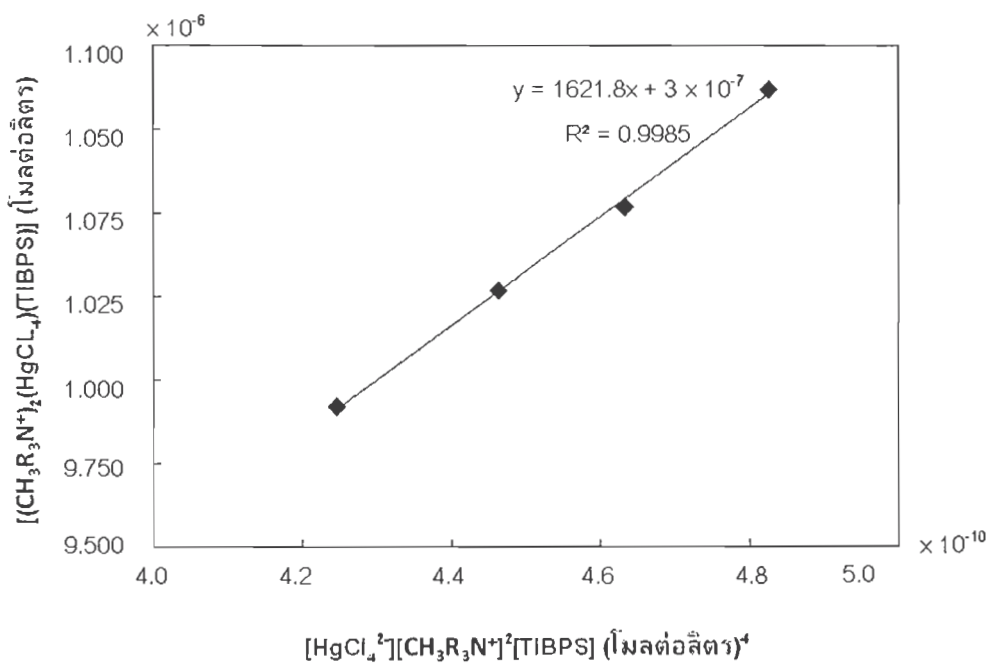


รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log D_{As}$ หรือ $\log D_{Hg}$ กับ $\log[TIBPS]$ เมื่อ Aliquat 336 มีความเข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับ และไม่มีการเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน

ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสกัดไอออนสารหนูหาได้จากข้อมูลการทดลองและจากสมการที่ (1.19) โดยคำนวณจากความชันของกราฟที่วาดระหว่าง $[(CH_3R_3N^+)(H_2AsO_4^-)(TIBPS)_{4/5}]$ กับ $[H_2AsO_4^-][CH_3R_3N^+][TIBPS]^{4/5}$ ที่สภาวะสมดุล เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับและไม่มีการเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.9 ส่วนค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสกัดไอออนปรอทได้จากข้อมูลการทดลองและจากสมการที่ (1.20) โดยคำนวณจากความชันของกราฟระหว่าง $[(CH_3R_3N^+)_2(HgCl_4^{2-})(TIBPS)]$ และ $[HgCl_4^{2-}][CH_3R_3N^+]^2[TIBPS]$ ที่สภาวะสมดุล ดังแสดงในรูปที่ 3.10 เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับและไม่มีการเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน



รูปที่ 3.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[(CH_3R_3N^+)(H_2AsO_4)(TIBPS)_{4/5}]$ กับ $[H_2AsO_4][CH_3R_3N^+][TIBPS]^{4/5}$



รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[(CH_3R_3N^+)_2(HgCl_4^{2-})(TIBPS)]$ กับ $[HgCl_4^{2-}][CH_3R_3N^+]^2[TIBPS]$

จากรูปที่ 3.9 และ 3.10 ได้ค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยาของการสกัดไอออนสารหนูเป็น 62.7 (ลิตรต่อโมล)^{9/5} และค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยาของการสกัดไอออนปรอทเป็น 1621.8 (ลิตรต่อโมล)³

บทที่ 4

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เป็นการสกัดแยกไอออนสารหนูและปรอทออกจากร้ำทิ้งที่ติดขึ้นมาค้บน้ำมันดิบ โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ในชั้นตอนแรกเป็นการศึกษาชนิดสารสกัดที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทโดยใช้วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย สารสกัดที่ศึกษาได้แก่ Aliquat 336, Bromo-PADAP, Cyanex 923 และ Cyanex 471 จากนั้นนำสารสกัดที่ให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุดไปใช้ศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง ซึ่งปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ความเข้มข้นของสารสกัด ผลของกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อน ชนิดของสารละลายนำกลับ ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ และจำนวนรอบในการไหลผ่านมอดูลเส้นใยกลวงของสารละลายป้อน และสารละลายนำกลับ ผลการทดลองพบว่าสารสกัดทุกชนิดสกัดไอออนปรอทได้ดีกว่าไอออนสารหนู โดย Aliquat 336 ให้ประสิทธิภาพในการสกัดไอออนสารหนูและปรอทสูงสุด ทั้งนี้เมื่อผสมสารสกัด Aliquat 336 กับ Cyanex 471 จะเกิดการสกัดสารหนูแบบเสริมฤทธิ์และให้ค่าสัมประสิทธิ์การสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (R) เป็น 2.8 ความเข้มข้นของสารสกัดผสมที่เหมาะสมในการสกัดไอออนสารหนูและปรอทคือให้ Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร เมื่อเติมกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนสามารถสกัดไอออนสารหนูและปรอทได้เพิ่มขึ้น โดยความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 0.2 โมลต่อลิตร ในส่วนการนำกลับพบว่าสารละลาย thiourea สามารถนำกลับไอออนสารหนูและปรอทได้ดีกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ น้ำที่ปราศจากไอออน กรดไนตริก และ กรดซัลฟิวริก เมื่อใช้คอลัมน์เส้นใยกลวงเป็น 2 คอลัมน์ สามารถกำจัดไอออนสารหนูและปรอทออกจากร้ำทิ้งได้ตามมาตรฐานกระทรวงอุตสาหกรรม

ข้อเสนอแนะ

1. ในงานวิจัยนี้ยังให้รายละเอียดการนำกลับไอออนสารหนูค่อนข้างต่ำ ดังนั้นหากมีการศึกษาการสกัดแยกไอออนสารหนูด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงเพิ่มเติมควรทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการนำกลับให้สูงขึ้น
2. เนื่องจากปรอทสามารถซึมเข้าไปในผิวของวัสดุบางชนิดได้ง่าย อย่างเช่นวัสดุที่เป็นแก้ว ดังนั้นในการทดลองควรใช้วัสดุที่สามารถป้องกันปัญหานี้ได้ อย่างเช่นการใช้วัสดุอุปกรณ์ที่ผลิตจากพอลิโพรไพลีนแทนการใช้วัสดุอุปกรณ์ที่ผลิตจากแก้ว เช่น วัสดุพวก กระจกบอควง ปีกเกอร์ กรวยแยก และขวดรูปชมพู่

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลดิบและผลการคำนวณ

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลผลการศึกษาชนิดสารสกัดที่เหมาะสมต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ชนิดสารสกัด	ความเข้มข้นสารสกัด (โมลต่อลิตร)	ไอออนในสารละลายป้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ร้อยละการสกัด	
		ขาเข้า		ขาออก			
		As	Hg	As	Hg	As	Hg
Aliquat 336	0.2187	3.582	0.241	1.701	0.003	52.51	98.76
Bromo-PADAP	0.0020	2.464	0.241	1.229	0.013	50.12	94.61
Cyanex 471	0.0600	3.582	0.241	2.750	0.012	21.23	95.02
Cyanex 923	0.5057	3.582	0.241	3.108	0.006	13.23	97.51
Aliquat 336 ผสม Cyanex 471	Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร	3.130	0.279	0.631	0.000	79.84	100.00

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ความเร็วรอบในการกวน = 1,000 rpm

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลผลการศึกษาการสกัด ไอออนสารหนูและปรอทแบบเสริมฤทธิ์ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ชนิดสารสกัด	ความเข้มข้นสารสกัด (โมลต่อลิตร)	ไอออนในสารละลายป้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร)				สัมประสิทธิ์ การกระจาย	
		ขาเข้า		ขาออก			
		As	Hg	As	Hg	As	Hg
Aliquat 336	0.2187	3.582	0.241	1.701	0.003	1.11	79.33
Cyanex 471	0.0600	3.582	0.241	2.750	0.012	0.30	19.08
Aliquat 336 ผสม Cyanex 471	Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร	3.130	0.279	0.631	0.003	3.96	92.00

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ความเร็วรอบในการกวน = 1,000 rpm

ตารางที่ ก.3 ข้อมูลผลการศึกษาความเข้มข้นของสารสกัดต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง

[Cyanex 471] (โมลต่อลิตร)	ไอออนในสารละลายป้อนขาเข้า (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ไอออนในสารละลายป้อนขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ไอออนในสารละลายนำกลับขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการสกัด		ร้อยละการนำกลับ	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg
0.02	3.984	0.243	2.451	0.030	0.090	0.007	38.48	87.65	2.26	2.88
0.04	3.984	0.243	1.872	0.044	0.102	0.006	53.01	81.89	2.56	2.47
0.05	-	0.243	1.720	0.037	-	0.007	-	84.77	-	2.88
0.06	3.984	0.243	1.610	0.032	0.042	0.006	59.59	86.83	1.05	2.47
0.07	-	0.243	-	0.025	-	0.011	-	89.71	-	4.53
0.08	3.984	0.243	1.953	0.025	0.117	0.006	50.99	89.71	2.94	2.47
0.10	3.984	0.243	2.151	0.036	0.102	0.007	46.01	85.19	2.56	2.88

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ใช้สารละลายนำกลับโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร สารสกัด Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากันคือ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ก. 4 ข้อมูลผลการศึกษาความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

[H ₂ SO ₄] (โมลต่อลิตร)	ไอออนในสารละลายป้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ไอออนในสารละลายนำกลับขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการสกัด		ร้อยละการนำกลับ	
	ขาเข้า		ขาออก		As	Hg	As	Hg	As	Hg
	As	Hg	As	Hg						
0.0	3.984	0.243	1.610	0.032	0.042	0.006	58.00	86.83	1.05	2.47
0.1	3.984	0.243	1.554	0.025	0.160	0.008	61.00	89.71	4.00	3.29
0.2	3.984	0.243	1.509	0.007	0.261	0.030	61.12	97.12	6.55	12.35
0.5	3.984	0.243	1.731	0.020	0.203	0.015	56.55	91.77	5.10	6.17
0.7	3.984	0.243	1.938	0.040	0.012	0.012	51.36	83.54	2.00	4.94
0.9	3.984	0.243	1.812	0.020	0.264	0.013	41.00	78.00	6.63	5.35

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ใช้สารละลายนำกลับโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร สารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร และสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากันคือ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ก.5 ข้อมูลผลการศึกษานิคของสารละลายนำกลับต่อการสกัดไอออนสารหนูและปรอทด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

สารละลายนำกลับ	ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร)	ไอออนในสารละลายป้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ไอออนในสารละลายนำกลับขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการสกัด		ร้อยละการนำกลับ	
		ขาเข้า		ขาออก		As	Hg	As	Hg	As	Hg
		As	Hg	As	Hg						
NaOH	0.5	3.984	0.243	1.518	0.007	0.261	0.030	61.90	97.12	6.55	12.35
DI water	-	3.885	0.165	1.512	0.006	0.084	0.000	61.08	96.36	3.16	0.00
H ₂ SO ₄	0.5	3.885	0.165	1.503	0.006	0.083	0.000	61.31	96.36	3.14	0.00
HNO ₃	0.5	3.885	0.165	1.509	0.006	0.084	0.000	61.16	96.36	3.16	0.00
NH ₂ CSNH ₂	0.03	3.885	0.204	1.476	0.005	0.340	0.063	62.01	97.55	8.00	30.88

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: สารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเป็น 0.22 โมลต่อลิตร

ตารางที่ ก.6 ข้อมูลผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายนำกลับต่อการสกัด ไอออนสารหนูและปรอทด้วยเชื้อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้น โยกลวง

[NH ₂ CSNH ₂] (โมลต่อลิตร)	ไอออนในสารละลายป้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ไอออนในสารละลายนำกลับขาออก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการสกัด		ร้อยละการนำกลับ	
	ขาเข้า		ขาออก		As	Hg	As	Hg	As	Hg
	As	Hg	As	Hg						
0.01	3.865	0.210	1.491	0.006	0.261	0.025	61.42	97.14	6.75	11.71
0.03	3.885	0.204	1.476	0.005	0.340	0.063	62.01	97.55	8.75	30.88
0.10	3.865	0.210	1.464	0.005	0.426	0.097	62.12	97.62	11.02	46.33
0.20	3.865	0.210	1.488	0.004	0.429	0.080	61.50	98.10	11.10	37.95
0.30	3.865	0.210	1.485	0.006	0.154	0.049	61.58	97.14	3.99	23.14
0.40	3.865	0.210	1.488	0.006	0.305	0.043	61.50	97.14	7.89	20.38

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ใช้สารละลายนำกลับ thiourea เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร สารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเป็น 0.22 โมลต่อลิตร และสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากันคือ 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ก.7 ข้อมูลผลการศึกษาจำนวนคอสม์นัสไนกลวง

เวลา	ไอออนในสารละลายป้อน (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ร้อยละการสกัด (%)			
	คอสม์นัสที่ 1		คอสม์นัสที่ 2		คอสม์นัสที่ 1		คอสม์นัสที่ 2	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg
0	3.865	0.210	3.865	0.210	0	0	0	0
40	1.464	0.005	0.218	0.000	62	98	94	100
80	1.464	0.003	0.218	0.001	62	99	94	100
120	1.494	0.005	0.28	0.002	61	98	93	99
160	1.484	0.004	0.218	0.002	62	98	94	99
200	1.54	0.005	0.218	0.002	60	98	94	99
240	1.464	0.003	0.28	0.002	62	99	93	99

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ใช้สารละลายนำกลับ thiourea เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร สารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเป็น 0.22 โมลต่อลิตร และสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากันคือ 100 มิลลิิตรต่อนาที

ตารางที่ ก.8 ข้อมูลผลการศึกษาก่อนการบำบัดน้ำเสีย

เวลา	ไอออนในสารละลายนำกลับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ร้อยละการนำกลับ (%)			
	คอลัมน์ที่ 1		คอลัมน์ที่ 2		คอลัมน์ที่ 1		คอลัมน์ที่ 2	
	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0	0	0	0
40	0.426	0.097	1.256	0.172	11	46	32	82
80	0.400	0.095	1.206	0.174	10	45	31	83
120	0.426	0.094	1.256	0.173	11	45	32	82
160	0.400	0.093	1.256	0.174	10	44	32	83
200	0.426	0.097	1.206	0.17	11	46	31	81
240	0.340	0.097	1.216	0.174	9	46	31	83

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ใช้สารละลายนำกลับ thiourea เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร สารสกัดผสมมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกในสารละลายป้อนเป็น 0.22 โมลต่อลิตร และสารละลายป้อนกับสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากันคือ 100 มิลลิเมตรต่อนาที

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

ข.1 ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการสกัด

ข้อมูลจากตารางที่ ก.6 ที่ความเข้มข้นของ thiourea (NH_2CSNH_2) เป็น 0.1 โมลต่อลิตร
ความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนขาเข้า = 0.210 มิลลิกรัมต่อลิตร
ความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนขาออก = 0.005 มิลลิกรัมต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการสกัด} &= \frac{0.210 - 0.005}{0.210} \times 100 \\ &= 97.62 \quad (\text{ดังตารางที่ ก.6}) \end{aligned}$$

ข.2 ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการนำกลับ

จากข้อมูลในตารางที่ ก.6 ที่ความเข้มข้นของ thiourea (NH_2CSNH_2) = 0.1 โมลต่อลิตร ความเข้มข้น
ของไอออนปรอทในสารละลายนำกลับขาออก = 0.097 มิลลิกรัมต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการนำกลับ} &= \frac{0.097}{0.210} \times 100 \\ &= 46.33 \quad (\text{ดังตารางที่ ก.6}) \end{aligned}$$

ข.3 ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย

จากข้อมูลในตารางที่ ก.2 ที่สภาวะความเข้มข้นของสารสกัด Aliquat 336 เท่ากับ 0.2187
โมลต่อลิตร สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของไอออนปรอทได้จากสมการ

$$D_{\text{Hg}} = \frac{[\text{ไอออนโลหะในสารละลายอินทรีย์ที่สภาวะสมดุล}]}{[\text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนที่สภาวะสมดุล}]} \quad (\text{ข.3})$$

$$\begin{aligned} \text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนที่สภาวะสมดุล} &= \text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนขาออก} \\ &= 0.003 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร} \\ &= 1.496 \times 10^{-8} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

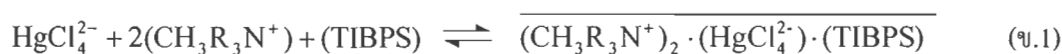
$$\begin{aligned}
 \text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนขาเข้า} &= 0.241 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร} \\
 &= 1.201 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลิตร} \\
 \text{ไอออนโลหะในสารละลายอินทรีย์ที่สภาวะสมดุล} &= \text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนขาเข้า} - \\
 &\quad \text{ไอออนโลหะในสารละลายป้อนขาออก} \\
 &= 1.201 \times 10^{-6} - 1.496 \times 10^{-8} \text{ (โมลต่อลิตร)} \\
 &= 1.186 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลิตร}
 \end{aligned}$$

ดังนั้นจากสมการ (ข.3) จะได้

$$\begin{aligned}
 D_{\text{Hg}} &= \frac{1.186 \times 10^{-6}}{1.496 \times 10^{-8}} \\
 &= 79.33 \qquad \qquad \qquad (\text{ดังตารางที่ ก.2})
 \end{aligned}$$

ข.4 ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่สมดุลของไอออนปรอท (Equilibrium Constant, $K_{\text{ex,Hg}}$)

จากปฏิกิริยาการสกัดไอออนปรอทดังสมการที่ (ข.1) และข้อมูลผลการทดลองในตารางที่ ก.3 ที่สภาวะสารสกัดมี Aliquat 336 เข้มข้น 0.22 โมลต่อลิตร และ Cyanex 471 เข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลของปรอทได้ดังนี้



$$K_{\text{ex,Hg}} = \frac{[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2 \cdot (\text{HgCl}_4^{2-}) \cdot (\text{TIBPS})]}{[\text{HgCl}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2[\text{TIBPS}]} \quad (\text{ข.2})$$

วิธีการคำนวณค่าความเข้มข้นของสารแต่ละตัว

$$\begin{aligned}
 \text{ความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนขาเข้า} &= 1.21 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลิตร (0.243 มิลลิกรัมต่อลิตร)} \\
 \text{ความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนขาออก} &= 1.84 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อลิตร (0.037 มิลลิกรัมต่อลิตร)} \\
 \text{ความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ใช้ไปในปฏิกิริยา} &= 1.21 \times 10^{-6} - 1.84 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อลิตร} \\
 &= 1.03 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลิตร}
 \end{aligned}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนที่ใช้ไปในปฏิกิริยาหรือความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน $(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2 \cdot (\text{HgCl}_4^{2-}) \cdot (\text{TIBPS})$ ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการสกัดไอออนปรอทมีค่าเท่ากับ 1.03×10^{-6} โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเริ่มต้นมีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} [\text{HgCl}_4^{2-}] &= \text{ความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนขาเข้า} \\ &= 0.243 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร} \\ &= 1.21 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+] &= \text{ความเข้มข้นของสารสกัด Aliquat 336} \\ &= 0.22 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{TIBPS}] &= \text{ความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 471} \\ &= 0.05 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่สมดุลมีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} [\text{HgCl}_4^{2-}] &= \text{ความเข้มข้นของไอออนปรอทในสารละลายป้อนขาออก} \\ &= 0.037 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร} \\ &= 1.84 \times 10^{-7} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

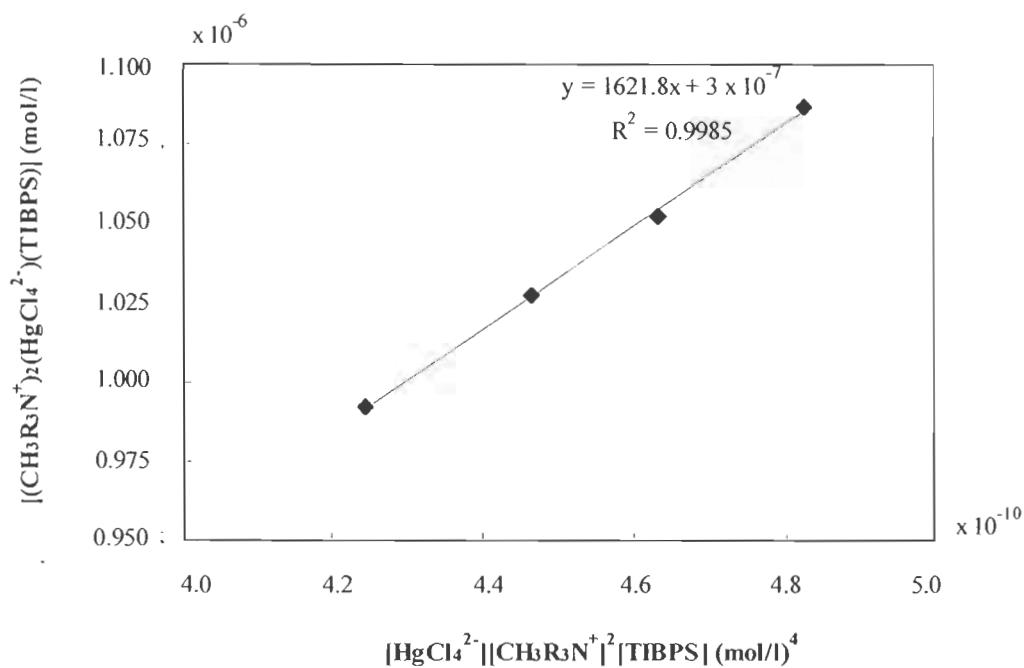
$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+] &= 0.22 - 2 \times 1.03 \times 10^{-6} \text{ (โมลต่อลิตร)} \\ &= 0.219998 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{TIBPS}] &= 0.05 - 1.03 \times 10^{-6} \text{ (โมลต่อลิตร)} \\ &= 0.0499990 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } [\text{HgCl}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2[\text{TIBPS}] &= (1.84 \times 10^{-7}) \times (0.2199989)^2 \times (0.0499990) \\ &= 4.46 \times 10^{-10} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\text{และ } [(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2 \cdot \text{HgCl}_4 \cdot \text{TIBPS}] = 1.03 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลิตร}$$

เมื่อวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[\text{HgCl}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2[\text{TIBPS}]$ กับ $[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2 \cdot \text{HgCl}_4 \cdot \text{TIBPS}]$ ที่สภาวะสมดุลโดยนำข้อมูลผลการทดลองในตารางที่ ก.3 มาคำนวณผลที่ได้แสดงดังรูปที่ ข.1



รูปที่ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง $[\text{HgCl}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2[\text{TIBPS}]$ กับ $[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2\text{HgCl}_4\text{TIBPS}]$ ที่สถานะสมดุล

จากรูปที่ ข.1 หาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนปรอท ($K_{\text{ex,Hg}}$) ได้จากความชันของกราฟ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1622 (ลิตรต่อโมล)³

เอกสารอ้างอิง

- [1] Gallup, D.L., Strong, J. B. Removal of Mercury and Arsenic from Produced Water, Chevron Corporation, 2007, pp. 1–9.
- [2] กรมควบคุมมลพิษ, เอกสารชุดสารเคมีเฉพาะเรื่อง (Monograph), สารหนู (Arsenic). พิมพ์ครั้งที่ 2, ฝ่ายศูนย์ข้อมูลอันตรายและอนุสัญญา, กองจัดการสารอันตรายและกากของเสีย, กรมควบคุมมลพิษ, กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, 2541
- [3] มารยาท วีรวิกรม, ปรอทในก๊าซธรรมชาติ. วารสารสิ่งแวดล้อม 2(11) (2541) 21-25.
- [4] Chakrabarty, K., Saha, P., and Ghoshal, A. K. Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*. 346(1) (2010) 37-44.
- [5] สุทธิเจตต์ จันทศิริ, สารปรอทในแหล่งน้ำ [Online]. Available: <http://www.tistr.or.th>, 20/1/2010.
- [6] Lothongkum, A. W., Ramakul, P., Sasomsub, W., Laoharochanapan, S., and Pancharoen, U. Enhancement of uranium ion flux by consecutive extraction via hollow fiber supported liquid membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 40(5) (2009) 518-523.
- [7] Wannachod, P., Chaturabul, S., Pancharoen, U., Lothongkum, A. W., and Patthaveekongka, W. The effective recovery of praseodymium from mixed rare earths via a hollow fiber supported liquid membrane and its mass transfer related. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(2) (2011) 354-361.
- [8] Pancharoen, U., Poonkum, W., and Lothongkum, A. W. Treatment of arsenic ions from produced water through hollow fiber supported liquid membrane. *Journal of Alloys and Compounds*. 482(1-2) (2009) 328-334.
- [9] Pancharoen, U., Somboonpanya, S., Chaturabul, S., and Lothongkum, A. W. Selective removal of mercury as $HgCl_4^{2-}$ from natural gas well produced water by TOA via HFSLM. *Journal of Alloys and Compounds*. 489(1) (2010) 72-79.
- [10] Wisniewski, M. Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923. *Hydrometallurgy*. 46(1-2) (1997) 235-241.
- [11] Li, Q., Liu, Q., and Wei, X. Separation study of mercury through an emulsion liquid membrane. *Talanta*. 43(11) (1996) 1837-1842.
- [12] Iberhan, L., and Wisniewski, M. Extraction of arsenic(III) and arsenic(V) with Cyanex 925, Cyanex 301 and their mixtures. *Hydrometallurgy*. 63(1) (2002) 23-30.

- [13] Iberhan, L., and Wisniewski, M. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from sulfuric acid solution by liquid-liquid extraction. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 78(2003) 659-665.
- [14] Sangtumrong, S., Ramakul, P., Satayaprasert, C., Pancharoen, U., and Lothongkum, A. W. Purely separation of mixture of mercury and arsenic via hollow fiber supported liquid membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 13(5) (2007) 751-756.
- [15] Fábrega, F. d. M., and Mansur, M. B. Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336. Hydrometallurgy. 87(3-4) (2007) 83-90.
- [16] Prapasawat, T., Ramakul, P., Satayaprasert, C., Pancharoen, U., and Lothongkum, A. W. Separation of As(III) and As(V) by hollow fiber supported liquid membrane based on the mass transfer theory. Korean Journal of Chemical Engineering. 25(1) (2008) 158-163.
- [17] Deligöz, H., and Erdem, E. Comparative studies on the solvent extraction of transition metal cations by calixarene, phenol and ester derivatives. Journal of Hazardous Materials. 154(1-3) (2008) 29-32.
- [18] Shaik, A. B., Chakrabarty, K., Saha, P., and Ghoshal, A. K. Separation of Hg(II) from its aqueous solution using bulk liquid membrane. Industrial & Engineering Chemistry Research. 49(6) (2010) 2889-2894.
- [19] Vladimir, S. K. Liquid Membranes, Principles & Applications in Chemical, Separations & Wastewater Treatment, Great Britain: Elsevier 2010.
- [20] Noble, R. D., and Stern, S. A. Membrane Separations Technology Principles and Applications, the Netherlands: Elsevier, 2003.
- [21] Prakorn, R., and Pancharoen, U. Synergistic extraction and separation of mixture of lanthanum and neodymium by hollow fiber supported liquid membrane. Korean Journal of Chemical Engineering. 20(4) (2003) 724-730.
- [22] MCT Redbook: solvent extraction reagents and applications, Cognis Ltd.
- [23] Uedee, E., Ramakul, P., Pancharoen, U., and Lothongkum, A. W. Performance of hollow fiber supported liquid membrane on the extraction of mercury(II) ions. Korean Journal of Chemical Engineering. 25(6) (2008) 1486-1494.
- [24] Kawamura, Y., Mitsuhashi, M., Tanibe, H., and Yoshida, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. Industrial & Engineering Chemistry Research. 32(2) (1993) 386-391.

- [25] Shaik, A. B., Chakrabarty, K., Saha, P., and Ghoshal, A. K. Separation of Hg(II) from its aqueous solution using bulk liquid membrane. Industrial and Engineering Chemistry Research. 49(6) 2889-2894.
- [26] Perez, M. E. M., Reyes-Aguilera, J. A., Saucedo, T. I., Gonzalez, M. P., Navarro, R., and Avila-Rodriguez, M. Study of As(V) transfer through a supported liquid membrane impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921). Journal of Membrane Science. 302(1-2) (2007) 119-126.
- [27] Manuel, A., and Jose, L. C., Eds., Solvent Extraction and Membranes, Fundamentals and Applications in New Materials. the United States of America: CRC Press, 2008.
- [28] Hubicki, Z., and Hubicka, H. Studies of extractive removal of silver (I) from nitrate solutions by Cyanex 471 X. Hydrometallurgy. 37(2) (1995) 207-219.
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/HSAB_theory#Theory, 30/9/2010.
- [30] Stas, J. Liquid-liquid extraction of sulfuric acid using tri-n-dodecylamine/kerosene. Periodica Polytechnica: Chemical Engineering. 52(1) (2008) 23-28.
- [31] Luo, F., Li, D., and Wei, P. Synergistic extraction of zinc(II) and cadmium(II) with mixtures of primary amine N1923 and neutral organophosphorous derivatives. Hydrometallurgy. 73(1-2) (2004) 31-40.
- [32] Juang, R.-S., and Wu, R.-T. Extraction of acetate from simulated waste solutions in chloromycetin production. Separation and Purification Technology. 17(3) (1999) 225-233.
- [33] Congost, M. A., Salvatierra, D., Marquès, G., Bourdelande, J. L., Font, J., and Valiente, M. A novel phosphine sulphide functionalized polymer for the selective separation of Pd(II) and Au(III) from base metals. Reactive and Functional Polymers. 28(2) (1996) 191-200

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ



Simultaneous removal of arsenic and mercury from natural-gas-co-produced water from the Gulf of Thailand using synergistic extractant via HFSLM

Anchaleeporn Waritswat Lothongkum^a, Sira Suren^b, Srestha Chaturabul^b,
Noppawat Thamphiphit^b, Ura Pancharoen^{b,*}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Bangkok 10520, Thailand

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 April 2010

Received in revised form 7 December 2010

Accepted 9 December 2010

Available online 15 December 2010

Keywords:

Arsenic

Mercury

Synergistic

HFSLM

Co-produced water

ABSTRACT

The simultaneous separation of arsenic and mercury ions from natural-gas-co-produced water was well achieved by a synergistic extractant through a hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM). Aliquat 336, Bromo-PADAP, Cyanex 923 and Cyanex 471 dissolved in toluene were used as the organic extractants or carriers. The transport system was studied on several variables: types of the extractants, concentration of the synergistic extractant, concentration of H₂SO₄ (a co-extractant) in feed solution, types of stripping solutions (NaOH, DI water, HNO₃, H₂SO₄ and thiourea), and the number of separation cycles. The results indicated the superior performance of mercury removal to arsenic by every single extractant in this study. The synergistic effect on arsenic removal was observed by adding Cyanex 471 in Aliquat 336 resulting in the synergistic coefficient of 2.8. The regulate mercury discharge to the environment not higher than 5 ppb was attained within 1-cycle separation by using the mixture of 0.22 M Aliquat 336 and 0.06 M Cyanex 471 as the synergistic extractant and 0.1 M thiourea as the stripping solution with 0.2 M H₂SO₄ in feed solution. By 3-cycle separation, 94% arsenic extraction, which was below the legislation limit of 250 ppb, was obtained.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In offshore oil and gas production, co-produced water contaminated with organic and inorganic compounds, salts, hydrocarbons, radioactive elements, trace heavy and toxic metals, and chemical additives used during well drillings came along with oil and gas [1]. The amounts of the constituents that expose to the environment increase with the amount of co-produced water due to high petroleum demand and older oil and gas wells. In practice, co-produced water is partially reused and treated before discharging to the environment or re-injecting into the originated reservoir depending on its quality and the environmental constraints. Basically, in the Gulf of Thailand, trace heavy and toxic metals in co-produced water are arsenic and mercury. The arsenic appears in As(V) form [2] whereas the mercury appears predominantly in the element form with the rest in inorganic (such as HgCl₂), organic (such as CH₃HgCH₃ and C₂H₅HgC₂H₅) and organo-ionic compounds (such as ClHgCH₃) [3,4]. Arsenic and mercury toxicity can occur both severe acute and chronic poisoning to human health [5–7].

According to the permissible discharge limits by both the Ministry of Industry and the Ministry of Natural Resources and Environment, Thailand, it is a must for the operators to remove arsenic and mercury from the offshore waste discharges to no greater than 250 ppb and 5 ppb, respectively [8]. Chevron, Thailand has been applied a continuous chemical treatment process to fit these regulations. However, sometimes the on-line As and Hg monitors have been problematic to achieve the desired discharge concentrations [3]. In addition, it is reported that the conventional methods of metal treatment, for example, precipitation, coagulation, electrolysis, reverse osmosis, carbon adsorption, solvent extraction, ion exchange, chemical oxidation and reduction are, however, ineffective at a very low concentration of the contaminated metal ions [9].

In accordance with several studies of using liquid membrane (LM) to remove trace metal ions from aqueous solutions, in particular, the simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from dilute synthetic solution by a flat sheet supported liquid membrane [6] and our previous works via hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) for industrial wastewaters [10,11] and co-produced waters [12,13], inevitably, HFSLM is a promising method to treat a very low metal ions concentration effectively. The selection of types of the extractants and stripping solutions for arsenic and/or mercury separation was reviewed from the following litera-

* Corresponding author. Tel.: +66 022186891; fax: +66 022186877.
E-mail address: ura.p@chula.ac.th (U. Pancharoen).

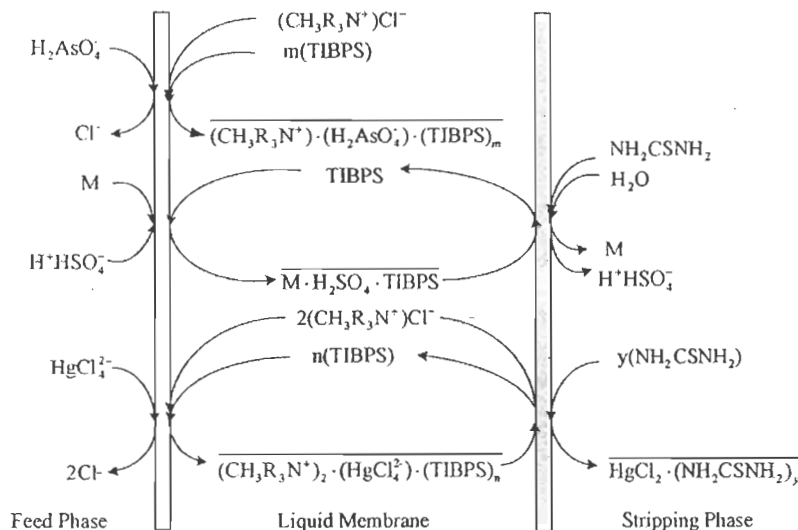


Fig. 1. Schematic mechanisms of the extraction and stripping of H_2AsO_4^- , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 and HgCl_4^{2-} by a mixture of Aliquat 336 and TIBPS (Cyanex 471) with thiourea as the stripping solution.

ture because they played important role in the separation. Iberhan and Wisniewski [14] extracted As(III) and As(V) by Cyanex 925, Cyanex 301 and their mixtures of different volumetric ratios by liquid-liquid extraction with sulfuric acid as a co-extractant. The result showed that As extraction increased with sulfuric acid concentration in the synthetic aqueous feed. Cyanex 301 provided higher extraction of As(III) than As(V). The mixture of Cyanex 925 with Cyanex 301 helped remove As(V) significantly, while pure Cyanex 925 could extract As(V) a little better than As(III). Fabrega and Mansur [15] also used liquid-liquid extraction to remove Hg(II) from HCl solution by Aliquat 336 dissolved in commercial Kerosene Exxol D-80 as the extractant. Mercury was almost totally extracted within 5 min at $\text{pH} \geq 1$ and satisfactorily stripped of about

99% by using thiourea as the stripping solution. Chakrabarty et al. [6] found that in the supported liquid membrane (SLM) system, trioctylamine (TOA) could extract Hg(II) from pure solution better than lignosulfonate-mixed solution. Sangtumrong et al. [16] simultaneously separated Hg(II) and As(III) ions from chloride media via HFSLM by TOA dissolved in toluene as the extractant and NaOH as the stripping solution; about 95% Hg(II) was recovered but none of As(III). Prapasawat et al. [17] applied HFSLM to separate As(III) and As(V) ions from sulfate media and used Cyanex 923 dissolved in toluene as the extractant and water as the stripping solution. It was found that As(V) could be extracted more than As(III); and the percentage of extraction increased with the concentration of H_2SO_4 , a co-extractant, in feed solution. Uedee et al. [18] attained 100%

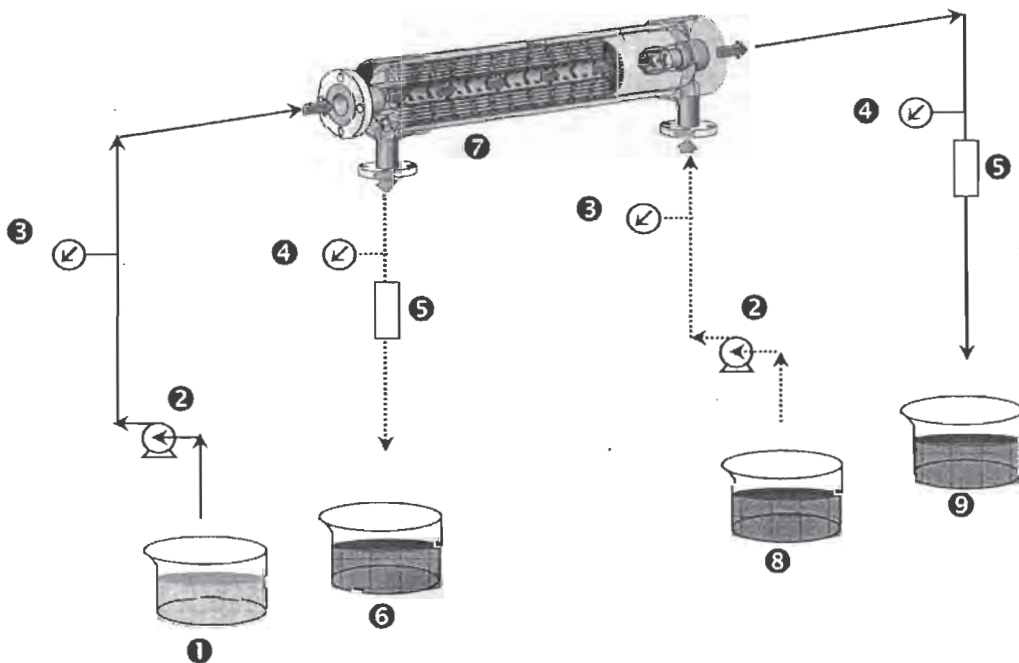


Fig. 2. Schematic counter-current flow diagram for one-through-mode separation by hollow fiber supported liquid membrane. 1. inlet feed reservoir; 2. gear pumps; 3. inlet pressure gauges; 4. outlet pressure gauges; 5. flow meters; 6. outlet stripping reservoir; 7. hollow fiber module; 8. inlet stripping reservoir; 9. outlet feed reservoir [13].

Table 1
Compositions of co-produced water (pH ≈ 6).

Compositions	Concentration (ppm)
As	3.984
Hg	0.279
Fe	0.169
Mg	2.014
Ca	15.167
Na	1821.5

extraction and 97% recovery of Hg(II) ions from chloride media via HFSLM using TOA dissolved in kerosene as the extractant and NaOH as the stripping solution.

Recently, Pancharoen et al. separated arsenic and mercury ions from co-produced water from different gas fields in the Gulf of Thailand by HFSLM. For co-produced with pretreatment of mercury to nil, about 91% arsenic was extracted by Aliquat 336 dissolved in kerosene, and 72% was stripped by NaOH [12]. In the case of co-produced water from a different gas field without mercury pretreatment, mercury were highly selective extracted by TOA dissolved in toluene with NaOH as the stripping solution. The amount of mercury ions that complied with the regulatory limit was obtained in 6-cycle separation by using 2% (v/v) TOA and 0.5 M NaOH at a pH of feed solution of 2.5, and equal flow rates of feed and stripping solutions of 50 ml/min [13]. Therefore, this current work focuses on the synergistic extraction to enhance the simultaneous arsenic and mercury separation from co-produced water via HFSLM for their regulatory discharge limits because various combinations of two or more extractants can produce a synergistic effect which the extractability of a mixture of the extractants is greater than the sum of their individual extractabilities [19–25]. The mechanism of the synergistic extraction, types of the extractants, concentration of the synergistic extractant, concentration of H₂SO₄ (co-extractant) in feed solution, types of stripping solutions (NaOH, DI water, HNO₃, H₂SO₄ and thiourea), and the number of separation cycles were studied.

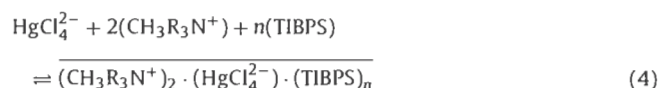
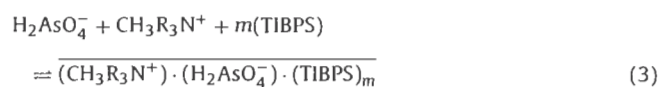
2. Theory

The HFSLM system consists of an aqueous feed containing metal ions and a stripping solution. Feed and stripping phases are separated by the supported liquid membrane embedded with one type of an organic extractant or a mixture of two types of extractants to enhance the separation. As shown in Fig. 1, the target metal ions react with the extractant at the feed-membrane interface to form complex species. Subsequently, the complex species diffuse across the liquid membrane (organic phase) to react with the stripping solution at the opposite interface of the membrane then are stripped into the stripping phase. Thus, the target metal ions can be extracted and stripped simultaneously in a single step. The transportation rate of metal ions is driven by the concentration gradient between feed and stripping phases.

Table 2
Properties of the hollow fiber module.

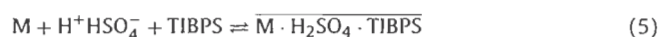
Properties	Descriptions
Material	Polypropylene
Number of fibers	10,000
Module length	20.3 cm
Module diameter	6.3 cm
Porosity	30%
Pore size	0.05 mm
Contact area	1.4 m ²
Area per unit volume	29.3 cm ² /cm ³
Fiber ID	240 μm
Fiber OD	300 μm

It is noted that co-produced water from the Gulf of Thailand consists of arsenic in undissociated forms (H₃AsO₃, H₃AsO₄) and dissociated form (H₂AsO₄[−]), mostly H₂AsO₄[−], residual mercury after pretreatment as HgCl₂ and so on. The dissociated form of H₂AsO₄[−] is usually converted to H₃AsO₄. In general, HgCl₂ is converted to HgCl₄^{2−} in the presence of chloride ions [12,26,27]. Due to the hazardous waste management regulations, various attempts have been made to treat H₂AsO₄[−] and HgCl₄^{2−} from co-produced water simultaneously. The synergistic extraction by using a mixture of the selected extractants with favor on specific forms is of great interest. It is known that the extractant plays an important role on a separation of metal ions. A hard base extractant, for example, Aliquat 336 (tri-octyl methyl ammonium chloride: CH₃R₃N⁺Cl[−]) can extract both dissociated and undissociated forms in a basic or weak acidic condition but dissociated forms are high favor. While a neutral extractant like Cyanex 471 (tri-isobutylphosphine sulfide: TIBPS), which is classified by a hard soft acid base theory [28,29] as a soft base, normally reacts with undissociated forms but in an acidic condition it can react with dissociated forms [12,17,28–32]. The extraction reaction of (CH₃R₃N⁺)Cl[−] with H₂AsO₄[−] and HgCl₄^{2−} in co-produced water are shown in Eqs. (1) and (2), and by (CH₃R₃N⁺)Cl[−] mixed with TIBPS are in Eqs. (3) and (4):



where the over bars represent the complex species, *m* and *n* are the stoichiometric coefficients to be calculated from the distribution coefficients of the relevant ions at various concentrations of the extractant used.

To enhance the extraction of undissociated forms by either basic or neutral extractant, commonly, it is recommended to add acid solution as a co-extractant [6,16–18,31]. Thus, the reaction of undissociated arsenic of H₃AsO₃ and H₃AsO₄ from co-produced water with TIBPS is as follows:



where M stands for H₃AsO₃ or H₃AsO₄ and the over bar is the complex species.

Fig. 1 shows the descriptive schematic mechanisms of H₂AsO₄[−] and HgCl₄^{2−} with the synergistic extractant and stripping solution. The complex species reacted with the stripping solution. Large anion in the structure of thiourea (NH₂CSNH₂) was strong enough to strip mercury complex ion from Aliquat 336, which was composed of a large organic cation associated with a chloride ion [15]. The undissociated complex form of H₃AsO₃ or H₃AsO₄ was stripped by an aqueous solution of thiourea. Water in thiourea solution was presumed to take part as the stripping solution same as Prapasawat et al. used pure water in As(III) and As(V) separation [17]. The stripping reactions can be proposed in Eqs. (6) and (7):

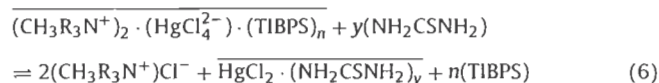
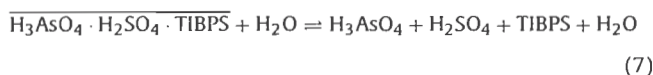


Table 3
The reviewed methods for arsenic and mercury ions removal.

Authors	Feed solutions	Ions removal (concentration of feed solutions: ppm)	Extractants	Methods	Separation (%)
Arpa et al. [39]	Synthetic water	Pb(II), Hg(II), Cd(II) (100 each)	–	IE	1.81 for Hg and Pd, and 1.4 for Cd
Wisniewski [30]	Synthetic water	As(III) (5,000), As(V) (5,000)	Cyanex 923	LL	40 for As(III) 63 for As(V)
Francis et al. [40]	Wastewater from Board of Radiation and Isotope Technology (BRIT), India	Hg(II) (20)	Cyanex 471X	LL	≈100
Meera et al. [41]	Synthetic water	Hg(II) (20)	Cyanex 923	LL	≈100
Huebra et al. [42]	Contaminated sludge	Hg(II) (4.75)	LIX 34	LL	95
Fabrega and Mansur [15]	Synthetic water	Hg(II) (401.2)	Aliquat 336	LL	≈100
Jabbari et al. [43]	Synthetic water	Hg(II) (10)	DC18C6	BLM	95
Perez [31]	Synthetic water	As(V) (75)	Cyanex 921	SLM	94
Fontas et al. [44]	Synthetic water, Sea water	Hg(II) (10)	N-benzoyl-N',N'-diheptadecylthiourea TOA	HFSLM	100
Sangtumrong et al. [16]	Synthetic water	Hg(II) (20), As(III) (20)	Cyanex 923	HFSLM	46
Prapasawat et al. [17]	Synthetic water	As(III) (20), As(V) (20)	Aliquat 336	HFSLM	91
Pancharoen et al. [12]	Co-produced water	As(III) (1.2842)	TOA	HFSLM	≈100
Pancharoen et al. [13]	Co-produced water	Hg(II) (1.248)	TOA	HFSLM	≈100
This work	Co-produced water	As(V) (0.279), Hg(II) (3.982)	Mixture of Aliquat 336 and Cyanex 471	HFSLM	98 for As 100 for Hg

Note: IE, ion exchange; LL, liquid–liquid extraction; BLM, bulk liquid membrane; SLM, supported liquid membrane; and HFSLM, hollow fiber supported liquid membrane.



Luo et al. determined the synergistic coefficient (R) in terms of the distribution coefficients [25]:

$$R = \frac{D_{\max}}{(D_1 + D_2)} \quad (8)$$

where D_{\max} is the maximum distribution coefficient or distribution ratio of the synergistic system to extract the specified ions. For example, the synergistic systems are the mixture of the extractants A and B or A and C to extract arsenic ions. ($D_1 + D_2$) is the summation of the distribution coefficient in each single extraction system, viz. A, B or A, C. The greater synergistic coefficient of A and B system than that of A and C system is, the higher extraction of arsenic by the mixture of A and B was obtained.

The extraction equilibrium constants (K_{ex}) of arsenic and mercury ions are as follows:

$$K_{\text{ex,As}} = \frac{[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+) \cdot (\text{H}_2\text{AsO}_4^-) \cdot (\text{TIBPS})_m]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+][\text{TIBPS}]^m} \quad (9)$$

$$K_{\text{ex,Hg}} = \frac{[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2 \cdot (\text{HgCl}_4^{2-}) \cdot (\text{TIBPS})_n]}{[\text{HgCl}_4^{2-}][\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2[\text{TIBPS}]^n} \quad (10)$$

The distribution coefficients (D) for arsenic and mercury extractions by the mixture of Aliquat 336 and Cyanex 471 can be calculated by

$$D_{\text{As}} = \frac{[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+) \cdot (\text{H}_2\text{AsO}_4^-) \cdot (\text{TIBPS})_m]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = K_{\text{ex,As}}[\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+][\text{TIBPS}]^m \quad (11)$$

$$D_{\text{Hg}} = \frac{[(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+)_2 \cdot (\text{HgCl}_4^{2-}) \cdot (\text{TIBPS})_n]}{[\text{HgCl}_4^{2-}]} = K_{\text{ex,Hg}}[\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2[\text{TIBPS}]^n \quad (12)$$

The permeability coefficient (P) by Denesi [33] is expressed as

$$-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right) = AP \frac{\beta}{\beta + 1} t \quad (13)$$

where

$$\beta = \frac{Q_f}{PL\varepsilon\pi N r_f} \quad (14)$$

where P is the permeability coefficient (cm/s); V_f is the volume of the feed (cm³); $C_{f,0}$ is the mercury ion concentration at time 0 (mol/L); C_f is the mercury ion concentration at time t (mol/L); A is the effective area of the hollow fiber module (cm²); t is the time

(min); Q_f is the volumetric flow rate of feed solution (cm^3/s); L is the length of the hollow fiber (cm); ε is the porosity of the hollow fiber (%); N is the numbers of hollow fibers in the module; r_i is the internal radius of the hollow fiber (cm); The relevant mass transfer coefficients (k_i and k_s) and permeability coefficient are as follows:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{1m}} \cdot \frac{1}{P_m} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{k_s} \quad (15)$$

r_{1m} and r_o are the log-mean and external radius of the hollow fiber. P_m is the membrane permeability coefficient which is related to the distribution coefficient as shown [34]:

$$P_m = Dk_m \quad (16)$$

Therefore, the membrane permeability coefficients for arsenic ($P_{m,As}$) and mercury ($P_{m,Hg}$) are as follows:

$$P_{m,As} = K_{ex,As} k_m [\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+][\text{TIBPS}]^m \quad (17)$$

$$P_{m,Hg} = K_{ex,Hg} k_m [\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+]^2 [\text{TIBPS}]^n \quad (18)$$

where k_m is the membrane mass transfer coefficient.

3. Experimental

3.1. Reagents and materials

The feed solution was co-produced water from the gas separation plant in the Gulf of Thailand and supplied by the PTT Exploration and Production Public Company Limited (PTTEP). The compositions of the co-produced water, shown in Table 1, were analyzed by the inductively coupled plasma spectroscopy (ICP). Different types of extractants dissolved in toluene were Aliquat 336 (tri-octyl methyl ammonium chloride, 94% purity from Cognis Ltd.), Bromo-PADAP (2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol, 98% purity from Sigma-Aldrich PTE Ltd.), Cyanex 471 (tri-isobutylphosphine sulfide, 98% purity from Cytec Canada Inc.) and Cyanex 923 (trioctylphosphine oxide, 94% purity from Cytec Canada Inc.). Sulfuric acid, analytical grade, was used as the co-extractant. Four stripping solutions from Merck Ltd. were sodium hydroxide (98% purity), nitric acid (65% purity), sulfuric acid (97% purity) and thiourea (98% purity). All stripping solutions were aqueous solutions except thiourea was dissolved in dilute HCl acid solution.

3.2. Apparatus

The hollow fiber supported liquid membrane (HFSLM) system from Liqui-Cel[®] Laboratory Liquid/Liquid Extraction System, which was composed of two gear pumps, two variable flow rate controllers, two rotameters and four pressure gauges, was used. This hollow fiber module was Celgard[®] microporous polypropylene fibers woven into fabric and wrapped around a central-tube feeder to supply the shell side fluid. The property of hollow fiber module is shown in Table 2. The concentrations of arsenic and mercury were determined by the ICP.

3.3. Procedures

The potential extractants from literature reviews to remove arsenic and mercury were tested by solvent extraction using various concentrations to select a suitable type of the extractant and its concentration of the highest arsenic and mercury extractability for further study in the HFSLM system. The single-module HFSLM operation is shown in Fig. 2. The selected organic extractant was circulated in shell and tube sides of the hollow fiber module for 20 min to ensure the extractant was entirely embedded in micro

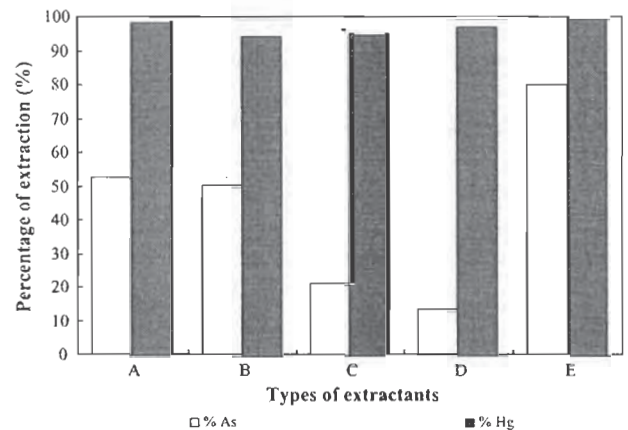


Fig. 3. The maximum percentages of metal ions extraction from co-produced water against types of the extractants by solvent extraction: (A) 0.22 M Aliquat 336, (B) 0.002 M Bromo-PADAP, (C) 0.06 M Cyanex 471, (D) 0.51 M Cyanex 923, (E) 0.22 M Aliquat 336-0.06 M Cyanex 471.

pores of the fibers. The co-produced water feed solution and stripping solution were pumped counter-currently into the tube side and shell side of the HFSLM, respectively. The effects of types of the extractants, concentration of the synergistic extractant, concentration of H_2SO_4 (a co-extractant) in feed solution from 0 to 0.9 M, types of stripping solutions (NaOH, DI water, HNO_3 , H_2SO_4 and thiourea), and the number of separation cycles on arsenic and mercury removal were studied. According to our previous work, the optimum flow rates of feed and stripping solutions of 100 ml/min for the highest mass transfer by HFSLM were fixed [18]. The operating time for each separation cycle was 40 min. A 10-ml sample was taken from the feed and recovery reservoirs to determine arsenic and mercury ion concentrations by the ICP.

4. Results and discussion

4.1. The effects of extractants on the extraction of arsenic and mercury by solvent extraction

The maximum percentages of arsenic and mercury extraction from co-produced water (pH about 6) of each potential extractant at its concentration are shown in Fig. 3. It was found that all of the extractants had much higher extractability of mercury than arsenic. The single basic extractants, 0.22 M Aliquat 336 and 0.002 M bromo-PADAP, could extract arsenic more than the single neutral extractants of 0.06 M Cyanex 471 and 0.51 M Cyanex 923 due to the extractive capability of both dissociated and undissociated arsenic forms [32]. When Cyanex 471 was added with Aliquat 336, the percentage of arsenic extraction abruptly increased. This is because of synergistic effect of Cyanex 471 with the synergistic coefficient (R) to arsenic ions of 2.8 by Eq. (8) [25] and Fig. 4. Higher synergistic coefficient of Aliquat 336 and Cyanex 471 system than 1 means that the system has the synergism on arsenic extraction. The combination of these extractants is considered to generate the complex species, $(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}^+) \cdot (\text{H}_2\text{AsO}_4^-) \cdot (\text{TIBPS})_m$ in the membrane phase (see Fig. 1), that are more hydrophobic than the species obtained by the single extractant of Aliquat 336 or Cyanex 471. This agreed with those found and explained by Atanassova and Gaikwad [35,36]. As a result, by using a binary mixture of Aliquat 336 (a hard base extractant) and Cyanex 471 (a neutral extractant classified as a soft base) in this study, the amount of As which could not be extracted much by only one extractant increased due to the synergistic effect.

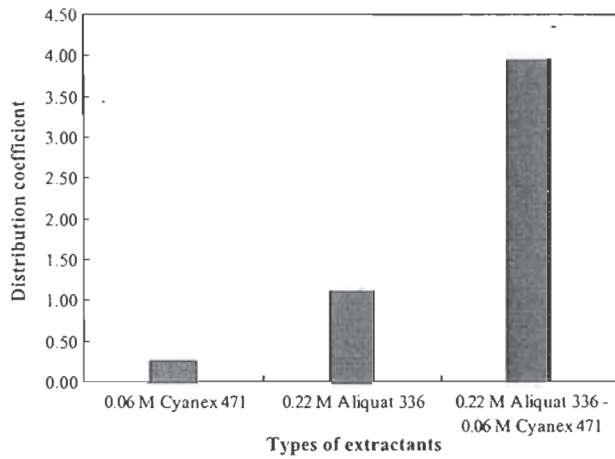


Fig. 4. The distribution coefficients of As(V) against types of the extractants.

The sequences of percentages extraction of metal ions were shown as follows:

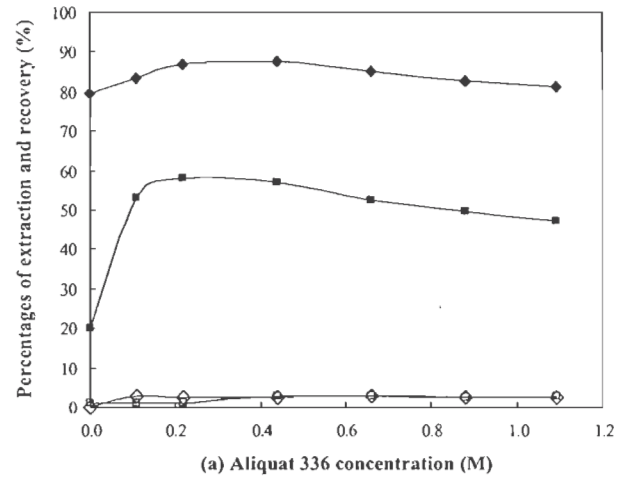
As: Aliquat 336-Cyanex 471 > Aliquat 336 > Bromo-PADAP > Cyanex 471 > Cyanex 923,
 Hg: Aliquat 336-Cyanex 471 > Aliquat 336 > Cyanex 923 > Bromo-PADAP \approx Cyanex 471.

4.2. The effect of synergistic extractant concentration

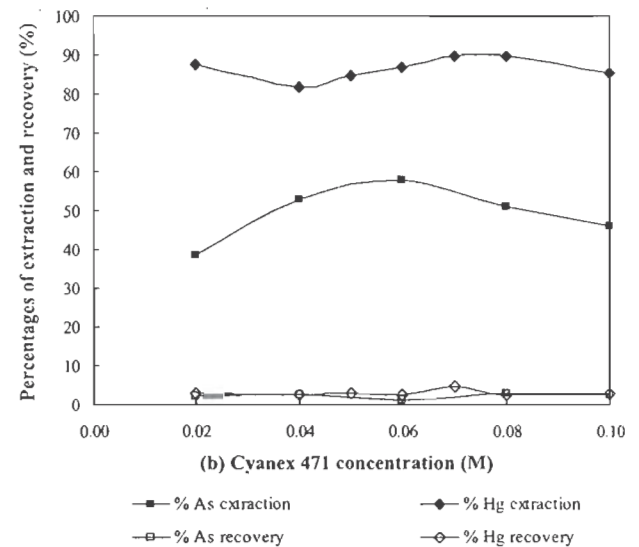
Fig. 5 shows the correlation between the percentages of extraction and recovery against the concentration of the mixture of the synergistic extractant of Aliquat 336 and Cyanex 471. From Fig. 5(a), the percentages of arsenic and mercury extractions increased when the concentration of Aliquat 336 in the synergistic extractant increased. The same phenomena were observed in case of Cyanex 471 in Fig. 5(b). The percentage of mercury extraction was slightly increased while that of arsenic was distinctly increased because most of mercury ions was almost completely extracted by a single extractant of Aliquat 336 and Cyanex 471; while arsenic ions could be extracted actively by the synergistic effect of the selected extractants [25,37]. This could be explained by Le Chatelier's principles that the extraction increased when the concentration of the extractant increased. The maximum arsenic extraction was attained at the concentrations of Aliquat 336 and Cyanex 471 in the mixture of synergistic extractant of 0.22 M and 0.06 M, respectively. The percentage of arsenic extraction was then decreased due to the excessive viscosity from high concentration. According to the molecular kinetic interpretation by Stokes and Einstein, the increase in high viscosity leads to lower diffusion coefficient resulting in lower extraction. Chakrabarty et al. [38] also observed that the viscosity of membrane phase increased with the extractant (TOA) concentration, resulting in the decrease of flux.

4.3. The effect of H_2SO_4 concentration in feed solution

The results in Fig. 6 implies that by adding H_2SO_4 (0–0.9 M) in feed solution of co-produced water helps increase the extraction and recovery of arsenic and mercury by the mixture of basic and neutral extractant. It is reported that the highest extraction of mercury was obtained by using TOA, a basic extractant, with a weak acidic feed containing 0.2 M HCl [16]. Perez et al. [31] found that a neutral extractant (Cyanex 921) reacted well with arsenic in feed added 1.6 M H_2SO_4 . The extraction percentage was lower at very low concentration of H_2SO_4 . In accordance with the results shown



(a) Aliquat 336 concentration (M)



(b) Cyanex 471 concentration (M)

Fig. 5. Percentages of metal ions extraction and recovery against the concentrations of the extractants via HFSLM by using 0.5 M NaOH as the stripping solution without the co-extractant: (a) Aliquat 336 mixed with 0.06 M Cyanex 471. (b) Cyanex 471 mixed with 0.22 M Aliquat 336.

in Fig. 6, a basic extractant as Aliquat 336 performed effectively in a basic solution in general, or in weak acidic solution (low acid concentration in feed solution). Therefore, we recommend to add a little H_2SO_4 (0.2 M) in feed solution to enhance the extractability for arsenic and mercury of the extractant as found in this work and for a longer lifetime of the membrane.

4.4. The effects of stripping solutions

Among the stripping solutions used in this work, i.e., NaOH, DI water, HNO_3 , H_2SO_4 , and thiourea (NH_2CSNH_2) was found to be the best stripping solution for arsenic and mercury as seen in Fig. 7. With large anion in the structure, thiourea was strong enough to strip mercury complex ion. NaOH showed less performance in metal ion stripping than thiourea, moreover, it yielded precipitates of HgO or Hg that could cause membrane fouling leading to low transport of mercury ions while no precipitates were found by using thiourea [6,15].

The effect of thiourea concentration of 0.01–0.4 M on the recovery of mercury and arsenic ions were shown in Fig. 8. The percentage of mercury recovery progressively increased with thiourea

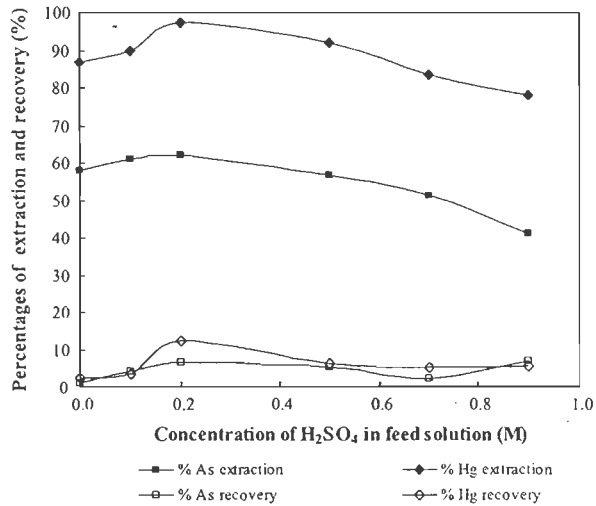


Fig. 6. Percentages of metal ions extraction and recovery against H_2SO_4 concentration in feed solution as the co-extractant via HFSLM by using the mixture of 0.22 M Aliquat 336 and 0.06 M Cyanex 471 as the extractant and 0.5 M NaOH as the stripping solution.

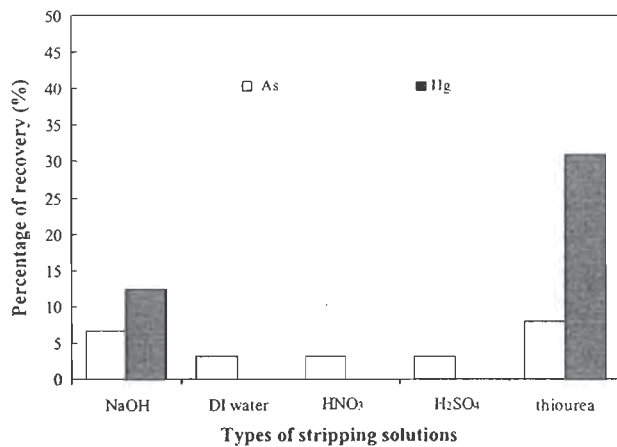


Fig. 7. Percentage of metal ions recovery against types of stripping solutions via HFSLM by using the mixture of 0.22 M Aliquat 336 and 0.06 M Cyanex 471 as the extractant with 0.2 M H_2SO_4 as the co-extractant.

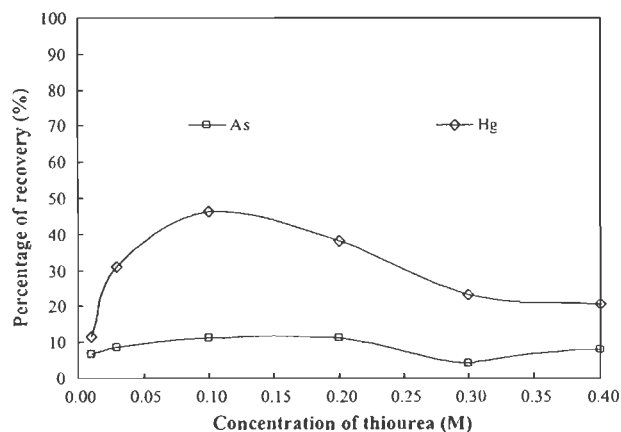


Fig. 8. Percentage of metal ions recovery against the concentration of thiourea via 1-cycle HFSLM separation by using the mixture of 0.22 M Aliquat 336 and 0.06 M Cyanex 471 as the extractant and thiourea as the stripping solution with 0.2 M H_2SO_4 as the co-extractant.

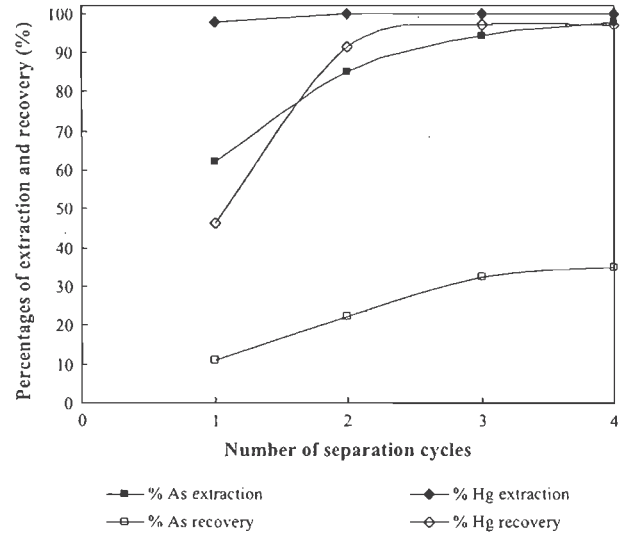


Fig. 9. Percentages of metal ions extraction and recovery against the number of separation cycles through HFSLM by using the mixture of 0.22 M Aliquat 336 and 0.06 M Cyanex 471 as the extractant and 0.1 M thiourea as the stripping solution with 0.2 M H_2SO_4 as the co-extractant.

concentration up to 0.1 M, subsequently decreased. Based on Le Chatelier's principle the stripping reaction moved forward when the concentration of the stripping solution increased. The percentage of mercury recovery is much higher than arsenic due to higher extractability of mercury than arsenic in the extraction stage. From Fig. 8, for 1-cycle separation, the highest percentage of mercury recovery about 46% was achieved at 0.1 M thiourea.

4.5. The effect of the number of separation cycles through the hollow fiber module

It was found that by 1-cycle separation using the synergistic extractant via HFSLM, the percentages of extraction of arsenic and mercury were 62% and 97%, whereas the percentages of recovery were 11% and 46%, respectively. The mercury level in co-produced water reached the regulation of wastewater discharge issued by the Ministry of Industry, Thailand, i.e., less than 5 ppb. From Fig. 9, to enhance the extractability and recovery, a multiple-cycle was investigated. The results were obtained with highly achievement. By 3-cycle separation, 94% arsenic was removed; the arsenic level in co-produced water decreased below the legislation discharge of 250 ppb.

Table 3 summarises previous studies on arsenic and mercury treatment using different methods. It is obvious that HFSLM is an efficient method to separate a very low concentration of arsenic and mercury from the feeds containing the contaminations, e.g., co-produced water in this work. It is worth to be noted that for the feed having more than one contaminated metals or the same metal with different oxidation states, by using a single extractant may not be enough to accomplish the treatment. The well-matched extractants must be considered for their synergism.

4.6. Distribution coefficients and extraction equilibrium constants

The distribution coefficients (D) of arsenic and mercury from the separation by HFSLM, shown in Table 4, were estimated from the linear curve in Fig. 5(b) and used Eqs. (11) and (12). The increasing of the distribution coefficient indicates the enhancement of extractability. From Table 4, the distribution coefficients increased with the concentration of Cyanex 471. The maximum distribution

Table 4

The distribution coefficients of arsenic and mercury at Cyanex 471 concentration from 0.02 to 0.07 M mixed with 0.22 M Aliquat 336 (0.5 M NaOH as the stripping solution).

Cyanex 471 (M)	Distribution coefficients	
	Arsenic	Mercury
0.02	0.63	–
0.04	1.13	4.52
0.05	1.32	5.57
0.06	1.47	6.59
0.07	–	8.72

coefficients of arsenic and mercury were attained at 0.06 M Cyanex 471 and 0.07 M Cyanex 471, respectively.

The distribution coefficients in Eqs. (11) and (12) were rewritten as follows:

$$\log D_{As} = \log(K_{ex,As} \cdot [CH_3R_3N^+]) + m \log [TIBPS] \quad (19)$$

$$\log D_{Hg} = \log(K_{ex,Hg} \cdot [CH_3R_3N^+]^2) + n \log [TIBPS] \quad (20)$$

The stoichiometric coefficients (m and n) were calculated from the plots of $\log D_{As}$ and $\log D_{Hg}$ against $\log [TIBPS]$. The linear relationships with slopes $m = 0.7917$ or $4/5$ for arsenic extraction and $n = 1$ for mercury were obtained. The slopes, m and n , were substituted in the synergistic extraction equations (Eqs. (3) and (4)). The equilibrium constants of arsenic ($K_{ex,As}$) and mercury ($K_{ex,Hg}$) were determined by Eqs. (9) and (10) and the slopes obtained in Fig. 10(a) and (b). The equilibrium constant of mercury (1622 (l/mol)^3) was much higher than that of arsenic ($62.7 \text{ (l/mol)}^{9/5}$) suggesting that

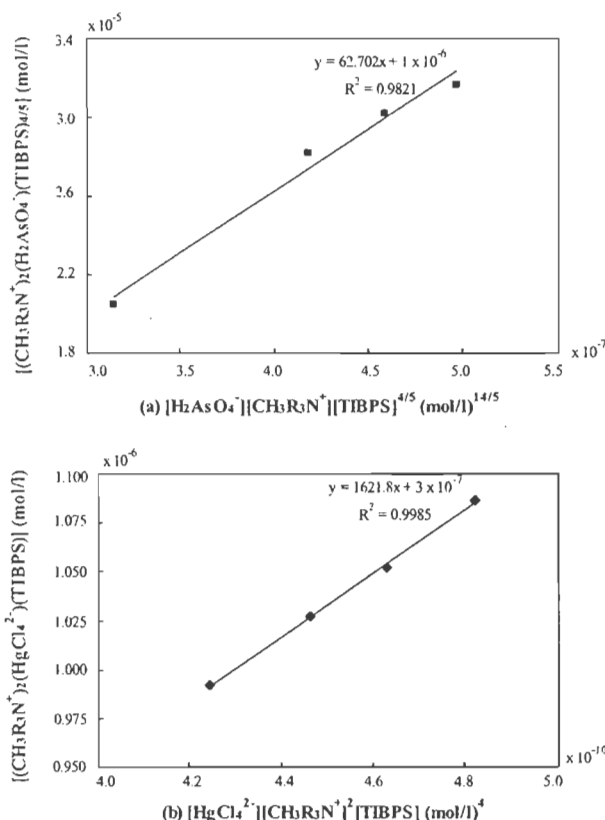


Fig. 10. The equilibrium constants: (a) plot of $[(CH_3R_3N^+)_2(H_2AsO_4^-)(TIBPS)_{4/5}]$ and $[H_2AsO_4^-][CH_3R_3N^+]^{4/5}[TIBPS]^{14/5}$ at equilibrium for As(V) and (b) plot of $[(CH_3R_3N^+)_2(HgCl_4^{2-})(TIBPS)]$ and $[HgCl_4^{2-}][CH_3R_3N^+]^2[TIBPS]$ at equilibrium for Hg(II).

Table 5

The permeability coefficients of arsenic and mercury at TIBPS concentration from 0.02 to 0.07 M mixed with 0.22 M Aliquat 336 and 0.5 M NaOH as the stripping solution.

TIBPS (M)	$P (\times 10^3 \text{ cm/s})$	
	Arsenic	Mercury
0.02	5.47	–
0.04	8.90	33.98
0.05	9.81	40.94
0.06	11.54	48.37
0.07	–	53.14

the extraction of mercury was higher than arsenic which was in accordance with the results obtained from the pilot scale.

4.7. Permeability and mass transfer coefficients

The permeability coefficients of arsenic and mercury, which related to the concentration of Cyanex 471 from 0.02 to 0.07 M, were obtained from Eqs. (13) and (14) and the slopes $(AP\beta)/(\beta+1)$ of the plot between $-V_f \ln(C_f/C_{f,0})$ versus t . From Table 5, it could be observed that the permeability coefficients increased with the concentration of TIBPS. The permeability coefficients of mercury were higher than those of arsenic, implying higher mass transfer or higher extraction of mercury ions.

Eqs. (21) and (22) were attained by substituting the membrane permeability coefficients ($P_{m,As}$) and ($P_{m,Hg}$) in Eqs. (17) and (18) to Eq. (15); assuming the stripping reactions of arsenic and mercury were instantaneous and no contribution of the stripping phase:

$$\frac{1}{P_{m,As}} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \cdot \frac{1}{K_{ex,As} k_m [CH_3R_3N^+][TIBPS]^{4/5}} \quad (21)$$

$$\frac{1}{P_{m,Hg}} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_{lm}} \cdot \frac{1}{K_{ex,Hg} k_m [CH_3R_3N^+]^2 [TIBPS]} \quad (22)$$

The organic-phase and aqueous-phase mass transfer coefficients (k_m and k_i) of arsenic were determined from the plot of $1/P_{m,As}$ against $1/([CH_3R_3N^+][TIBPS]^{4/5})$. The slope and the ordinate were $(r_i/r_{lm})(1/K_{ex,As} k_m)$ and $1/k_i$. Accordingly, k_m and k_i of arsenic were 1.02×10^{-4} and 0.0392 cm/s . Similarly, the values of mercury were 1.27×10^{-5} and 2.210 cm/s from the plot of $1/P_{m,Hg}$ against $1/([CH_3R_3N^+]^2 [TIBPS])$. The organic-phase mass transfer coefficients were lower than the aqueous-phase mass transfer coefficients showing that the mass transfer within the membrane was the rate controlling step.

5. Conclusions

The outstanding feature of HFSLM technique is its ability to treat metal ions of a very low concentration that are hardly treated or not possible by general separation techniques. Moreover, the target metal ions can be extracted and stripped simultaneously in a single step. In this work, the mercury contaminated in co-produced water was almost totally extracted by every single organic extractant used. A greater mercury extraction was observed than arsenic extraction. Of all the single extractants, Aliquat 336 showed superior mercury extraction. However, the synergistic effect on arsenic extraction was obviously found by using the mixture of 0.06 M Cyanex 471 and 0.22 M Aliquat 336. The calculated synergistic coefficient to arsenic ions was 2.8. Thiourea was found to be the best stripping solution. The discharge concentrations of mercury and arsenic in co-produced water to the environment complied with the legislation limits determined by 1-cycle separation and 3-cycle separation, respectively. The highest percentages of arsenic and mercury extractions were achieved by using 0.2 M H_2SO_4 in feed solution, the synergistic extractant of 0.22 M Aliquat 336 mixed

with 0.06 M Cyanex 471, and 0.1 M thiourea as the stripping solution at 4-cycle separation.

Acknowledgments

The authors highly appreciate a financial support by Thailand Research Fund (TRF) and The National Research University Project of CHE: Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (FW 012A). Sincere thanks also go to Cytec Canada Inc. for supplying Cyanex 471 and the PTTEP Public Co., Ltd. for co-produced water.

References

- [1] J.M. Neff, N.N. Rabalais, D.F. Boesch, Offshore oil and gas development activities potentially causing long-term environmental effects, in: D.F. Boesch, N.N. Rabalais (Eds.), *Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil and Gas Development*, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1987, pp. 149–170.
- [2] N.E. Korte, Q. Feernando, A review of arsenic(III) in groundwater, *Crit. Rev. Environ. Control* 21 (1) (1991) 2–5.
- [3] D.L. Gallup, J.B. Strong, Removal of Mercury and Arsenic from Produced Water, Chevron Corporation, 2007, pp. 1–9.
- [4] G. Corvini, J. Stiltner, Keith Clark, Mercury Removal from Natural Gas and Liquid Streams, UOP LLC, 2007, p. 3.
- [5] United States Environmental Protection Agency EPA-600/8-83-021F, Health Assessment Document for Inorganic Arsenic, vol. 2, 1984, pp. 10–28.
- [6] K. Chakrabarty, P. Saha, A.K. Ghoshal, Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 37–44.
- [7] R. van der Vaart, J. Akkerhuis, P. Feron, B. Jansen, Removal of mercury from gas streams by oxidative membrane gas absorption, *J. Membr. Sci.* 187 (2001) 151–157.
- [8] Thailand Regulatory Discharge Standards 2, Ministry of Industry, Thailand, 1996.
- [9] B. Stephen Inbaraj, J.S. Wang, J.F. Lu, F.Y. Siao, B.H. Chen, Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly(γ -glutamic acid), *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 200–207.
- [10] A.W. Lothongkum, Y. Khemglad, N. Usomboon, U. Pancharoen, Selective recovery of nickel ions from wastewater of stainless steel industry via HFSLM, *J. Alloy. Compd.* 476 (2009) 940–949.
- [11] P. Usapein, A.W. Lothongkum, P. Ramakul, U. Pancharoen, Efficient transport and selective extraction of Cr(VI) from waste pickling solution of the stainless steel-cold rolled plate process using Aliquat 336 via HFSLM, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (3) (2009) 791–798.
- [12] U. Pancharoen, W. Poonkum, A.W. Lothongkum, Treatment of arsenic ions from produced water through hollow fiber supported liquid membrane, *J. Alloy Compd.* 482 (2009) 328–334.
- [13] U. Pancharoen, S. Somboonpanya, S. Chaturabul, A.W. Lothongkum, Selective removal of mercury as HgCl_4^{2-} from natural gas well produced water by TOA via HFSLM, *J. Alloy Compd.* 489 (2010) 72–79.
- [14] I. Lberhan, M. Wisniewski, Extraction of arsenic(III) and arsenic(V) with Cyanex 925, Cyanex 301 and their mixtures, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 23–30.
- [15] F.d.M. Fábrega, M.B. Mansur, Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336, *Hydrometallurgy* 87 (2007) 83–90.
- [16] S. Sangtumrong, P. Ramakul, C. Satayaprasert, U. Pancharoen, A.W. Lothongkum, Purely separation of mixture of mercury and arsenic via hollow fiber supported liquid membrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 751–756.
- [17] T. Prapasawat, P. Ramakul, C. Satayaprasert, U. Pancharoen, A.W. Lothongkum, Separation of As(III) and As(V) by hollow fiber supported liquid membrane based on the mass transfer theory, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 158–163.
- [18] E. Uedee, P. Ramakul, U. Pancharoen, A.W. Lothongkum, Performance of hollow fiber supported liquid membrane on the extraction of mercury(II) ions, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 1486–1494.
- [19] J.N. Mathur, Synergism of trivalent actinides and lanthanides solvent extraction and ions exchange, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1 (2) (1983) 349–412.
- [20] T. Hosseini, F. Rashchi, E. Vahidi, N. Mostoufi, Investigating the synergistic effect of D2EHPA and Cyanex 302 on zinc and manganese separation, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1158–1164.
- [21] J. Brunette, M. Taheri, G. Goetz-Grandmont, M. Leroy, Extraction of In(III) from chloride medium with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones: synergistic effect with high molecular weight ammonium salts, *Polyhedron* 1 (5) (1982) 457–460.
- [22] M. Atanassova, V. Jordanov, I. Dukov, Effect of the quaternary ammonium salt Aliquat 336 on the solvent extraction of lanthanoid(III) ions with thenoyltrifluoroacetone, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 41–47.
- [23] I. Dukov, M. Atanassova, Synergistic solvent extraction and separation of lanthanides using mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-one and Aliquat 336: influence of the ammonium salt anion, *Sep. Sci. Technol.* 39 (1) (2004) 227–239.
- [24] S. Umetani, M. Matsui, H. Kanano, T. Nagai, Solvent extraction of zinc and cadmium with 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone and quaternary ammonium salt, *Anal. Sci.* 1 (1985) 55–58.
- [25] F. Luo, D. Li, P. Wei, Synergistic extraction of zinc(II) and cadmium(II) with mixtures of primary amine N1923 and neutral organophosphorous derivatives, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 31–40.
- [26] S.R. Kanel, J.M. Greneche, H. Choi, Arsenic(V) removal from ground water using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2045–2050.
- [27] Y. Kawamura, M. Mitsuhashi, H. Tanibe, H. Yoshida, Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 386–391.
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/HSAB_theory#Theory, 30/9/2010.
- [29] Z. Hubicki, H. Hubicka, Studies of extractive removal of silver(I) from nitrate solutions by Cyanex 471X, *Hydrometallurgy* 37 (1995) 207–219.
- [30] M. Wisniewski, Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 235–241.
- [31] M.E.M. Perez, J.A. Reyes-Aguilera, T.I. Saucedo, M.P. Gonzalez, R. Navarro, M. Avila-Rodriguez, Study of As(V) transfer through a supported liquid membrane impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921), *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 119–126.
- [32] S.T. Yang, S.A. White, S.T. Hsu, Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (6) (1991) 1335–1342.
- [33] P.R. Danesi, A simplified model for the coupled transport of metal ions through hollow-fiber supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 20 (1984) 231–248.
- [34] N.S. Rathore, J.V. Sonawane, A. Kumar, A.K. Venugopalan, R.K. Singh, D.D. Bajpai, J.P. Shukla, Hollow fiber supported liquid membrane: a novel technique for separation and recovery of plutonium from aqueous acidic wastes, *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 119–128.
- [35] M. Atanassova, Synergistic solvent extraction and separation of lanthanide(III) ions with 4-benzoyl-3-phenyl-5-isoxazolone and the quaternary ammonium salt, *Solvent Extr. Ion Exch.* 27 (2009) 159–171.
- [36] A.G. Gaiwad, Synergic transport of yttrium metal ions through supported liquid membrane, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 17 (4) (2003) 327–334.
- [37] P. Ramakul, U. Pancharoen, Synergistic extraction and separation of mixture of lanthanum and neodymium by hollow fiber supported liquid membrane, *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003) 724–730.
- [38] K. Chakrabarty, K.V. Krishna, P. Saha, A.K. Ghoshal, Extraction and recovery of lignosulfonate from its aqueous solution using bulk liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 330 (2009) 135–144.
- [39] C. Arpa, E. Basyilmaz, S. Bektas, O. Genç, Y. Yurum, Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water, *Fuel Process. Technol.* 68 (2000) 111–120.
- [40] T. Francis, T. Prasad Rao, M.L.P. Reddy, Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 263–268.
- [41] R. Meera, T. Francis, M.L.P. Reddy, Studies on the liquid-liquid extraction of mercury(II) from acidic chloride solutions using Cyanex 923, *Hydrometallurgy* 61 (2001) 97–103.
- [42] M. Huebra, M.P. Elizalde, A. Almela, Hg(II) extraction by LIX 34: mercury removal from sludge, *Hydrometallurgy* 68 (2003) 33–42.
- [43] A. Jabbari, M. Esmaeili, M. Shamsipur, Selective transport of mercury as HgCl_4^{2-} through a bulk liquid membrane using K^+ -dicyclohexyl-18-crown-6 as carrier, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 139–145.
- [44] C. Fontas, M. Hidalgo, V. Salvado, E. Antico, Selective recovery and preconcentration of mercury with a benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system, *Anal. Chem. Acta* 547 (2005) 255–261.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อหัวหน้าโครงการ

(ภาษาไทย) ดร. อูรา ปานเจริญ ตำแหน่งทวิชาการ รองศาสตราจารย์

(ภาษาอังกฤษ) Dr. URA PANCHAROEN

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะ/สถาบัน วิศวกรรมศาสตร์

โทรศัพท์ 02-218-6891 โทรสาร 02-218-6877 E-mail ura.p@chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน 139/76 ซ. 30 ถ. พระราม 6 สามเสนใน พญาไท กทม. 10400 โทรศัพท์ 02-619-7765

การศึกษา

มหาวิทยาลัย	ปริญญา	สาขาวิชา	ปีที่สำเร็จ
New Jersey Institute of Technology, USA.	D.Eng.Sc	Chemical Engineering	2523
New Jersey Institute of Technology, USA.	M.S.	Chemical Engineering	2517
New Jersey Institute of Technology, USA.	B.S	Mathematics	2515

ตัวอย่างผลงานทางวิชาการ

- 1) Lothongkum, A. W., Suren, S., Chaturabul, S., Thamphiphit, N., and Pancharoen, U. Simultaneous removal of arsenic and mercury from natural-gas-co-produced water from the Gulf of Thailand using synergistic extractant via HFSLM. *Journal of Membrane Science*. 369(1-2) (2011) 350-358.
- 2) Wannachod, P., Chaturabul, S., Pancharoen, U., Lothongkum, A. W., and Patthaveekongka, W. The effective recovery of praseodymium from mixed rare earths via a hollow fiber supported liquid membrane and its mass transfer related. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(2) (2011) 354-361.
- 3) Pancharoen, U., Somboonpanya, S., Chaturabul, S., and Lothongkum, A. W. Selective removal of mercury as HgCl_4^{2-} from natural gas well produced water by TOA via HFSLM. *Journal of Alloys and Compounds*. 489(1) (2010) 72-79.
- 4) Pancharoen, U., Poonkum, W., and Lothongkum, A. W. Treatment of arsenic ions from produced water through hollow fiber supported liquid membrane. *Journal of Alloys and Compounds*. 482(1-2) (2009) 328-334.

ชื่อผู้ร่วมโครงการ

(ภาษาไทย) ดร. สุรเทพ เขียวหอม ตำแหน่งทวิชาการ อาจารย์

(ภาษาอังกฤษ) Dr. SOORATHEP KHEAWHOM

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะ/สถาบัน วิศวกรรมศาสตร์

โทรศัพท์ 02-218-6893 โทรสาร 02-218-6877 E-mail soorathep.k@chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน 18/142 ม.4 ถ.เทพนิมิตร-ลานตากฟ้า ต.มหาสวัสดิ์ จ.นครปฐม โทรศัพท์ 081-490-5280

การศึกษา

มหาวิทยาลัย	ปริญญา	สาขาวิชา	ปีที่สำเร็จ
University of Tokyo	Ph.D.	Chemical System Engineering	2547
University of Tokyo	M. Eng.	Chemical System Engineering	2544
Chulalongkorn University	B.Eng.	Chemical Engineering	2540

ตัวอย่างผลงานทางวิชาการ

- 1) Preechakul, C., and Kheawhom, S. Modified genetic algorithm with sampling techniques for chemical engineering optimization. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15(1) (2009) 110-118.
- 2) Kheawhom, S., and Kittisupakorn, P. Multi-objective design space exploration under uncertainty. Computer Aided Chemical Engineering 20(A) (2005) 145-150.
- 3) Kheawhom, S., and Hirao, M. Decision support tools for environmentally benign process design under uncertainty. Computers and Chemical Engineering 28(9) (2004)1715-1723.
- 4) Kheawhom, S., and Hirao, M. Decision support tools for process design and selection. Journal of Chemical Engineering Japan, 37(2) (2004) 243-252.

ชื่อผู้ร่วมโครงการ

(ภาษาไทย) นางณัฐชนน ธิพิพัฒนไพบูลย์

ตำแหน่งทนายวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์

(ภาษาอังกฤษ) Natchanun Leepipatpiboon

ภาควิชา เคมี

คณะ/สถาบัน วิทยาศาสตร์

โทรศัพท์ 02-2187608 โทรสาร 02-2541309 E-mail natchanun.l@chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน 817 ซ.ศรัทธาพิทย ถนนสารบุรีประดิษฐ์ ต.บางโพธิ์พอพง อ.ยานนาวา กรุงเทพฯ 10120 โทรศัพท์ 02-2940703

การศึกษา

มหาวิทยาลัย	ปริญญา	สาขาวิชา	ปีที่สำเร็จ
University of Innsbruck, Austria	Dr.rer.nat.	Analytical Chemistry	2530
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	วท.ม.	เคมีวิเคราะห์	2526
มหาวิทยาลัยมหิดล	วท.บ.	เคมี	2523

ตัวอย่างผลงานทางวิชาการ

- 1) Ramakul, P., Leepipatpiboon, N., Yamoun, C., Thubsuang, U., Bunnak, S., and Pancharoen, U. Reduction of concentration polarization at feeding interphase of a hollow fiber supported liquid membrane by using periodic operation. *Korean Journal of Chemical Engineering* 26(3) (2009) 765-769.
- 2) Koesukwiwat, U., Sangaunkaew, K., and Leepipatpiboon, N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 626 (2008) 10-20.
- 3) Kinegam, S., Yingprasertchai, T., Tanasupawat, S., Leepipatpiboon, N., Akaracharanya, A., and Kim, K.W. Isolation and characterization of arsenite-oxidizing bacteria from arsenic contaminated soils in Thailand. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 24 (2008) 3091-3096.

ชื่อผู้ร่วมโครงการ

(ภาษาไทย) ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ ตำแหน่งทวิชาการ รองศาสตราจารย์

(ภาษาอังกฤษ) Dr. GOBBOON LOTHONGKUM

ภาควิชา วิศวกรรมโลหการ คณะ/สถาบัน วิศวกรรมศาสตร์

โทรศัพท์ 02-218-3510 โทรสาร 02-218-6942 E-mail Gobboon.L@chula.ac.th; fmtglt@eng.chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน 18/142 ม.4 ถ.เทพนิมิตร-ลานตากฟ้า ต.มหาสวัสดิ์ จ.นครปฐม โทรศัพท์ 081-490-5280

การศึกษา

มหาวิทยาลัย	ปริญญา	สาขาวิชา	ปีที่สำเร็จ
University of the Federal Armed Force Hamburg	Dr.Ing.	Metallurgy Engineering	2537
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	M.Eng.	Chemical Engineeridng	2529
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี	B.Sc.	Chemistry	2525

ตัวอย่างผลงานทางวิชาการ

- 1) Chandra-ambhorn, S., Promdirek, P., Lothongkum, G., Wouters ,Y., and Galerie, A. Comments on the quantification of mechanical adhesion energy of thermal oxide scale on metallic substrate using tensile test Materials Science Forum 595-598 (2008) 907-914.
- 2) Wongpanya, P., Boellinghaus, T., and Lothongkum, G. Heat treatment procedures for hydrogen assisted cold crack avoidance in S 1100 QL steel root welds. Welding in the World 52 (2008) 671-678.
- 3) Wongpanya, P., Boellinghaus, T., Lothongkum, G., and Kannengiersser, T. Effects of preheating and interpass temperature on stresses in S 1100 QL multi-pass butt-welds Welding in the World, 52(3-4) (2008) 79-92.