การนำทองแดง โครเมียม และนิกเกิลกลับคืนจากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า

นางสาวมะลิ หุ่นสม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0743-4

RECOVERY OF COPPER, CHROMIUM AND NICKEL FROM ELECTROPLATING EFFLUENT BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE

Miss Mali Hunsom

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2001

ISBN 974-03-0743-4

Thesis Title	RECOVERY OF COPPER, CHROMIUM AND NICKEL FROM ELECTROPLATING EFFLUENT BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE
By	Miss Mali Hunsom
Field of Study	Chemical Technology
Thesis Advisor	Professor Somsak Damronglerd, Dr.Ing.
Thesis Co-advisor	Professor Patrick Duverneuil, Dr.de l'INPT
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Kejvalee Pruksathorn, Dr.de l'INPT

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree

Pipat Karntiang ..... Deputy Dean for Administrative Affairs
Acting Dean, Faculty of Science

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

THESIS COMMITTE

T. Vitidsant ..... Chairman

(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

S. Damronglerd ..... Thesis Advisor

(Professor Somsak Damronglerd, Dr.Ing.)

..... Thesis Co-advisor

(Professor Patrick Duverneuil, Dr.de l'INPT)

K. Pruksathorn ..... Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Kejvalee Pruksathorn, Dr.de l'INPT)

..... Member

(Mr.Thawach Chatchupong, Ph.D.)

..... Member

(Mr.Hugues Vergnes, Dr.de l'INPT)

..... Member

(Professor Lucien Aries, Dr.de l'UPS)

มะลิ หุ่นสม : การนำทองแดง โครเมียม และนิกเกิลกลับคืนจากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า (RECOVERY OF COPPER, CHROMIUM AND NICKEL FROM ELECTROPLATING EFFLUENT BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.Patrick Duverneuil, ผศ.ดร.เก็จวลี พฤกษาทร, 257 หน้า, ISBN 974-03-0743-4

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการประยุกต์ใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อการนำกลับของโลหะซึ่งประกอบด้วยทองแดง โครเมียมและนิกเกิลจากน้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะ เนื่องจากเหตุผลทางสิ่งแวดล้อมและทางเศรษฐศาสตร์ โดยงานวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนย่อย ส่วนแรกเป็นการนำกลับคืนโลหะทองแดงจากสารละลายสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบดั้งเดิมและแบบที่ได้มีการพัฒนาขึ้น ส่วนที่สองเป็นการนำกลับโลหะโครเมียมและนิกเกิลจากสารละลายสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ดั้งเดิมแบบมีเยื่อเลือกผ่าน ส่วนสุดท้ายเป็นการนำกลับของโลหะผสมของทองแดง โครเมียม และนิกเกิลจากสารละลายสังเคราะห์และน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะในเครื่องปฏิกรณ์ดั้งเดิมแบบมีเยื่อเลือกผ่าน จากผลการทดลองพบว่าโลหะแต่ละชนิดมีภาวะที่ดีที่สุดของการนำกลับฉพาะตัว ซึ่งทำให้สามารถนำกลับโลหะทองแดง โครเมียมและนิกเกิลจากสารละลายผสมได้ ภาวะที่ดีที่สุดของการนำกลับทองแดง โครเมียมและนิกเกิลคือที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 90, 90 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ตามลำดับ

โครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันบวก 6 มีผลต่อการนำกลับของทองแดง ในขณะที่โครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันบวก 3 ไม่มีผล

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต มะลิ หุ่นสม

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2544 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

##4173728932: CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORD: ELECTRODEPOSITION / ELECTROPRECIPITATION / 3PE / CLASSICAL REACTOR

MALI HUNSOM : RECOVERY OF COPPER, CHROMIUM AND NICKEL FROM ELECTROPLATING EFFLUENT BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE. THESIS ADVISOR : PROFESSOR SOMSAK DAMRONGLERD, Dr.Ing., THESIS CO-ADVISOR : PROFESSOR PATRICK DUVERNEUIL, Dr.de l'INPT., ASSISTANT PROFESSOR KEJVALEE PRUKSATHORN, Dr.de l'INPT. 257 pp. ISBN 974-03-0743-4

The major purpose of this current work is to apply electrochemical techniques to recover heavy metals (such as copper, chromium and nickel) from electroplating effluent due to environmental and economic reasons. This work is divided into three sections. The first one is to recover copper from synthetic solution by using a classical reactor without membrane and by using a modified reactor, (Pulsed Porous Percolated Electrode, 3PE). The second section is to carry out a classical membrane reactor to recover chromium and nickel from a synthetic solution. The last one is to recover metals from a synthetic solution and a mixture of electroplating effluents. The results show that each metal has its own optimum recovery conditions. Then copper, chromium and nickel in the mixture can be recovered. The optimum current density to recover copper is 10 A/m^2 whereas those of chromium and nickel are 90 A/m^2.

Chromium in hexavalent form (Cr^{6+}) affects copper recovery, whereas trivalent chromium (Cr^{3+}) does not.

Department Chemical Technology	Student's Signature มลิ หุ่นสม
Field of Study Chemical Technology	Advisor's Signature
Academic Year 2001	Co-Advisor's Signature
	Co-Advisor's Signature K Prukpathorn

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Prof.Dr. Somsak Damronglerd, and my co-advisors, Prof. Patrick Duverneuil and Assist.Prof.Dr. Kejvalee Pruksathorn, for their kind supervision, invaluable guidance and constant encouragement.

Acknowledgement are also sincerely grateful to Assoc.Prof.Dr. Tharapong Vitidsant for serving as chairman and to Dr. Hugues Vergnes and Dr. Thawach Chatchupong for serving as member of the thesis committee.

I would like to thank the Royal Golden Jubilee Program of the Thailand Research Fund and Embassy of France in Thailand for financial support to this project. I express my appreciation to Genco Co., Ltd. and Endo Thai Co., Ltd., Bangkok, Thailand, for their extensive assistance in sample of electroplating solution. A thank is extended to Ek - Apiwat Co., Ltd. Phathumtanee, Thailand, for their total and complete cooperation by supplying us with an analytical apparatus (Atomic Absorption Spectrometer). I wish to express my sincerely grateful appreciation to Mr. Bernard Fenouillet for his extensive assistance during experiment performance in France and Dr. Sangoptip Pongstabodee for her extensive assistance concerning the language improvement.

I wish to express my grateful appreciation to Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand and Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologigue, Toulouse, France.

A very special thank you is conducted to my family and my friends for their endless encouragement, love and care.

CONTENTS

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

TABLE Page

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF ABBREVIATIONS

A	area of membrane (m^2)
A_e	active area (m^2)
A_R	cross - sectional area of reactor (m^2)
a	pulse amplitude (m)
a, b, c, d, s	(a) number of moles (mol)
	(b) stoichiometric constant
a_e'	specific area of electrode (m^2/m^3)
C_{AE}, C_1	inlet concentration of species A (mol/m^3)
C_{AS}, C_2	outlet concentration of species A (mol/m^3)
C_{av}	average concentration (mol/m^3)
C_{exp}	experimental concentration
C_i	concentration of species i (mol/m^3)
C_i^*	bulk concentration of species i (mol/m^3)
$C_{i(x)}$	concentration of species i at distance x (mol/m^3)
$C_{i,(0,t)}$	concentration of species i at the electrode surface at time t (mol/m^3)
C_S, C_α	bulk concentration (mol/m^3)
C_0	(a) surface concentration (mol/m^3)
	(b) initial concentration (mol/m^3)
C_T	total concentration (mol/m^3)
C_t	concentration at time t (mol/m^3)
C_1	first level of model concentration (mol/m^3)
C^*	transition concentration (mol/m^3)
D_i	diffusion coefficient of species i (m^2/s)
d_h	hydraulic diameter (m)
d_{hS}	hydraulic diameter of smooth electrode (m)
d_{hR}	hydraulic diameter of rough electrode (m)
d_p	particle diameter (m)
E	potential of an electrode versus reference (V)
E_A,E_B	electrode potential of the half - cell (V)
E_a	anodic potential (V)
E_{ap}	applied potential (V)

E_c	cathodic potential (V)
E_{cell}	cell potential (V)
E_{eq}	equilibrium potential (V)
$E_{0,1}$	electrode potential of oxidation species (V)
$E_{0,2}$	electrode potential of oxidation species(V)
E^0	standard potential of an electrode or couple (V)
$E^{0'}$	formal potential of an electrode (V)
E_0	electrode potential (V)
e	electronic charge (C)
F	the Faraday constant (96500 C)
f	(a) $\frac{F}{RT}$
	(b) pulse frequency (Hz)
	(c) diameter of hole (m)
	(d) dimension of square hole
G	Gibbs free energy change in a chemical process (kJ/mol)
G_1	free energy of half - reaction of oxidation (kJ/mol)
G_2	free energy of half - reaction of reduction (kJ/mol)
G_i	free energy of half - reaction of species i (kJ/mol)
g	gravity force (m/s^2)
H	height (m)
h	gap inter - electrode (m)
h_c	critical height bed (m)
h_f	final height of bed (m)
h_0	initial height of bed (m)
i	current (A)
i_a	anodic component current (A)
i_c	cathodic component current (A)
i_l	limiting current (A)
i_0	(a) exchange current (A)
	(b) intensity of incident radiation emitted by the light source (A)
iR	Ohmic drop (V)
i_t	intensity of transmitted radiation (amount not absorbed) (A)
j	current density (A/m^2)

j_d	Chilton - Colburn factor
j_l	limiting current density (A/m^2)
k	constant
k_{eq}	rate constant at equilibrium (depends on order)
k_L	mass transfer coefficient (m/s)
k_{sp}	solubility constant
k_W	water solubility
k^0	standard heterogeneous rate constant (m/s)
L	(a) length of electrode (m)
	(b) path length (m)
L_R	length of reactor (m)
l	width of electrode (m)
M_W	molecular weight (g/mol)
m	mass of substance (g)
N_{H+}	loss flux of proton (mol/m^2s)
N_i	flux of component i (mol/m^2s)
$N_{i.conv}$	convection flux of species i (mol/m^2s)
$N_{i.diff}$	diffusion flux of species i (mol/m^2s)
$N_{i.m}$	migration flux of species i (mol/m^2s)
N_T	total flux (mol/m^2s)
n	(a) number of electrons involved in an electrode reaction (C)
	(b) number of holes (holes)
$n_{H+consumed}$	proton consumption (mol)
n_{H+diff}	proton difference (mol)
$n_{H+dif\,int}$	proton difference in time interval (mol)
n_{H+exp}	proton measured during experiment (mol)
$n_{H+theory}$	theory proton (mol)
O	oxidized form of active species
p	pressure (atm)
pH_{exp}	experimental pH
pH_i	initial pH
pH_{m1}, C_{m1}	pH and concentration developed by the first model
pH_{m2}, C_{m2}	pH and concentration developed by the second model
pH_{m3}, C_{m3}	pH and concentration developed by the third model

pH_{sol}	pH of solution
Q	flow rate (m^3/s, l/min)
q	excess charge (C)
R	(a) reduced form of active species
	(b) resistant (Ω)
	(c) gas constant (J/mol K)
	(d) recovery percentage (%)
R_C	recovery cost (Baht/m^3)
R_{ct}	charge transfer resistance (Ω)
Re	Reynolds number
R_i	production rate of species i
R_W	recovery weight (kg/m^3)
S	(a) standard deviation
	(b) cross section area of bed (m^2)
Sc	Schmidt number
Sh	Sherwood number
S^0	standard entropy (kJ/mol K)
T	temperature (K)
t	(a) electrolysis time (s)
	(b) thickness (m)
t_{diff}	time difference (s)
t_1	latent time (s)
t_2	precipitation time (s)
t^*	transition period (s)
U	average velocity (m)
U_i	velocity of species i (m)
U_{mf}	minimum particle velocity (m/s)
U_p^+	upward final particle velocity (m/s)
U_p^-	downward final particle velocity (m/s)
$U(t)$	velocity at time t (m/s)
U_0	(a) reversible cell voltage (V)
	(b) liquid velocity (m/s)
U_2^+	upward final liquid velocity (m/s)
U_2^-	downward final liquid velocity (m/s)

V	(a) volume (m^3)
	(b) applied voltage (V)
V_R	volume of reactor (m^3)
V_S	volume of storage tank (m^3)
W_i	initial metal weight (g)
W_S	sludge weight (kg/m^3)
W_t	metal weight at time t (g)
x	(a) distance, often from a planar electrode (m)
	(b) fraction of conversion
x_1	distance of the inner Helmholtz plane from the electrode surface (m)
x_2	distance of the outer Helmholtz plane from the electrode surface (m)
α	(a) transfer coefficient
	(b) slope (mol/m^3s)
γ	rate of heterogeneous reaction
δ	diffusion layer (m)
ε_1	voidage of fixed bed
ε_2	voidage after fluidization
η	overpotential (V)
η_{ct}	charge transfer overpotential (V)
η_{mt}	mass transfer overpotential (V)
η_{rxn}	reaction overpotential (V)
μ	liquid viscosity (kg/m s)
μ_i	mobility of species i (m^2/Vs)
ν	kinematics velocity (m^2/s)
ξ	fraction of periodic destabilization
ρ	liquid density (m^3/kg)
ρ_p	particle density (m^3/kg)
τ	period of pulsating motion (s)
τ_T	residence time in plug flow reactor (s)
ϕ	(a) electrostatic potential (V)
	(b) Faraday current efficiency
ϕ^M	electrostatic potential of metal layer (V)

ϕ^S	electrostatic potential of bulk solution (V)
ϕ_1	potential at the inner Helmholtz plane (V)
ϕ_2	potential at the outer Helmholtz plane with (V)