

การนำกลับไอออนแพลเลเดียมจากของเสียอุตสาหกรรมผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

นายกীরตินาท อัจฉูทา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

**THE RECOVERY OF PALLADIUM ION FROM INDUSTRIAL WASTE VIA HOLLOW FIBER
SUPPORTED LIQUID MEMBRANE**

MR. KEERATINAT ARTYATA

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การนำกลับไอออนแพลเลเดียมจากของเสียอุตสาหกรรมผ่าน เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง
โดย	นายกীরตินาท อัจฉยาทา
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรวัจนวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอม)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประกร รามกุล)

กิริตินาท อาญาทา: การนำกลับไอออนแพลเลเดียมจากของเสียอุตสาหกรรมผ่านเยื่อแผ่น
เหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง. (THE RECOVERY OF PALLADIUM ION FROM
INDUSTRIAL WASTE VIA HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. อูรา ปานเจริญ, 122 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกจากน้ำเสียใน
กระบวนการผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อนด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง
โดยใช้ LIX 84I เป็นสารสกัดละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ สารละลายนำกลับที่ใช้คือกรดไฮโดร
คลอริก ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์
ความเข้มข้นของสารสกัด ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก ผลกระทบของ
อุณหภูมิระบบ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ พบว่าสภาวะที่เหมาะสม
ในการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกคือ ความเป็นกรด-เบสของ
สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารสกัด LIX 84I เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตรละลายในตัวทำละลาย
อินทรีย์เคโรซีน สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตรเป็นสารละลายนำกลับ อุณหภูมิ
ของระบบเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากับ
100 มิลลิลิตรต่อนาที ได้ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับของไอออนแพลเลเดียมสูงถึง 100
เปอร์เซ็นต์ ส่วนไอออนดีบุกมีค่าเท่ากับ 16 และ 0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

จากการคำนวณได้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_f) และค่า
สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_m) สำหรับไอออนแพลเลเดียมมีค่าเท่ากับ $311 \times$
 10^3 และ 1.75×10^4 เซนติเมตรต่อวินาที ขั้นตอนควบคุมอัตราการถ่ายโอนมวลคือการแพร่ซึมของ
สาร ประกอบเชิงซ้อนแพลเลเดียมผ่านวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว ส่วนไอออนดีบุกค่าสัมประสิทธิ์การ
ถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลวมีค่าเท่ากับ 5.7×10^5 และ 218×10^4 เซนติเมตร
ต่อวินาทีตามลำดับ โดยการถ่ายโอนมวลผ่านชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลวเป็น
ขั้นตอนควบคุมอัตราการการถ่ายโอนมวล นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการหาค่าอันดับของ
ปฏิกิริยา (m) โดยพบว่าอันดับของปฏิกิริยาของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกมีค่าเท่ากับ 1
($m=1$) และได้ทำนายความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆ โดยใช้แบบ
จำลองทางคณิตศาสตร์พบว่าค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีค่า
ใกล้เคียงกับการทดลองเมื่อสารสกัด LIX 84I มีความเข้มข้นมากกว่า 0.02 โมลต่อลิตร

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

##5171485921: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: RECOVERY/ PALLADIUMION/ INDUSTRIAL WASTE / HFSLM

KEERATINAT ARTYATA: THE RECOVERY OF PALLADIUM ION FROM INDUSTRIAL WASTE VIA HOLLOW FIBER SUPPORTED LIQUID MEMBRANE.

ADVISOR: ASSOC. PROF. URA PANCHAROEN, D. Eng. Sc., 122 pp.

This work investigates the recovery of palladium and stannous ions from flexible printed circuit board industrial waste via hollow fiber supported liquid membrane by using LIX 84-I dissolved in organic solution as the extractant. The hydrochloric acid was used as the stripping solution. The experiments were examined in functions of pH of feed solution, types of diluents, extractant concentration, the concentration of hydrochloric acid, system temperatures, equal flow rates of feed and stripping solutions. The optimal condition for recovery palladium and stannous ions was attained at pH of feed solution equal to 3.0 by using 0.06 M LIX 84-I dissolved in kerosene as the extractant, hydrochloric concentration in stripping solution of 6 M, system temperature of 25 °C, flow rates of feed and stripping solution are equal to 100 ml/min. The extraction percentages of palladium and stannous are 100 and 16% and the stripping percentages are 100 and 0%, respectively.

The aqueous mass transfer coefficient (k_f) and the organic mass transfer coefficient (k_m) were determined. The mass transfer coefficients of the aqueous phase and organic for palladium ions are 3.11×10^3 and 1.75×10^4 cm/s, the mass transfer rate controlling step is diffusion of palladium complex through the liquid membrane. In case of stannous ions reported are 5.7×10^5 and 2.18×10^4 cm/s, the mass transfer rate controlling step is diffusion of stannous ions through the film layer between feed solution and liquid membrane. The both of palladium and stannous were determined the order of reaction (n) by used the kinetic theory, both are equal to 1.0. In addition the model predictions of palladium and stannous ions in the feed solutions at different time, were found fit well with experimental data at LIX 84-I concentration more than 0.02 M.

Department:..... Chemical Engineering Student's Signature.....
Field of Study:..... Chemical Engineering Advisor's Signature.....
Academic Year:..... 2011 Co-advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

หลังจากที่ได้มุ่งมั่นในการเรียนและการทำวิทยานิพนธ์มาร่วม 3 ปี มีทั้งอุปสรรคและปัญหามากมายที่ต้องฟันฝ่า แต่ในที่สุดแล้ววิทยานิพนธ์ฉบับนี้ก็สำเร็จลุล่วงไปได้ ความสำเร็จนี้จะเกิดขึ้นไม่ได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ อนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่านที่มีพระคุณ ซึ่งข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างมากจึงขอกล่าวขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ รองศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่คอยให้คำแนะนำต่าง ๆ ที่มีประโยชน์มากมาย อีกทั้งยังอบรม สั่งสอน ตักเตือนข้าพเจ้าจนสำเร็จการศึกษาในวันนี้ที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ และตรวจสอบความถูกต้องในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ อีกทั้งในเรื่องของทุนที่ได้รับจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ปัตทวิทงศา ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการวิจัย

นอกจากนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณบุคคลที่มีความสำคัญมากต่อวิทยานิพนธ์เล่มนี้ซึ่งจะขาดไม่ได้เลย ได้แก่ รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอมและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประกร รามกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่สนับสนุนทุนเพื่อใช้ในการงานวิจัย ขอขอบคุณบริษัท PCTT Ltd ประเทศไทยที่ให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อน เพื่อใช้เป็นสารละลายป้อน สารเคมี อุปกรณ์ในการทดลองต่างๆและเครื่องมือในการวิเคราะห์

นอกจากบุคคลที่กล่าวมาแล้วในข้างต้น ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ คุณธนพร วรรณโชติ คุณมณฑิชา ศิริชล อีกทั้งพี่น้องและผองเพื่อนจากห้อง **Lab Separation** ที่คอยช่วยเหลือให้กำลังใจและเป็นທີ່ปรึกษาในเรื่องต่างๆ ตลอดระยะเวลา 3 ปีที่ผ่านมา

สุดท้ายนี้ความสำเร็จที่เกิดขึ้นของข้าพเจ้าจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้เลยหากขาดคุณพ่อและคุณแม่ ขอขอบพระคุณอย่างสูงที่ได้ให้กำเนิด คอยเลี้ยงดู อบรม สั่งสอน และสนับสนุนเงินทุนในการศึกษาของข้าพเจ้า ซึ่งทำให้ข้าพเจ้าประสบความสำเร็จได้ในวันนี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ท
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว.....	3
1.3 ประเภทเยื่อแผ่นเหลว.....	5
1.3.1 เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ (Unsupported liquid membrane).....	5
1.3.1.1 เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน (Emulsion Liquid Membrane Process).....	5
1.3.1.2 เยื่อแผ่นเหลวชนิดไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Pseudo - Liquid Membrane).....	7
1.3.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับ (Supported Liquid Membrane)	9
1.3.2.1 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน (Flat - Sheet Supported Liquid Membrane).....	11
1.3.2.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยแผ่นม้วน (Spiral-type Supported Liquid Membrane).....	11
1.3.2.3 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง (Hollow Fiber Supported Liquid Membrane, HFSLM).....	12
1.4 ชนิดของสารสกัด.....	15

1.41 สารสกัดชนิดกรด (Acidic Extractant).....	15
1.42 สารสกัดชนิดเบส (Basic Extractant).....	15
1.43 สารสกัดชนิดซอลเวท (Solvating Extractant).....	16
1.5 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับแพลเลเดียม.....	17
1.51 แหล่งที่มาของแพลเลเดียม.....	18
1.52 ราคาแพลเลเดียม.....	20
1.53 การประยุกต์ใช้งาน.....	21
1.6 งานวิจัยที่ผ่านมา.....	23
1.7 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	27
1.8 ขอบเขตของงานวิจัย.....	27
1.9 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	27
1.10 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	28
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	29
21 กลไกการถ่ายเทมวล.....	29
21.1 การถ่ายเทมวลแบบสวนทาง (Counter-Transport).....	29
21.2 การถ่ายเทมวลแบบไปทางเดียวกัน (Co-Transport).....	30
22 ทฤษฎีการคำนวณแบบจำลองการถ่ายเทมวล.....	32
221 การหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium Constant, K_{eq})	
การสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก.....	32
222 การหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D).....	33
223 การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient, P).....	33
224 แบบจำลองการถ่ายเทมวลและการหาค่าสัมประสิทธิ์	
การถ่ายเทมวล (Mass Transfer Coefficient).....	34
23 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา	
(The Effect of Temperature with Extraction Equilibrium).....	38
24 โมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment, m)	39

2.5	แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก (Flux Model for Extraction of Palladium and Stannous Ion).....	40
2.5.1	กลไกการถ่ายเทไอออนของแพลเลเดียมและดีบุก (Transport Mechanism of Palladium and Stannous Ion).....	40
2.5.2	การหาอันดับของปฏิกิริยา (Reaction order; m).....	42
2.5.3	การวิเคราะห์ความเข้มข้นของ ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกในสารละลายป้อน (Analytical Concentration of Palladium and Stannous ion in the Feed Phase).....	43
บทที่ 3	สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีทดลอง.....	45
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	45
3.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	46
3.3	เครื่องมือวิเคราะห์.....	51
3.3.1	เครื่องมือตรวจวัดค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะ.....	51
3.3.2	การวิเคราะห์ปริมาณ ไอออนโลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000.....	51
3.4	วิธีการทดลอง.....	52
3.4.1	การเตรียมสารละลายป้อน.....	52
3.4.2	ศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง.....	55
3.4.3	ศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction).....	55
3.4.4	ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง.....	56
3.4.5	ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง.....	57

346	ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง	57
347	ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของอุณหภูมิระบบต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง	58
35	ขั้นตอนการทำความสะอาดตัวรองรับเส้นใยกลวง.....	59
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	60
41	สมการการสกัด.....	60
42	ศึกษาผลของค่าความเป็นกรดเบส-(pH) ของสารละลายป้อนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง.....	62
43	ศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการสกัดและการนำกลับของไอออนแพลเลเดียมด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction).....	64
44	ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง.....	67
45	ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง.....	68
46	ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับของไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง.....	69
47	การคำนวณค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium Constant, K_{eq}).....	71
48	การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D).....	72
49	การคำนวณสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient, P).....	73

410 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (The Mass Transfer Coefficients).....	74
411 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (The effect of Temperature with extraction equilibrium).....	77
412 การหาอันดับของปฏิกิริยา (Reaction order, m).....	80
413 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและ ไอออนดีบุก (Flux Model for Extraction of Palladium and Tin Ion).....	82
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	85
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	85
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	86
รายการอ้างอิง.....	88
ภาคผนวก.....	94
ภาคผนวก ก (สมการที่ใช้ในการศึกษา).....	95
ภาคผนวก ข (ข้อมูลดิบและผลการคำนวณ).....	99
ภาคผนวก ค (ตัวอย่างการคำนวณ).....	109
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	122

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1	คุณสมบัติทางกายภาพของแพลเลเดียม.....	18
ตารางที่ 1.2	สรุปงานวิจัยที่ผ่านมาตั้งแต่ปี ค .ศ.1995- ค .ศ.2011.....	26
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	45
ตารางที่ 3.2	สมบัติของตัวรองรับเส้นใยกลางที่ใช้ในการทดลอง.....	48
ตารางที่ 3.3	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	49
ตารางที่ 4.1	คุณสมบัติของตัวทำละลายอินทรีย์	65
ตารางที่ 4.2	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของไอออน แพลเลเดียมและไอออนดีบุก.....	72
ตารางที่ 4.3	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) ของไอออน แพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่ความเข้มข้น ของสารสกัด LIX 84I ในช่วง 0.01-0.06 โมลต่อลิตร.....	74
ตารางที่ 4.4	ข้อมูลทางเทอร์โม ไดนามิกส์ของไอออน แพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่ความเข้มข้น ของสารสกัด LIX 84I 0.01 โมลต่อลิตร.....	78
ตารางที่ 4.5	สรุปผลการคำนวณอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงตัวปฏิกิริยา ของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก.....	81
ตารางที่ 5.1	สรุปผลการทดลอง.....	85
ตารางที่ ข-1	ผลของการศึกษาค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายป้อนต่อการ สกัดและการนำกลับ ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก	99
ตารางที่ ข-2	ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการสกัด และการนำกลับของไอออนแพลเลเดียมและ ไอออนดีบุกด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction).....	100
ตารางที่ ข-3	ผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX -84I ในสารละลายเชื่อมแผ่นเหลวต่อการสกัด ไอออน แพลเลเดียมและไอออนดีบุก.....	101

ตารางที่ ข-4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ
 ต่อเปอร์เซ็นต์การนำกลับไอออน
 แพลเลเดียมและไอออนดีบุก.....102

ตารางที่ ข-5 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและ
 สารละลายนำกลับต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและ
 นำกลับของไอออนแพลเลเดียมและไอออน
 ดีบุกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง.....103

ตารางที่ ข-6 ผลการทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้น
 ของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่น
 เหลวต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมที่เวลาต่างๆ.....104

ตารางที่ ข-7 ผลการทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้น
 ของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่น
 เหลวต่อการสกัดไอออนดีบุกที่เวลาต่างๆ.....105

ตารางที่ ข-8 ผลกระทบของอุณหภูมิในสารละลายเยื่อ
 แผ่นเหลวต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียม
 และไอออนดีบุกที่ความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.01 โมลต่อลิตร.....106

ตารางที่ ข-9 ผลกระทบของอุณหภูมิในสารละลายเยื่อแผ่น
 เหลวต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออน
 ดีบุกที่ความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.06 โมลต่อลิตร.....107

ตารางที่ ข-10 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและ
 ไอออนดีบุก (Flux Model for Extraction of Palladium and Tin Ion).....108

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1	วิฤภาคสารละลายป้อน วิฤภาคเชื้อแผ่นเหลวและวิฤภาค สารละลายนำกลับในกระบวนการเชื้อแผ่นเหลว.....	3
ภาพที่ 1.2	รูปแบบของเชื้อแผ่นเหลวชนิดต่างๆ.....	4
ภาพที่ 1.3	กระบวนการเชื้อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน.....	7
ภาพที่ 1.4	ลักษณะการปฏิบัติการของเชื้อแผ่นเหลว ชนิดไฟฟ้าสถิต.....	8
ภาพที่ 1.5	แสดงลักษณะของรูพรุนที่ใช้ในการตรึงเชื้อแผ่นเหลว	10
ภาพที่ 1.6	แสดงการตรึงเชื้อแผ่นเหลวด้วยแรงคาปิลลารี.....	10
ภาพที่ 1.7	ระบบเชื้อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน.....	11
ภาพที่ 1.8	ระบบเชื้อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นม้วน	12
ภาพที่ 1.9	เชื้อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง.....	13
ภาพที่ 1.10	ภาพตัดขวางของเส้นใยกลาง	13
ภาพที่ 1.11	แสดงลักษณะการไหลแบบสวนทางกัน ผ่านมอดูลเส้นใยกลาง.....	14
ภาพที่ 1.12	แสดงสัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่ผลิตในประเทศต่างๆ ในปี ค.ศ.2000 และ ค.ศ.2008	19
ภาพที่ 1.13	แสดงราคาแพลเลเดียม 5ปีย้อนหลัง (ค.ศ.2006- 2011).....	20
ภาพที่ 1.14	เปรียบเทียบการนำแพลเลเดียมไปใช้ใน อุตสาหกรรมต่างๆในปี ค 2000.ศ.และ 2008.....	22
ภาพที่ 2.1	ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะ และไอออนไฮโดรเนียมแบบสวนทาง.....	30
ภาพที่ 2.2	ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะ และไอออนไฮโดรเนียมแบบไปทางเดียวกัน.....	31
ภาพที่ 2.3	แผนผังการถ่ายโอนมวลผ่านเชื้อแผ่นเหลว.....	35
ภาพที่ 2.4	เปรียบเทียบโมเลกุลมีขั้วและโมเลกุลไม่มีขั้ว.....	40
ภาพที่ 2.5	แสดงลักษณะของแรงดึงดูดของ HCl แบบแรงขั้วคู่-ขั้วคู่.....	40

ภาพที่ 26	แสดงรูปแบบการไหลของสารละลายป้อนและนำกลับ ผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลาง.....	41
ภาพที่ 27	การถ่ายเทไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกผ่านเส้นใยกลาง.....	43
ภาพที่ 31	โครงสร้างสารสกัด LIX 84I.....	46
ภาพที่ 32	อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel [®] Laboratory ที่ใช้ในการทดลอง การปฏิบัติการไหลในลักษณะไหลวนกลับ (batch system) ซึ่งของไหลในกระบวนการมีทิศทางการไหลสวนทางกัน ในชุดอุปกรณ์เส้นใยกลาง.....	47
ภาพที่ 33	โมดูลของเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วย เส้นใยกลางที่ใช้ในการทดลอง.....	48
ภาพที่ 34	เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (Centrifuge รุ่น ROTOFIX 32A).....	50
ภาพที่ 35	เครื่องกรองระบบสุญญากาศ.....	50
ภาพที่ 36	เครื่อง ICPS-7000 ใช้วิเคราะห์หาปริมาณไอออนโลหะ.....	51
ภาพที่ 37	น้ำทิ้งจากกระบวนการชุบด้วยแพลเลเดียม.....	53
ภาพที่ 38	การนำน้ำทิ้งเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอน ออกที่ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที.....	54
ภาพที่ 39	สารละลายป้อนหลังจากการกรองด้วย เครื่องกรองระบบสุญญากาศ.....	54
ภาพที่ 41	กลไกการถ่ายเทมวลแบบควบคู่ของ Pd(II) โดยใช้ LIX 84I เป็นสารสกัด.....	61
ภาพที่ 42	ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด - เบสของสารละลายป้อน กับเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก เมื่ออุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส สารสกัด LIX 84I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่า กับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที).....	63

- ภาพที่ 43 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด - เบสของสารละลายป้อน กับเปอร์เซ็นต์การนำกลับของไอออนแพลเลเดียมและไอออน ดินบุก เมื่ออุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส สารสกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรด ไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิเมตรต่อนาที).....64
- ภาพที่ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์กับเปอร์เซ็นต์ การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดินบุก อุณหภูมิระบบ เท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สาร สกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ สารละลายนำกลับ กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร.....65
- ภาพที่ 45 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์กับเปอร์เซ็นต์ การนำกลับของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดินบุก อุณหภูมิระบบ เท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สาร สกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ สารละลายนำกลับ กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร.....66
- ภาพที่ 46 ผลของความเข้มข้น LIX 84-I ต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียม และไอออนดินบุก เมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรด ไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตรและอัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิเมตรต่อนาที).....67
- ภาพที่ 47 ผลกระทบของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกต่อการนำกลับ ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดินบุกโดยอุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารสกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและอัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิเมตรต่อนาที).....69

- ภาพที่ 48 ผลของอัตราการไหลต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับ
ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก โดยที่อุณหภูมิระบบเท่ากับ
20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 เมื่อ (a) LIX 84I
เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ (b) LIX 84I เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร
สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร.....70
- ภาพที่ 49 แสดงการสร้างกราฟเพื่อหาค่าคงตัวสมดุลของการสกัด
ไอออนแพลเลเดียมด้วยสารสกัด LIX 84I โดยที่อุณหภูมิ
ระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ
3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน
($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที).....71
- ภาพที่ 410 แสดงการสร้างกราฟเพื่อหาค่าคงตัวสมดุลของสกัดไอออน
ดีบุกด้วยสารสกัด LIX 84I โดยที่ อุณหภูมิระบบเท่ากับ
20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลาย
นำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลาย
ป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน
($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที).....72
- ภาพที่ 411 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f0})$ ของไอออนแพลเลเดียม
ในสารละลายป้อนกับเวลา ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84I
0.01- 0.06 โมลต่อลิตร เมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศา
เซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรด
ไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลาย
นำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที).....73
- ภาพที่ 412 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f0})$ ของไอออนดีบุกในสาร
ละลายป้อนกับเวลา ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84I 0.01-0.06
โมลต่อลิตร เมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส
pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดร
คลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลาย
นำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที).....74

ภาพที่ 413 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_{\text{pH}}$ กับ $[Cl^-]^4 [H^+]^2 / [HR]^2$ ที่ช่วง
 ความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.01 - 0.06 โมลต่อลิตร โดยอุณหภูมิ
 ของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ
 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
 สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหล เท่ากัน
 ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)..... 75

ภาพที่ 414 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_{\text{Sn}}$ กับ $[Cl^-]^2 [H^+]^2 / [(HR)_2]^2$
 ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.01 - 0.06 โมลต่อลิตร
 โดยอุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สาร
 ละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก
 เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ
 มีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)..... 76

ภาพที่ 415 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_{\text{ex, pH}})$ และ $\ln(K_{\text{ex, Sn}})$ กับ $1/T$ 77

ภาพที่ 416 แสดงผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออน
 แพลเลเดียมและไอออนดีบุก เมื่อค่า pH ของสารละลายป้อน
 เท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมล
 ต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหล
 เท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)..... 78

ภาพที่ 417 แสดงการหาอันดับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียม
 ความเข้มข้น LIX 84-I 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิของระบบ
 เท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0
 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร
 สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหล
 เท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)..... 80

ภาพที่ **418**เปรียบเทียบความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกระหว่างค่าจากการทดลองกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆอุณหภูมิของระบบเท่ากับ **20** องศาเซลเซียส **pH** ของสารละลายป้อนเท่ากับ **3.0** สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น **6** โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f=Q_s=100$ มิลลิลิตรต่อ นาที) โดยที่ (a) (b) (c) (d) คือความเข้มข้นของ **LIX 84-I** เท่ากับ **0.01 0.02 0.04** และ **0.06** โมลต่อลิตร ตามลำดับ.....**82**

สัญลักษณ์

สัญลักษณ์

A	พื้นที่การถ่ายโอนมวล
C_f	ความเข้มข้นของ ไอออนแพลเลเดียมหรือ ไอออนดีบุกที่เวลา t
$C_{f,0}$	ความเข้มข้นของ ไอออนแพลเลเดียมหรือ ไอออนดีบุกที่เวลาเริ่มต้น
D	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient)
% E	ร้อยละการสกัด
[H⁺]	ความเข้มข้นของ ไอออนไฮโดรเนียม
K_{ex}	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัด (Equilibrium Constant)
k	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล
k_B	ค่าคงที่ของ Boltzmann
k_i	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน
k_m	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว
k_s	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายนำกลับ
L	ความยาวของเส้นใยกลาง
I	ความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลว
M	ความเข้มข้นของ ไอออนโลหะ
M_f	ความเข้มข้นของ ไอออนโลหะด้านสารละลายป้อน
M_f	ความเข้มข้นของ ไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว
M_s	ความเข้มข้นของ ไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ
M_s	ความเข้มข้นของ ไอออนโลหะด้านสารละลายนำกลับ

สัญลักษณ์

N	จำนวนเส้นใยกลวงในโมดูล
P	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient)
P_m	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว
Q	อัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารละลายป้อน
Q_f	อัตราการไหลของสารละลายป้อน
r	รัศมีของโมเลกุลของสารที่แพร่ผ่าน
r_i	รัศมีภายในของเส้นใยกลวง
r_o	รัศมีภายนอกของเส้นใยกลวง
r_{lm}	รัศมี Log-mean ของเส้นใยกลวง
% R	ร้อยละการนำกลับ
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์ของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว
t	เวลา
V	ปริมาตรของชุดทดลองเส้นใยกลวง
V_f	ปริมาตรของสารละลายป้อน
อักษรกรีก	
e	ความพรุนของเส้นใยกลวง
p	ค่าคงที่ในสมการของ Stokes และ Einstein มีค่า 31416
μ	ความหนืดของสารละลายเยื่อแผ่นเหลว
ตัวห้อย	
f	สารละลายป้อน

สัญลักษณ์

<i>s</i>	สารละลายนำกลับ
<i>m</i>	สารละลายเชื้อแผ่นเหลว
<i>if</i>	ผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเชื้อแผ่นเหลว
<i>is</i>	ผิวสัมผัสระหว่างเชื้อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ความก้าวหน้าของเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ทำให้ทั้งคอมพิวเตอร์ กล้องดิจิทัล โทรศัพท์ โทรทัศน์ โทรศัพท์ หน้าปัดรถยนต์ดิจิทัลรวมถึงไฟเลี้ยวรถยนต์ มีการเปลี่ยนแปลงขนาด รูปแบบและรูปร่างให้เล็กกะทัดรัดทันสมัยตามแฟชั่นและนอกจากขนาดที่เล็กลงแล้ว ยังสามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลายอีกด้วย เช่น โทรศัพท์มือถือไม่ว่ามีไว้เพื่อการติดต่อสื่อสารเพียงอย่างเดียวแต่ยังสามารถ ถ่ายรูป บันทึกเสียงการสนทนา ที่สำคัญหน้าจอที่ใช้ยังเป็นแบบสัมผัส เป็นต้น ซึ่งจากประโยชน์ที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำให้อุตสาหกรรมการผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อนเติบโตขึ้นทุกปี ปีละประมาณ 13.5 เปอร์เซ็นต์ (Electronics.ca, 2010) พร้อมกับการเจริญเติบโตของธุรกิจการสื่อสารโทรคมนาคม

ในสถานการณ์เศรษฐกิจโลกปัจจุบันมีการแข่งขันกันสูงในด้านต่างๆ เช่น ระยะเวลาในการส่งมอบ คุณภาพ และที่สำคัญ คือราคาของสินค้า จึงส่งผลให้ผู้ผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อนต้องลดต้นทุนในการผลิตลงควบคู่ไปด้วย ซึ่งกระบวนการผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อน (Coombs, 2002) มีกระบวนการหลักๆอยู่ 5 กระบวนการด้วยกันคือ **computer numerical control process (CNC)**, **direct plating process (DPP)**, **plate through hole process (PTH)**, **circuit forming process (CIR)** และ **final inspection process (FIN)** โดยกระบวนการดังกล่าวเป็นสาเหตุทำให้เกิดของเสียและพบว่าในกระบวนการ DPP มีน้ำเสียที่นำไปบำบัดภายนอกโรงงาน (**aqueous liquid wastes destined for off-site treatment**) เป็นขยะอุตสาหกรรม (ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม, 2548) ซึ่งในน้ำเสียดังกล่าวมีโลหะตระกูลมีค่าปนอยู่ด้วยคือ แพลเลเดียม (Gabaldon et al., 2005) เนื่องจากประโยชน์ที่ใช้ในหลากหลายอุตสาหกรรมเช่นในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ (Hesse, 2007) อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ (Ladou, 2006) ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมผลิตรถยนต์ (Asimellis et al., 2008) อุตสาหกรรมโลหะผสมทางทันตกรรม (Guo et al., 2003) กระบวนการชุบในอุตสาหกรรมเหล็ก (Nam et al., 2010) และตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (Ahmed et al., 2008) ฯลฯ ดังนั้นการหมุนเวียนนำกลับมาผลิตใหม่จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งก็มีความพยายามในการหากรรมวิธีแบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการผลิตโลหะเพื่อที่จะใช้ประโยชน์จากโลหะให้คุ้มค่าและปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุด อย่างเช่นการแยกอินเดียมและดีบุกออกจากขยะของจอภาพ **liquid crystal display (LCD)**

(Virolainen et al., 2011) และการแยกแพลเลเดียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในอุตสาหกรรมยานยนต์ (Claudia et al., 2003) นอกจากนี้แล้วยังมีการศึกษาการนำกลับแพลเลเดียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในอุตสาหกรรมยานยนต์หลังจากผ่านกระบวนการย่อยแร่ (leaching) แล้วสามารถนำกลับแพลเลเดียมได้ถึง 99.7 เปอร์เซ็นต์ (Reddy et al., 2010) ในกระบวนการผลิตโลหะโดยใช้สารเคมี (hydrometallurgy process) หลังจากผ่านกระบวนการย่อยแร่แล้วมักจะนำสารละลายที่ได้มาผ่านกระบวนการแยกเพื่อดึงเอาโลหะที่ต้องการออกจากสารละลายผสม (Saleh et al., 2001) กระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจอีกอย่างแพร่หลายคือการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) จนได้มีการพัฒนาเครื่องมือใหม่ (Claudia et al., 2002) เพื่อใช้ในกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายและเป็นเทคนิคที่คาดหวังว่าจะนำมาใช้กับมอดูลเส้นใยกลวงที่มีรูพรุนระดับไมโคร โดยเป็นการสัมผัสของเฟสของเหลวกับของเหลว (liquid/liquid phase contactors) แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังมีข้อจืดอยู่หลายประการ (Tavlanides et al., 1987) เช่นประสิทธิภาพของการสกัดถูกจำกัดโดยค่าสัดส่วนระหว่างสารละลายป้อนกับตัวทำละลาย (feed to strip ratio) และค่าสัดส่วนการกระจายไอออนโลหะระหว่างวัฏภาคต่างๆ (distribution ratio) รวมถึงพื้นที่ผิวสัมผัสขณะเกิดปฏิกิริยาระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคสารละลายอินทรีย์และกับวัฏภาคสารละลายอินทรีย์กับวัฏภาคสารละลายนำกลับ นอกจากนี้กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายแบบพื้นฐานยังประกอบด้วยขั้นตอนหลายขั้นตอนทำให้อุปกรณ์มีขนาดใหญ่อีกทั้งต้องใช้สารสกัดและตัวทำละลายในปริมาณมาก

เยื่อแผ่นเหลวที่พองบนตัวรองรับเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจจากนักวิจัยหลายท่าน เนื่องจากสามารถนำเทคนิคนี้ไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมเพื่อแยกและเพิ่มความเข้มข้นให้กับไอออนโลหะชนิดต่างๆได้ โดยรูปแบบของตัวรองรับแบบเส้นใยกลวงเป็นรูปแบบที่เหมาะสมกับการนำมาใช้งานมากกว่ารูปแบบอื่นๆ โดยข้อได้เปรียบของระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง คือเป็นระบบที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสสูง ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นของเฟส มีแรงดึงที่ผิวสัมผัส (Dahuron et al., 1988) กระบวนการแยกไม่ซับซ้อน สามารถสกัดแยกธาตุได้ในรูปไอออน มีขั้นตอนในการดำเนินงานน้อย (Ramakul et al., 2005) ใช้สารเคมีในปริมาณไม่มากซึ่งเป็นการลดค่าใช้จ่าย โดยเฉพาะสารเคมีที่มีราคาแพง มีค่าการคัดเลือกสูง (Selectivity) (Pancharoen et al., 2005) สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิต่ำ และใช้พลังงานต่ำ อัตราส่วนของพื้นที่เยื่อแผ่นเหลวต่อปริมาตรของสารละลายสูง (Pattaweekongka et al., 2006) และเยื่อแผ่นเหลวที่เสื่อมสภาพแล้วสามารถปรับปรุงคุณสมบัติได้ง่าย (Danesi et al., 1986) โดยการเติมเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปใหม่ (re-impregnation)

ผลงานเหล่านี้ (ตารางที่ 1.2) รวมถึงข้อดีที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้นได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของการใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงและการใช้งานได้ถูกพัฒนาอย่าง

ต่อเนื่องในปีที่กำลังจะมาถึง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลางซึ่งเป็นรูปแบบที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานมากกว่าเยื่อแผ่นเหลวรูปแบบอื่น ด้วยข้อดีหลายประการ เทคนิคนี้จึงมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถแยกไอออนแพลเลเดียมออกจากน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งสามารถลดขั้นตอนในการสกัดให้น้อยลงเพราะสามารถรวมขั้นตอนการสกัดและนำกลับไว้ในขั้นตอนเดียวกันได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะนำสารละลายป้อนที่ได้จากน้ำเสียจากกระบวนการผลิตจริงเพื่อใช้ในการทดลองต่อไป



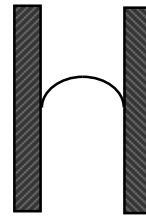
รูปที่ 1.1 ภูมิภาคสารละลายป้อน ภูมิภาคเยื่อแผ่นเหลวและภูมิภาคสารละลายนำกลับ
ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลว

1.2 การสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว

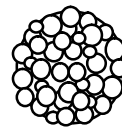
กระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลว (**liquid membrane**) นั้นประกอบด้วยภูมิภาคหลัก **3** ภูมิภาคคือ ภูมิภาคเยื่อแผ่นเหลว (**liquid membrane phase**) ซึ่งเป็นภูมิภาคที่ประกอบไปด้วยสารสกัด (**extractant**) ละลายในตัวทำละลายซึ่งอยู่ในรูปของสารละลายอินทรีย์ (**organic phase**) เป็นภูมิภาคที่กั้นของสารละลายอีก **2** ภูมิภาคได้แก่ ภูมิภาคของสารละลายป้อน (**feed phase**) ซึ่งเป็นภูมิภาคที่มีองค์ประกอบไอออนโลหะที่ต้องการแยกละลายอยู่ และภูมิภาคสุดท้ายคือภูมิภาคสารละลายนำกลับ (**strip phase**) ซึ่งทำหน้าที่รับองค์ประกอบที่ต้องการแยกซึ่งถ่ายเทมวลผ่านภูมิภาคเยื่อแผ่นเหลวมมาจากภูมิภาคของสารละลายป้อน ดังนั้นของเหลวจากภูมิภาคสารละลายป้อนจะไม่ผสมหรือปนกับภูมิภาคสารละลายนำกลับเด็ดขาด แต่จะยอมให้องค์ประกอบไอออนโลหะที่ต้องการแยกทำปฏิกิริยากับสารสกัดเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน และถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่นเหลวไปสู่ภูมิภาค

สารละลายนำกลับเท่านั้น โดยทั่วไปในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวต้องมีการสร้างเยื่อแผ่นเหลวมา
กั้นระหว่างภูมิภาคสารละลายป้อนและภูมิภาคสารละลายนำกลับดังรูปที่ 1.1 และรูปที่ 1.2 แสดง
รูปแบบของเยื่อแผ่นเหลวชนิดต่างๆ ทั้งนี้เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันและเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัว
รองรับมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่ากรณีอื่นๆ (Schultz, 1988)

ชั้นบาง (Lamella)



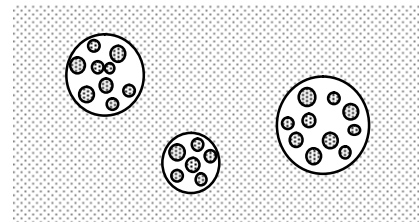
โฟม (Foam)



ฟิล์ม (Film)



เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน



เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับ



รูปที่ 1.2 รูปแบบของเยื่อแผ่นเหลวชนิดต่างๆ (Schultz, 1988)

1.3 ประเภทเยื่อแผ่นเหลว

1.3.1 เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ (Unsupported liquid membrane)

1.3.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับ (Supported liquid membrane)

1.3.1 เยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ (Unsupported liquid membrane)

ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่ไม่พองด้วยตัวรองรับ เยื่อแผ่นเหลวที่เกิดขึ้นจะมีอิสระในการเคลื่อนที่ จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เยื่อแผ่นเหลวแบบเคลื่อนที่ได้ (**mobilize liquid membrane**)

1.3.1.1 เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน (Emulsion Liquid Membrane Process)

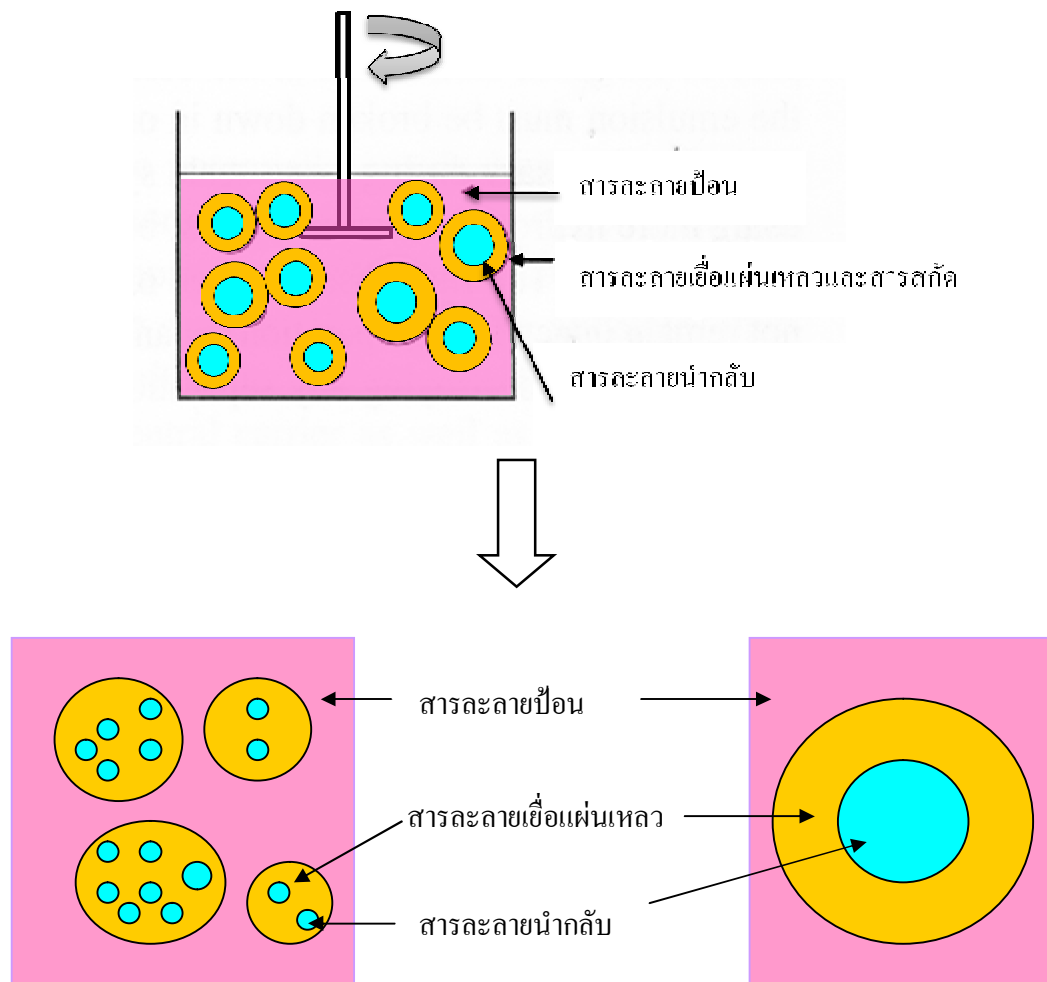
การเตรียมเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน ดังรูปที่ 1.3 โดยการนำวัฏภาคของสารละลาย 2 ชนิดที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน (วัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวและวัฏภาคสารละลายนำกลับ) มาปั่นกวนด้วยความเร็วสูงมาก เกิดเป็นอิมัลชัน (คล้ายกับฟองอากาศ) ในลักษณะที่วัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวห่อหุ้มวัฏภาคสารละลายนำกลับหรืออาจเรียกเป็นวัฏภาคภายใน (**internal phase**) เอาไว้ แต่อิมัลชันที่เกิดขึ้นเหล่านี้มักไม่เสถียร ดังนั้นจึงต้องมีการเติมสารลดแรงตึงผิว (**surfactant**) ลงไปในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว เพื่อรักษาเสถียรภาพของอิมัลชันเอาไว้ เมื่อเตรียมเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันเสร็จแล้วจึงนำเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันใส่ลงในสารละลายป้อนซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทำให้เกิดการเรียงวัฏภาคใหม่เป็น 3 ชั้น เรียงจากด้านในไปด้านนอก คือ สารละลายนำกลับ สารละลายเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายป้อน ตามลำดับ เรียกว่า อิมัลชันเชิงซ้อน (**double emulsion**) กระบวนการแยกจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อองค์ประกอบที่ต้องการแยกที่อยู่ในสารละลายป้อนทำปฏิกิริยากับสารสกัดในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน และไฮโดรเนียมไอออน สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะแพร่ผ่านเยื่อแผ่นเหลว เนื่องจากผลต่างความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นแรงขับไปยังอีกด้านหนึ่งคือด้านผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ที่ผิวสัมผัสนี้สารประกอบเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเนียมไอออนที่อยู่ในสารละลายนำกลับเกิดเป็นไอออนโลหะออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับ และได้สารสกัดกลับมาอีกครั้งซึ่งอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวและแพร่กลับไปยังด้านสารละลายป้อนอีกเพื่อที่จะไปทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบที่ต้องการแยกต่อไป เมื่อเกิดการแยกแล้วองค์ประกอบของสารที่ต้องการแยกจะไปอยู่ในสารละลายนำกลับ แล้วจึงนำไป

แยกสารละลายป้อน (ที่ถูกสกัดองค์ประกอบที่ต้องการออกไปแล้ว) ให้ออกจากเยื่อแผ่นเหลวอิมัลชัน สุดท้ายจึงนำสารละลายเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันที่ผ่านการสกัดแล้วไปแยกวัฏภาคภายในออกได้เป็นสารละลายผลิตภัณฑ์ ส่วนสารละลายเยื่อแผ่นเหลวสามารถนำกลับไปใช้ได้ อีก ชนิดของเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

- เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันของน้ำในน้ำมัน (**water in oil (W/O) emulsion**) คือ เยื่อแผ่นเหลวที่มีวัฏภาคสารละลายนำกลับเป็นสารละลายน้ำ

- เยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันของน้ำมันในน้ำ (**oil in water (O/W) emulsion**) คือ เยื่อแผ่นเหลวที่มีวัฏภาคสารละลายนำกลับเป็นสารละลายอินทรีย์

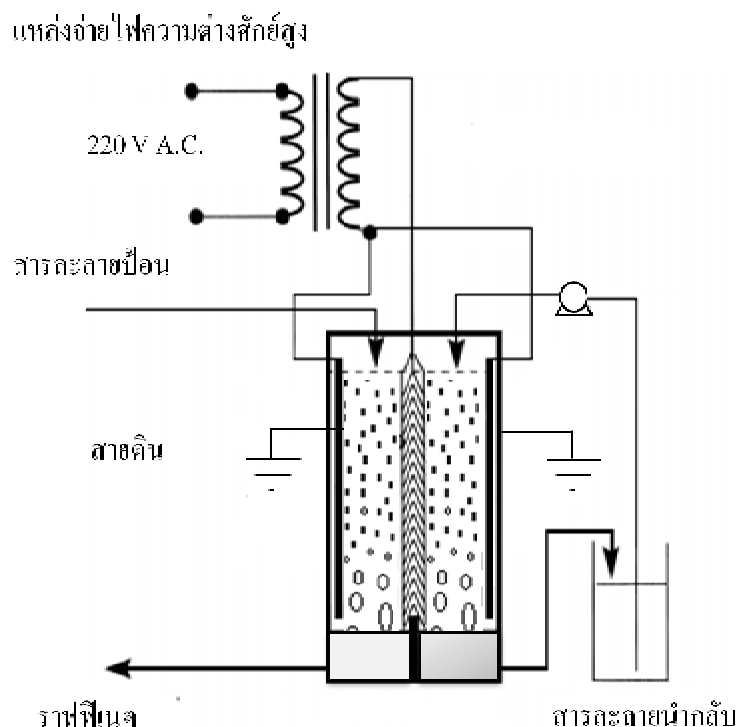
กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันมีจุดเด่นที่สำคัญคือพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสูงมากสูงถึง 3,000 ตารางเมตร (Mar et al., 1982) อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังมีปัญหาบางประการที่จะมองข้ามไปไม่ได้ นั่นคือ ในการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปเพื่อให้อิมัลชันเกิดความเสถียรมากขึ้นนั้น ผลที่ตามมาคือการแตกอิมัลชันเพื่อแยกวัฏภาคสารละลายนำกลับออกทำได้ยากมาก (Gu 1992) ยิ่งไปกว่านั้นค่าฟลักซ์ (flux) ซึ่งเป็นค่าปริมาณการถ่ายเทมวลต่อพื้นที่ต่อเวลาอาจต่ำลง เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวมารวมตัวกันที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคทำให้การถ่ายเทมวลเข้าและออกจากวัฏภาคสารละลายนำกลับถูกจำกัดด้วยสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 1.3 กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน (Ramakul et al, 2003)

1.3.1.2 เยื่อแผ่นเหลวชนิดไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Pseudo - Liquid Membrane)

เยื่อแผ่นเหลวชนิดไฟฟ้าสถิตมีการพัฒนาจากการรวมเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายแบบคอลัมน์ (ชนิดหอสกัดแบบหยด), หลักไฟฟ้าสถิต และเทคนิคการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวรวมเข้าด้วยกันซึ่งสามารถแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ได้ เช่น ความยุ่งยากซับซ้อนของกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย และระบบการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวชนิดอิมัลชัน, ความเสถียรภาพของเยื่อแผ่นเหลว และการปนเปื้อนผสมกันของวัฏภาคของวัฏภาคต่างๆ เป็นต้น โดยลักษณะการปฏิบัติการของการสกัดแยกด้วยเยื่อแผ่นเหลวชนิดไฟฟ้าสถิตแสดงได้ดังรูปที่ 1.4



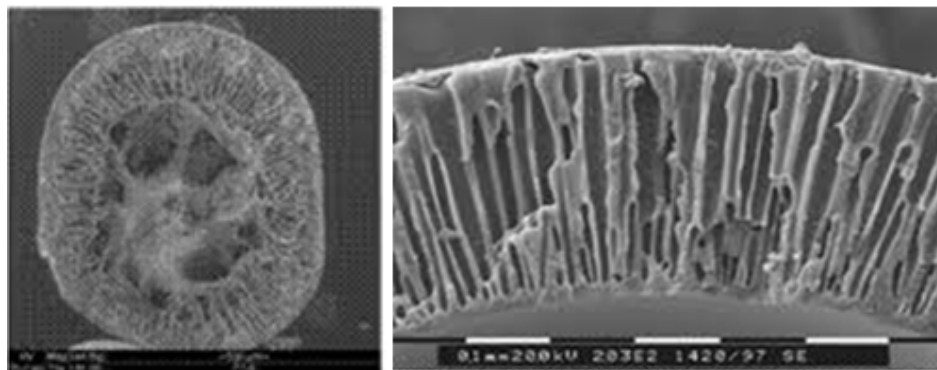
รูปที่ 1.4 ลักษณะการปฏิบัติการของเยื่อแผ่นเหลวชนิดไฟฟ้าสถิต (Yang et al., 1998)

จากรูปที่ 1.4 ชุดอุปกรณ์เป็นถึงปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้นเป็นพิเศษ โดยถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์สกัดและส่วนของเซลล์นำกลับ โดยมีแผ่นกั้น (baffle plate) เป็นโลหะตัวอักษรรูปตัว V ค้ำไว้เรียงต่อกันเว้นช่องว่างและมีระยะห่างระหว่างกันในแต่ละแผ่นเท่ากัน โดยมีลวดโลหะยึดแต่ละแผ่นเอาไว้ อีกทั้งยังใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอีกด้วย ส่วนด้านล่างจะเป็นแผ่นโลหะทึบสำหรับแบ่งกั้นวัฏภาคระหว่างสารละลายป้อนขาออก (raffinate) กับสารละลายนำกลับขาออกในเซลล์สกัดและเซลล์การนำกลับมีแท่งขั้วไฟฟ้า (electrode) จุ่มแช่อยู่ซึ่งต่อเข้ากับตัวจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงความต่างศักย์สูงเพื่อสร้างสนามไฟฟ้าสถิต ขั้นตอนการทำงานเริ่มด้วยการเตรียมเยื่อแผ่นเหลวซึ่งเป็นวัฏภาคของสารอินทรีย์ในถึงปฏิกรณ์จนได้ระดับของปริมาตรที่ต้องการ โดยที่เยื่อแผ่นเหลวนี้อาจเป็นวัฏภาคต่อเนื่องจ่ายกระแสไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเพื่อสร้างสนามไฟฟ้าสถิต จากนั้นทำการป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับพร้อมกันเป็นหยดเล็กๆ ซึ่งมีขนาดที่เหมาะสมให้ตกด้วยแรงโน้มถ่วงของโลกและความแตกต่างของความหนาแน่นของวัฏภาค เกิดการสกัดแยกและนำกลับออกตามกลไกการสกัดและการนำกลับ โดยมีอิทธิพลของสนามไฟฟ้าสถิตเป็นปัจจัยส่งเสริมให้

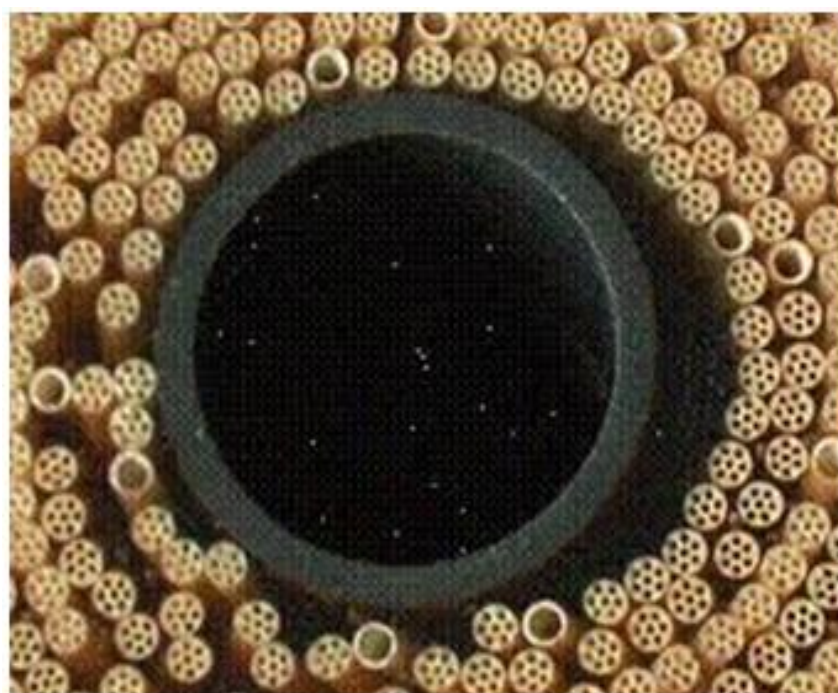
ประสิทธิภาพในการสกัดสูงขึ้น ถึงปฏิกิริยาที่ใช้ออกแบบเป็นพิเศษเพื่อจัดปัญหาการปนเปื้อนผสมกันของวัฏภาคต่างๆ โดยหากมีหยดของสารละลายป้อนหรือสารละลายนำกลับหลุดเข้าไปในช่องของแผ่นกั้นซึ่งกั้นวัฏภาคทั้งสองไว้ หยดของสารละลายเหล่านั้นจะไม่สามารถเคลื่อนไปรวมกันได้ เนื่องจากสนามไฟฟ้าสถิตความต่างศักย์สูงจะส่งผลเหนี่ยวนำให้หยดวัฏภาคของสารละลายมีรูปร่างยืดยาวออกเป็นรูปทรงรี เนื่องจากความเป็นขั้วไฟฟ้า (**polarization**) ของวัฏภาคสารละลาย ดังนั้นเมื่อมีหยดของวัฏภาคของสารละลาย ซึ่งอยู่ใกล้กันภายใต้สนามไฟฟ้าสถิตจะรวมกันเป็นหยดที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จึงตกลงมาด้วยแรงโน้มถ่วงของโลกและความแตกต่างของความหนาแน่นของวัฏภาคของสารละลายกับวัฏภาคของเยื่อแผ่นเหลวซึ่งจะมีอิทธิพลมากกว่าปัจจัยอื่นๆ ที่จะส่งผลให้วัฏภาคทั้งสองเคลื่อนเข้ามาผสมกันได้ อีกทั้งยังมีแผ่นกั้นที่ได้รับการออกแบบเป็นพิเศษ ซึ่งจะช่วยให้หยดของวัฏภาคที่หลุดเข้ามาในช่องระหว่างแผ่นกั้นให้รวมตัวกันเองและตกลงไปยังเซลล์ของมันตามเดิม กระบวนการนี้มีจุดเด่นหลายประการ ได้แก่ ค่าฟลักซ์ของการถ่ายเทมวลมีค่าสูง ไม่ต้องใช้ลดแรงดึงผิวระบบ ไม่ซับซ้อน ใช้พลังงานต่ำและลดปัญหาเกี่ยวกับเสถียรภาพของเยื่อแผ่นเหลวลง แต่กระนั้นกระบวนการก็มีข้อจำกัดคือ ต้องใช้สารละลายอินทรีย์เป็นปริมาณมาก วัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ต้องมีขั้วต่ำ วัฏภาคที่กระจายตัวต้องเป็นวัฏภาคของสารละลายน้ำเท่านั้น (**Gu 1992**)

1.3.2 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับ (Supported Liquid Membrane)

กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวประเภทนี้ จะใช้ตัวรองรับที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนเป็นตัวรองรับ โดยเยื่อแผ่นเหลวจะถูกตรึงไว้ในรูพรุนด้วยแรงคาпилลารี ดังรูปที่ 1.7 (**capillary force**) (**Strathmann et al., 2006**) ซึ่งตัวรองรับนั้นมีหลายแบบ ได้แก่ แบบแผ่นแบน (**flat sheet**) แบบแผ่นม้วน (**spiral Wound**) และแบบเส้นใยกลวง (**hollow fiber**) ข้อได้เปรียบของเยื่อแผ่นเหลวพองด้วยตัวรองรับ คือ กระบวนการเตรียมไม่ยุ่งยากและสารสกัดที่ใช้มีปริมาณน้อย แต่ก็มีข้อเสียอยู่บ้าง คือ อัตราการถ่ายเทมวลต่ำและมีการเสื่อมสภาพของเยื่อแผ่นเหลว (**O' Hara et al., 1989**)



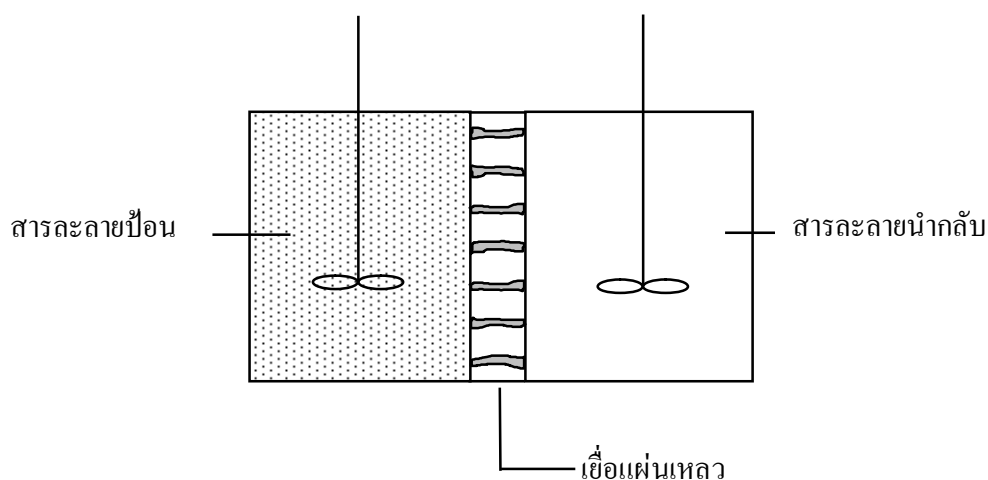
รูปที่ 1.5 แสดงลักษณะของรูพรุนที่ใช้ในการตรึงเยื่อแผ่นเหลว (Strathmann et al., 2006)



รูปที่ 1.6 แสดงการตรึงเยื่อแผ่นเหลวด้วยแรงคาปิลลารี (Strathmann et al., 2006)

1.321 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน (Flat - Sheet Supported Liquid Membrane)

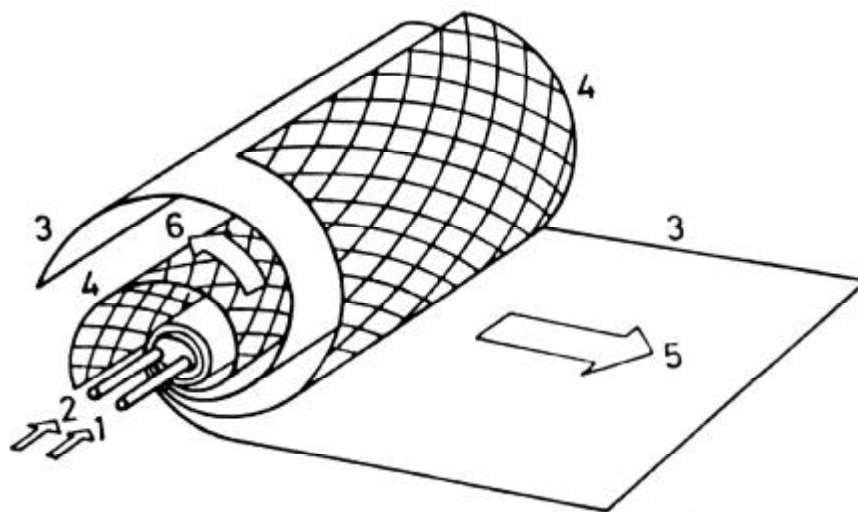
เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบนมีรูปแบบดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.7 เยื่อแผ่นเหลวแบบนี้เหมาะสมในการนำมาศึกษากลไกการถ่ายเทมวล เนื่องจากมีรูปแบบของตัวรองรับที่เหมาะสม แต่อย่างไรก็ตามเยื่อแผ่นเหลวแบบนี้มีอัตราการถ่ายเทมวลต่ำ เนื่องจากมีพื้นที่ในการถ่ายเทมวลน้อย



รูปที่ 1.7 ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน (Komasawa et al, 1983)

1.322 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยแผ่นม้วน (Spiral-type Supported Liquid Membrane)

เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยแผ่นม้วนแสดงไว้ดังรูปที่ 1.8 ตัวรองรับแบบแผ่นม้วนผลิตขึ้นโดยใช้ฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนชนิดไม่ชอบน้ำ และแผ่นตาข่าย (mesh spacer) พอลิเอสเทอร์ม้วนรอบท่อ นำสารละลายป้อนและสารละลายผลิตภัณฑ์ ผิวด้านนอกและปลายทั้งสองด้านของโมดูลจะถูกฉีกไว้ด้วยตัวประสานอีพอกซี (epoxy) ส่วนสารละลายป้อนที่ผ่านการสกัดแล้ว (raffinate) และสารละลายนำกลับที่ได้ (strip) จะไหลออกทางท่อที่สอดไว้ด้านนอกสุดของโมดูล จุดเด่นของกระบวนการนี้คือ โมดูลที่ใช้มีพื้นที่การถ่ายเทมวลต่อปริมาตรสูง และรูปแบบการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับไม่ซับซ้อน



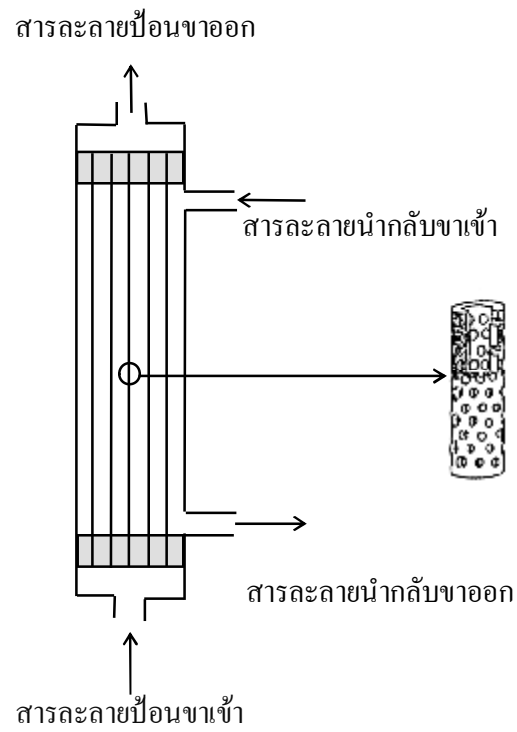
รูปที่ 1.8 ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยตัวรองรับแบบแผ่นม้วน (Teramoto et al., 1987)

หมายเลขที่ 1 ทางเข้าของสารละลายป้อน หมายเลขที่ 2 ทางเข้าของสารละลายนำกลับ
 หมายเลขที่ 3 เยื่อแผ่นเหลว หมายเลขที่ 4 แผ่นกั้น
 หมายเลขที่ 5 สารละลายป้อน หมายเลขที่ 6 สารละลายนำกลับ

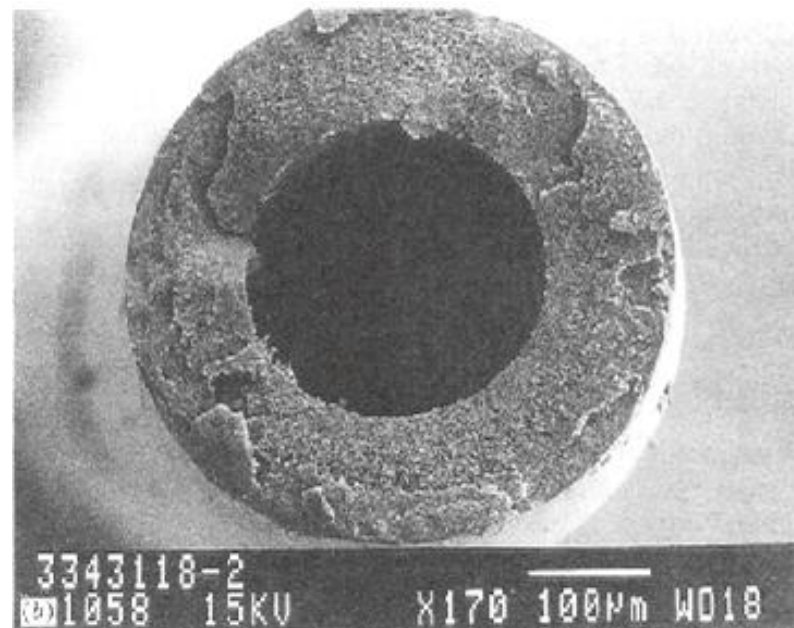
1.3.23 เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

(Hollow Fiber Supported Liquid Membrane, HFSLM)

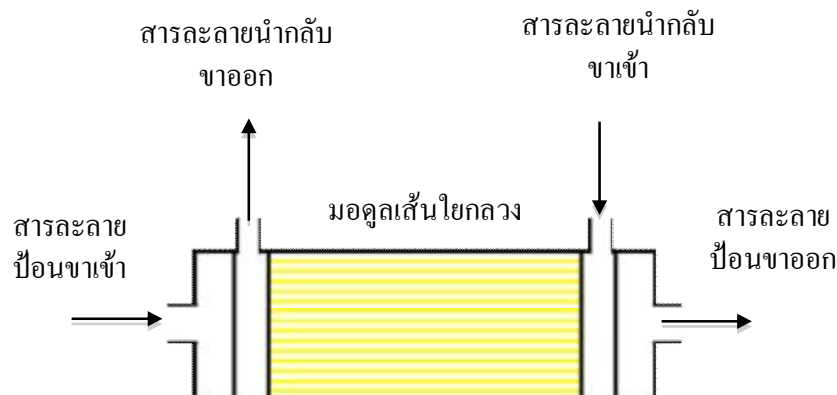
ตัวรองรับแบบเส้นใยกลวงจะใช้วิธีนำเส้นใยกลวงจำนวนมากมาเรียงในแนวขนานกันแล้วบรรจุลงในโมดูลรูปทรงกระบอก จากนั้นจึงปิดปลายทั้งสองด้านของโมดูลด้วยเรซิน (resin) ดังรูปที่ 1.9 และรูปที่ 1.10 เป็นภาพตัดขวางของเส้นใยกลวง โดยในการสกัดสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับจะไหลภายในเส้นใยกลวงที่เรียกว่าฝั่งท่อ (tube side) และฝั่งเปลือก (shell side) ซึ่งแล้วแต่ว่าผู้ใช้งานจะเลือกใช้และเยื่อแผ่นเหลวจะฝังอยู่ภายในเส้นใยกลวง โดยจะอยู่ระหว่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับฝั่งท่อและฝั่งเปลือก การไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับนั้นสามารถทำได้ 2 แบบ คือ แบบไหลแบบทางเดียวกันและแบบสวนทางกันดังรูปที่ 1.11 แสดงถึงการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับภายในโมดูลซึ่งเป็นลักษณะการไหลแบบสวนทางกัน



รูปที่ 1.9 เชื้อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง (Izatt, 1988)



รูปที่ 1.10 ภาพตัดขวางของเส้นใยกลวง (Strathmann et al., 2006)



รูปที่ 1.11 แสดงลักษณะการไหลแบบสวนทางกันผ่านมอดูลเส้นใยกลาง (Izatt, 1988)

เมื่อผ่านเหลวที่พุงด้วยตัวรองรับ ที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้นพบว่า รูปแบบของตัวรองรับชนิดเส้นใยกลางเป็นรูปแบบที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานมากกว่ารูปแบบอื่นๆ (Ramakul et al, 2003) ดังนี้

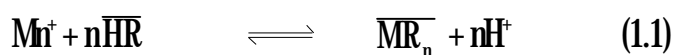
- มีสัมประสิทธิ์การแยกสูง
- มีอัตราการถ่ายเทมวลสูงเมื่อเทียบกับขนาดของระบบ
- มีการคัดเลือกสูง
- สามารถเพิ่มความเข้มข้นและความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์
- สามารถที่จะใช้แยกสารที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ได้
- อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีค่าสูง
- สามารถใช้กับระบบที่มีของแข็งแขวนลอยได้
- มูลค่าการลงทุนและการดำเนินการต่ำ
- สามารถดัดแปลงได้
- สามารถที่จะขยายขนาดได้ง่าย

1.4 ชนิดของสารสกัด

สารสกัดที่ใช้ในกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของสารสกัด (Tavlarides et al., 1987) ซึ่งแบ่งเป็นสารสกัดชนิดกรด (acidic extractant) สารสกัดชนิดด่าง (basic extractant) สารสกัดชนิดซอลเวท (solvating extractant)

1.4.1 สารสกัดชนิดกรด (Acidic Extractant)

สารสกัดกลุ่มนี้สามารถแบ่งย่อยเป็น 2 ประเภทได้แก่สารสกัดประเภทกรดและสารสกัดประเภทคีเลต (chelate extractant) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันในส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยาของสารสกัดประเภทแรกจะประกอบด้วย $-COOH$, $=P(O)OH$ และ $-SO_3H$ สำหรับสารสกัดประเภทหลังจะทำปฏิกิริยาคีเลชัน (chelation) กับไอออนโลหะชนิดที่มีประจุบวกเมื่อสารสกัดทั้งสองประเภททำปฏิกิริยากับไอออนโลหะเสร็จแล้วจะได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลางและสามารถละลายได้ดีในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว ดังสมการที่ (1.1)



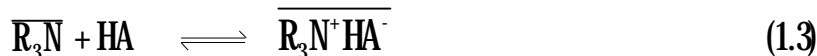
เครื่องหมายขีดด้านบนหมายถึงสารนั้นอยู่ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ สมการนี้แสดงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุบวกระหว่างไอออนไฮโดรเจนกับไอออนโลหะ ความสามารถในการสกัดไอออนโลหะขึ้นกับค่าความเป็นกรด-เบสของวัฏภาคสารละลายอินทรีย์และธรรมชาติของไอออนโลหะนั้นๆ ความสามารถในการสกัดสูง เมื่อวัฏภาคสารละลายอินทรีย์เป็นกรดและไอออนโลหะมีประจุบวก (Tavlarides et al., 1987)

1.4.2 สารสกัดชนิดเบส (Basic Extractant)

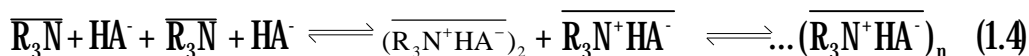
สารสกัดชนิดนี้จะง่ายต่อการเกิดเป็นสารประกอบของเกลือเมื่อสัมผัสกับสารละลายที่มีสภาพเป็นกรด โดยสารสกัดชนิดเบสที่พบว่ามีประโยชน์อย่างมากในการสกัดไอออนโลหะเชิงพาณิชย์ ได้แก่ สารสกัดกลุ่มเอมีน (amine) และแอมโมเนียมเฮไลด์ (ammonium halides) ซึ่งประสิทธิภาพของการสกัดไอออนโลหะชนิดที่มีประจุลบด้วยสารสกัดเอมีนจะขึ้นอยู่กับความความสามารถในการรวมตัวของไอออนโลหะที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายป้อน สำหรับสมการของการสกัดแสดงได้ดังสมการที่ (1.2)



เพื่อให้การแลกเปลี่ยนประจุบวกกับไอออนโลหะเกิดขึ้นเอมีนต้องเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเกลือเอมีนที่เหมาะสม ดังสมการที่ 1.3



จากสมการที่ (1.3) เอมีนจะรวมตัวกับกรดเป็นเกลือของเอมีนซึ่งมีขั้ว ($\overline{\text{R}_3\text{N}^+\text{HA}^-}$) ในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์เมื่อตัวทำละลายอินทรีย์นี้สัมผัสกับสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วยไอออนโลหะ MY^{n+} จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุดังสมการที่ (1.2) ปัจจัยสำคัญประการหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการสกัดไอออนโลหะโดยการใช้สารสกัดเอมีนคือการรวมตัวของเอมีนที่อยู่ในวัฏภาคสารละลายอินทรีย์ ซึ่งการรวมตัวนี้ขึ้นกับสมบัติของตัวทำละลายและธรรมชาติของแอมโมเนียที่มีประจุบวกและประจุลบ (**ammonium cation** และ **ammonium anion**) การรวมตัวของเกลือเอมีนทำให้เกิดวัฏภาคที่สามขึ้นดังสมการที่ (1.4) ส่งผลทำให้วัฏภาคสารละลายอินทรีย์แยกตัวออกเป็นสองส่วนซึ่งเป็นปัญหาสำคัญของการนำสารสกัดชนิดนี้มาใช้ แต่สามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารปรับปรุงสภาพ (**modifier**) เช่น **long-chain aliphatic alcohol** (Tavlarides et al., 1987)

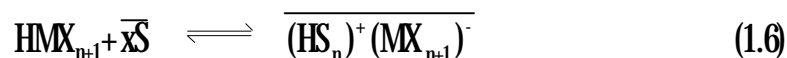


1.4.3 สารสกัดชนิดขอลเวท (Solvating Extractant)

สารสกัดชนิดนี้จะออกฤทธิ์เป็นกลาง โดยมีเฉพาะคอนเนอร์กรู๊ปที่ไม่มีกลุ่มของไอออนประจุบวกหรือไอออนประจุลบเป็นส่วนประกอบ จึงไม่สามารถแตกโปรตอนได้ ดังนั้นการเข้าทำปฏิกิริยาของสารสกัดกับไอออนโลหะจะได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลาง ซึ่งความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารสกัดชนิดนี้จะขึ้นอยู่กับความสามารถของไอออนโลหะในการเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์ การสกัดจะเป็นการรวมตัวกันของอะตอมโลหะที่อยู่ตรงกลางของสารประกอบเชิงซ้อนหรือรวมตัวกับโปรตอนในกรณีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของกรดดังสมการที่ (1.5)



เมื่อ S เป็นสารสกัดชนิดซอลเวท ความสามารถในการละลายของสารอนินทรีย์ซึ่งอยู่ในในวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้นได้โดยการทำปฏิกิริยารวมกันกับสารสกัดชนิดซอลเวทแสดงดังสมการที่ (1.6)



1.5 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับแพลเลเดียม

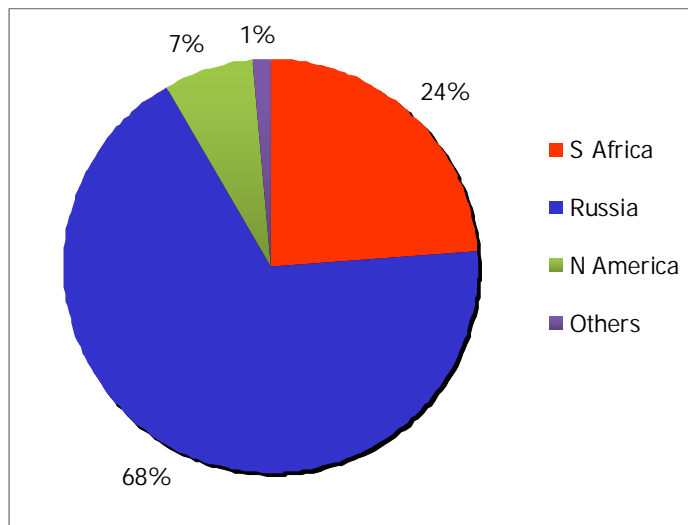
แพลเลเดียมเป็นธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 46 และสัญลักษณ์คือ Pd เป็นโลหะทรานซิชัน (หายาก) ซึ่งเป็นโลหะตระกูลมีค่า (nobel metals) อยู่ในกลุ่มเดียวกับแพลทินัม (Reddy et al., 2010) สีขาวเงินมีสมบัติทางเคมีคล้ายกับแพลทินัม สามารถสกัดได้จากแร่ทองแดงและนิกเกิล จากความพยายามในการสกัดและทำให้ได้มาซึ่งโลหะแพลทินัมบริสุทธิ์ Wollaston (ชาวอังกฤษ) ได้ค้นพบธาตุแพลเลเดียมในปี ค.ศ. 1803 จากการศึกษาศารละลายที่เหลือ หลังแพลทินัมส่วนใหญ่ถูกสกัดออกไปหมดแล้ว โดยทำการสกัดแพลเลเดียมในรูปของตะกอนสีเหลือง โดยการเติมเมอร์คิวรัสไซยาไนด์ (HgCN) กับสารละลายที่เหลือนี้และนำตะกอนสีเหลืองนี้ไปล้างและเผาจะทำให้ได้โลหะในรูปของโลหะสีขาวโดย Wollaston ตั้งชื่อธาตุที่ค้นพบว่า palladium จาก Pallas ดาวเคราะห์ใหม่ซึ่งเพิ่งค้นพบในสมัยนั้น

ตารางที่ 1.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแพลเลเดียม (Livingstone, 1973)

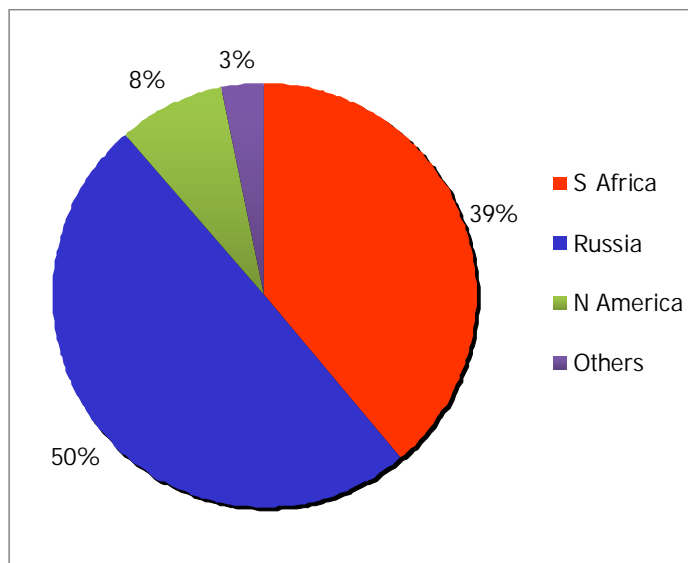
สมบัติทางกายภาพ	ค่าที่วัดได้
เลขอะตอม	46
น้ำหนักอะตอม	106.42 g/mol
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	2, 8, 18, 18
สถานะ	ของแข็ง
ความหนาแน่น ที่ 20°C	12.023 g/cm ³
ความหนาแน่น ที่จุดหลอมเหลว	10.38 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	1828.05 K หรือ 1554.9 °C
จุดเดือด	3236 K หรือ 2963 °C
ความร้อนจำเพาะ	25.98 KJ/mol
ความร้อนของการหลอมเหลว	16.74 KJ/mol
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	362 KJ/mol

1.5.1 แหล่งที่มาของแพลเลเดียม

การผลิตแพลเลเดียมในโลกมากกว่า 80% มีแหล่งที่มาจากสองประเทศ คือ รัสเซียและแอฟริกาใต้ นอกจากนี้ยังมีแหล่งผลิตในอเมริกาเหนือ และแถบประเทศอื่นๆ อีกแต่เป็นเพียงส่วนน้อยเท่านั้น (<http://www.empirestateventures.com/palladium-production.shtml>) ซึ่งสามารถแสดงสัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่ผลิตในแถบประเทศต่างๆ ในปี ค.ศ. 2000 และ 2008 ได้ในรูปที่ 1.12 โดยจะเห็นว่าในปี 2000 มีการผลิตส่วนใหญ่ที่ประเทศรัสเซีย ประมาณ 70% ของการผลิตทั้งหมด แต่ในช่วงปี 2008 การผลิตในประเทศรัสเซียลดลงเหลือประมาณ 50% ของการผลิตทั้งหมด โดยประเทศแอฟริกา ประเทศอเมริกาเหนือและประเทศอื่นๆ มีการผลิตที่สูงขึ้น



(1) ค.ศ.2000



(2) ค.ศ.2008

รูปที่ 1.12 แสดงสัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่ผลิตในประเทศต่างๆ ในปี ค.ศ.2000 และ ค.ศ.2008 ตามลำดับ

1.5.2 ราคาแพลเลเดียม

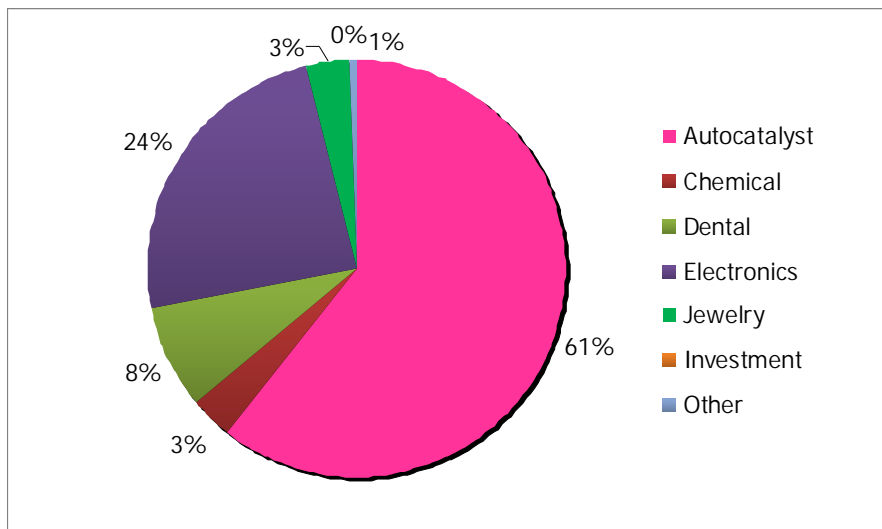
การลงทุนในอุตสาหกรรมเหมืองแร่แพลเลเดียม สามารถทำได้โดยซื้อหุ้นในบริษัทเหมืองแร่แพลเลเดียม โดยการลงทุนแบบนี้ไม่ใช่การลงทุนโดยตรงแต่การเพิ่มขึ้นของราคาไม่ได้หมายความว่าความต้องการใช้แพลเลเดียมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของราคาแพลเลเดียมเกิดจากการซื้อมาและขายไปเพื่อเก็งกำไร โดยจะเห็นได้จากกราฟตั้งแต่ปี ค.ศ. 2008-2010 แต่พบว่าหลังจากปี ค.ศ. 2010 มีความต้องการใช้แพลเลเดียมมากขึ้นรวมถึงสถานะของเงินดอลลาร์ที่อ่อนค่าลงทำให้ราคาของแพลเลเดียมต่อออนซ์มีแนวโน้มที่สูงขึ้นตามไปด้วย (<http://palladiumprice.org/palladium-price-history.html>)

รูปที่ 1.13 แสดงราคาแพลเลเดียม 5 ปีย้อนหลัง (ค.ศ. 2006- 2011)

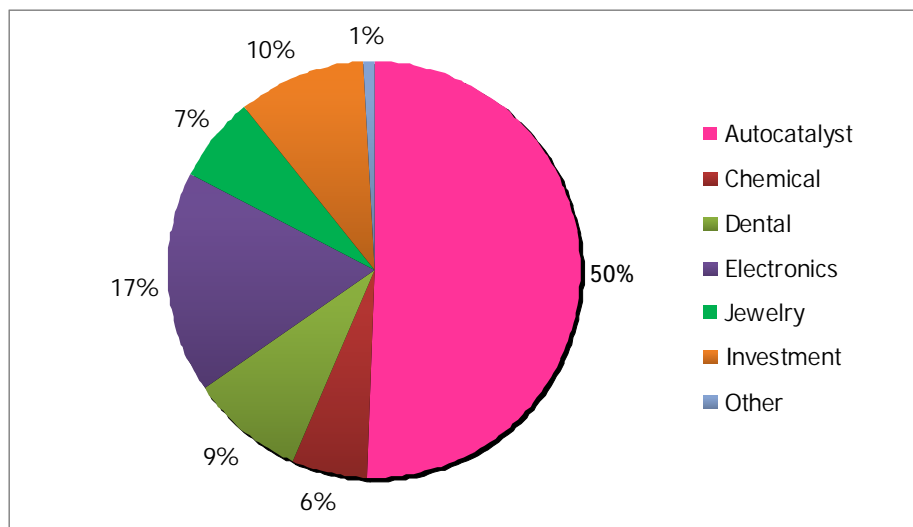
1.5.3 การประยุกต์ใช้งาน (Patthaveekongka et al., 2003)

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมยานยนต์ เพื่อกำจัดสารเคมีที่เกิดจากการเผาไหม้ภายในของเครื่องยนต์
2. ใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเครื่องไฟฟ้าและโทรคมนาคม โดยใช้ในรูปของโลหะเจือกับทองแดงและเงิน ใช้ทำ **contact** ใน **electrical relays** หรือ **automatic switch gear**
3. ใช้ประโยชน์ในรูปของโลหะเจือ (**based alloys**) เพื่อใช้ในการอุดฟัน
4. แพลเลเดียมในรูปของโลหะเจือกับยูทิลเนียม (**Ru**) หรือโรเดียม (**Rh**) ใช้ทำเครื่องประดับในกรณีเกิดโลหะเจือกับทองคำได้ทองขาว (**white gold**) เหมาะสำหรับการทำเครื่องประดับ
5. ใช้ในการทำเหรียญกษาปณ์
6. ใช้ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน โดยใช้เป็นตัวเร่ง (**catalyst**) สำหรับกระบวนการ **cracking** และ **refoming** เศษส่วนของน้ำมันที่กลั่นได้เพื่อเพิ่มเลขออกเทนของน้ำมัน และทำให้ได้เศษส่วนที่เป็น อะโรเมติกเพิ่มขึ้นด้วย
7. ใช้ในอุตสาหกรรมการเตรียมเคมีภัณฑ์และเภสัชภัณฑ์ โดยใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจน (**hydrogenation**) และปฏิกิริยาการดึงเอาไฮโดรเจนออก (**dehydrogenation**)

โดยสามารถสรุปการประยุกต์ใช้งานออกมาดังรูปที่ 1.14 จะเห็นปริมาณแพลเลเดียมที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยในช่วงปี ค.ศ.2000 ประมาณ 60% นำไปใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์ รองลงมาคือใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อมาในช่วงปี ค.ศ.2008 ความต้องการใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์ และ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ยังมีปริมาณการใช้มากเป็นสองอันดับแรก แต่ที่น่าสังเกต คือมีการนำแพลเลเดียมมาใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่าของปี ค.ศ.2000 แสดงให้เห็นถึงความสนใจพัฒนาอุตสาหกรรมเครื่องประดับและอัญมณี โดยมีแพลเลเดียมเป็นองค์ประกอบ



(1) ค.ศ.2000



(2) ค.ศ.2008

รูปที่ 1.14 เปรียบเทียบการนำแพลตฟอร์มเดิมไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆในปี ค.ศ. 2000 และ 2008

1.6 งานวิจัยที่ผ่านมา

จากงานวิจัยต่างๆ ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1995- ค.ศ. 2011 พบว่าโลหะแพลเลเดียมสามารถแยกออกจากโลหะผสมอื่นๆ ได้หลายกรรมวิธีด้วยกัน โดยแสดงรายละเอียดตัวอย่างงานวิจัยดังนี้

1.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดแพลเลเดียม

Rane et al. (2006) ศึกษาการสกัดและนำกลับของไอออนแพลเลเดียมผ่านระบบการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ **LIX 84-I** เป็นสารสกัด ละลายในตัวทำละลายโดเดเคน (**dodecane**) โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น **6** โมลต่อลิตร เป็นสารละลายนำกลับ พบว่าสามารถนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้สูงถึง **97%** และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ช่วยคาดการณ์ความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการสกัด อย่างเช่นค่า ΔG ติดลบคือ เกิดปฏิกิริยาการสกัดในทิศทางไปข้างหน้า

Swain et al. (2010) ศึกษาการสกัดแพลเลเดียมจากคลอไรด์มีเดียผ่านระบบการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ **alamine 300** เป็นสารสกัด ละลายใน เควโรซีน และพบว่าแพลเลเดียมสามารถนำกลับได้ถึง **100%** เมื่อใช้ โซเดียม ไทโอซัลเฟต (**sodium thiosulfate**) เป็นสารละลายนำกลับ

1.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดแพลเลเดียมโดยใช้เยื่อแผ่นเหลว

Rovira และ Sastre (1998) ศึกษาการแพร่ซึมของไอออนแพลเลเดียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน (**flat sheet supported liquid membrane, FSSLM**) และสารสกัดที่ใช้คือ **thiophosphoric acid (DEHTPA)** ละลายใน เควโรซีน โดยพบว่าสารละลายนำกลับที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการนำกลับแพลเลเดียมคือ ไทโอยูเรีย (**thiourea**) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

Asma et al. (2007) ศึกษาการถ่ายเทมวลของไอออนแพลเลเดียม จากคลอไรด์มีเดีย ผ่าน **FSSLM** โดยใช้สารสกัด **thiacalix 4 arene** ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ **2-nitrophenyl octyl ether (NPOE)** และสารละลายนำกลับที่ใช้คือ โซเดียม ไทโอไซยาเนต (**sodium thiocyanate**) โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาชนิดของพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวรองรับ (**supporter**) 3 ชนิด คือ **polypropylene (PP)** **polytetrafluoroethylene (PTFE)** และ **polyvinylidene difluoride (PVDF)** โดยพบว่าพอลิเมอร์ชนิด **PP** เป็นชนิดของตัวรองรับที่ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัด และฟลักซ์ของแพลเลเดียมสูงสุด

Claudia et al. (2002) ได้ศึกษาการสกัดแพลเลเดียม แพลทินัม และโรเดียมจากสารละลายที่ใช้ล้างกระบอกสูบท่อไอเสียรถยนต์ โดยใช้ระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง (**hollow fiber supported liquid membrane, HFSLM**) 2 มอดูลต่อกันในการสกัด โดยสารละลายป้อนมีรูปแบบการไหลแบบไหลวนกลับ (**re-circulated**) ผ่านมอดูลแรกซึ่งมี **Cyanex 471** เป็นสารสกัด และมอดูลที่สองมี **Aliquat 336** เป็นสารสกัดบรรจุอยู่ภายใน โดยแพลเลเดียมจะถูกนำกลับในสารละลายนำกลับของมอดูลที่หนึ่งในขณะที่แพลทินัมถูกนำกลับในสารละลายนำกลับของมอดูลที่สอง และโรเดียมจะเหลืออยู่ในสารละลายป้อน จากการทดลองพบว่า ที่ความเข้มข้นของไทโอไซยาเนต (**thiocyanate**) ในสารละลายป้อนต่ำๆ การแพร่ซึมผ่านของแพลทินัมจะเกิดขึ้นได้ดี กระบวนการแยกนี้ได้นำไปใช้ในกระบวนการนำกลับโลหะแพลทินัมจากกระบวนการล้างกระบอกสูบท่อไอเสียรถยนต์

Claudia et al. (2003) ได้ทำการศึกษาการสกัดแยกไอออนแพลเลเดียม จากการใช้แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องฟอกไอเสียของรถยนต์ ผ่านระบบ **HFSLM** ระบบนี้เป็นเทคนิคที่นำมาใช้การสกัดแยกแพลเลเดียมออกจากสารละลายป้อน ที่มีคลอไรด์ และไซยาไนด์ (**SCN**) เป็นองค์ประกอบ โดยสารสกัดที่ใช้คือ **Cyanex 471** ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อความคงตัวของเยื่อแผ่นเหลว โดยมีการเลือกใช้ตัวทำละลายอินทรีย์หลายกลุ่มด้วยกัน โดยพบว่า **aliphatic diluent decaline** ให้ผลความคงตัวของเยื่อแผ่นเหลวดีที่สุด นอกจากนี้อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ทางเคมี เช่น ความเข้มข้นของ **Cyanex 471** และไซยาไนด์ ต่ออัตราการซึมผ่านของแพลเลเดียม ได้ถูกนำมาศึกษาร่วมกับเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยตัวรองรับแบบแผ่นแบน (**flat sheet**) และนำมาประยุกต์ใช้กับการนำกลับไอออนแพลเลเดียมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องฟอกอากาศท่อไอเสียรถยนต์ผ่านระบบ **HFSLM**

Patthaveekongka et al. (2003) ศึกษาการนำกลับไอออนแพลเลเดียมจากกรดกัดทองใช้แล้ว ผ่าน **HFSLM** โดยใช้สารสกัดสองชนิดได้แก่ สารสกัดไทโอไรดาซีน (**Thionidazine.HCl**) และสารสกัดกรดโอเลอิก (**Oleic acid**) ละลายในตัวทำละลายคลอโรฟอร์มเคลือบฝงภายในรูพรุนจุลภาคของเส้นใยกลวง โพลีเอทิลีน ไนไตรด์ที่ใช้เป็นสารละลายนำกลับ โดยพบว่าสารสกัดสองชนิดนี้ทำปฏิกิริยาการสกัดแบบเสริมฤทธิ์ (**synergistic extraction**) และสามารถนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้ **29.10%** ที่ความเข้มข้นของสารสกัดไทโอไรดาซีน และกรดโอเลอิกเท่ากับ **0.0005** และ **0.05** โมลต่อลิตรตามลำดับ ในการผ่าน โมดูลเส้นใยกลวง **1** รอบ นอกจากนี้พบว่าเมื่อดำเนินการผ่านโมดูล **3** รอบ สามารถนำกลับแพลเลเดียมได้สูงถึง **65.63%** ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

Abdusalam et al. (2004) ศึกษากลไกการถ่ายเทมวลของแพลเลเดียมจากคลอไรด์มีเดียผ่านระบบ HFSLM โดยใช้ **nonylthiourea (NTH)** เป็นสารสกัด ละลายในตัวทำละลาย เฮกเซน รวมกับ 4% เฮกซานอล สารละลายนำกลับเป็นสารผสมระหว่าง **NaSCN** และ **NaCl** ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้สร้างแบบจำลองอธิบายกลไกการถ่ายเทมวลของแพลเลเดียม รวมถึงสามารถคำนวณค่าความต้านทานการแพร่ซึมผ่านด้านวิทยาศาสตร์ละลายป้อนและ เยื่อแผ่นเหลวผ่านแบบจำลอง โดยพบว่า การแพร่ซึมของแพลเลเดียมผ่านวิทยาศาสตร์เยื่อแผ่นเหลวเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา (**rate controlling step**)

Patthaveekongka et al. (2006) ในงานวิจัยนี้ได้ค้นพบวิธีการใหม่สำหรับทำนายผลการสกัดของกระบวนการ HFSLM โดยใช้วิธีการสร้างกราฟอย่างง่าย ตามทฤษฎีของ **Henry's Law** สามารถทำนายผลการสกัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งในระบบหอสกัดเดี่ยวและระบบสองหอสกัด โดยทำการพิสูจน์ผล ของวิธีการที่ได้ค้นพบเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองของกระบวนการสกัดแยกไอออนโลหะ 4 ชนิด ผ่านระบบ HFSLM พบว่าผลจากการคำนวณทางทฤษฎีสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการทดลองของไอออนโลหะ แลนทานัม (**La**) ซีเรียม (**Ce**) นีโอดีเมียม (**Nd**) และแพลเลเดียม ที่ความเข้มข้น **100 ppm**

ตารางที่ 1.2 สรุปงานวิจัยที่ผ่านมตั้งแต่ปี ค.ศ. 1995- ค.ศ. 2011

ผู้แต่ง	วิธีการสกัด	สารละลายป้อน	สารสกัด	ตัวทำละลาย
Rane et al. (2006)	SE	Pd(II), Pt(IV)	LIX 84-I	Dodecane
Swain et al. (2010)	SE	Pd(II), Pt(IV)	Alamine 300	Kerosene
Rovira et al. (1998)	FSSLM	Pd(II), Pt(IV), Rh(III)	DEHTPA	Kerosene
Asma et al. (2007)	FSSLM	Au(III), Pd(II)	Thiacalix 4 arene	NPOE
Claudia et al. (2002)	HSSLM	Pd(II), Pt(IV), Rh(III)	Aliquat 336 Cyanex 471	Decaline
Claudia et al. (2003)	HSSLM	Pd(II), Pt(IV), Rh(III)	Cyanex 471	Decaline
Patthaveekongka et al. (2003)	HFSLM	Au(III), Cu(II) Pd(II), Pt(IV)	TRHCl-OA	Chloroform
Abdusalam et al. (2004)	HFSLM	Pd(II)	NTH	Hexane Hexanol
Patthaveekongka et al. (2006)	HFSLM	Ce(IV)	TOA	Kerosene
		Nd(III)	D2EHPA	Kerosene
		La(III)	D2EHPA	Kerosene
		Pd(II)	TRHCl-OA	Chloroform
งานวิจัยนี้	HFSLM	Pd(II), Sn(IV)	LIX 84-I	Kerosene

1.7 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาการนำกลับไอออนแพลเลเดียมผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

1.8 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงดังนี้
 - 1.1 ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน
 - 1.2 ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์
 - 1.3 ความเข้มข้นของสารสกัด **LIX 84I** ในช่วงความเข้มข้นระหว่าง **0.01 - 0.06** โมลต่อลิตรในตัวทำละลายเคโรซีน
 - 1.4 ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกหรือสารละลายนำกลับในช่วงความเข้มข้นระหว่าง **2- 7** โมลต่อลิตร
 - 1.5 อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับในช่วง **50- 300** มิลลิลิตรต่อนาที
 - 1.6 อุณหภูมิของระบบที่ใช้ในการศึกษาอยู่ในช่วงระหว่าง **20- 40°C**
2. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแพลเลเดียม ระบบหอสกัดเดียวเพื่อนำไปใช้พัฒนาในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

1.9 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาและรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง และการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยวิธีการอื่นๆ รวมไปถึงข้อดีข้อเสียของแต่ละวิธี
2. ศึกษาวิธีการทดลอง เตรียมสารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทดลอง
3. ทดลองสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง สารสกัดที่ใช้ คือ **LIX 84I** ละลายในตัวทำละลายเคโรซีน

4. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีอิทธิพลต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง
 - 41 หาค่าความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ในตัวทำละลายเคโรซีน ที่เหมาะสมต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียม
 - 42 ความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน และชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียม
 - 43 หาค่าความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียม
 - 44 หาอัตราการผลิตของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่เหมาะสมต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียม
 - 45 หาอุณหภูมิที่เหมาะสมของระบบต่อการสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียม
 - 46 การตรวจวัดความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมโดยใช้เครื่อง **Inductively Coupled Sequential Plasma Spectrometer - 7000 (ICPS-7000)**
5. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

1.10 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ทราบวิธีการและกลไกการสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง
2. ทราบปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมต่อการสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง
3. สามารถพัฒนาวิธีการนำกลับไอออนแพลเลเดียมผ่านระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงไปสู่ภาคอุตสาหกรรมได้ โดยนำไปเป็นพื้นฐานความรู้สำหรับการสกัดแยกไอออนโลหะอื่นๆที่มีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับแพลเลเดียม

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 กลไกการถ่ายโอนมวล

การถ่ายโอนมวลในกระบวนการสกัดด้วยเยื่อแผ่นเหลวในงานวิจัยนี้เป็นการถ่ายโอนมวลแบบควบคู่คือกระบวนการถ่ายโอนมวลของไอออนสองชนิดพร้อมกันผ่านเยื่อแผ่นเหลว เพื่อถ่ายโอนองค์ประกอบที่ต้องการแยกจากด้านสารละลายป้อนไปยังด้านสารละลายนำกลับ ซึ่งแรงขับของการถ่ายโอนมวลคือผลต่างความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ดังนั้นจึงสามารถแยกองค์ประกอบที่ต้องการได้เรื่อยๆ แม้ว่าความเข้มข้นของไอออนโลหะทางด้านของสารละลายนำกลับจะสูงกว่าด้านสารละลายป้อน โดยการถ่ายโอนมวลแบบควบคู่แบ่งออกเป็น 2 แบบขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนไฮโดรเนียม (H^+) ในสารละลายป้อนและสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะในเยื่อแผ่นเหลว

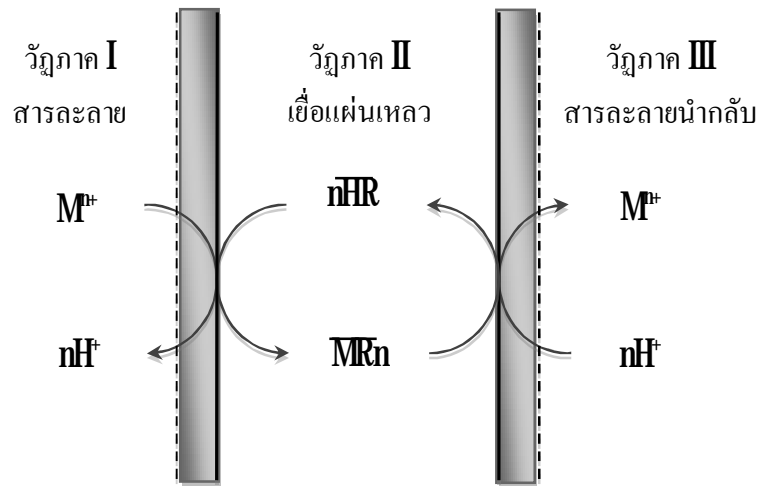
2.1.1 การถ่ายโอนมวลแบบสวนทาง (Counter-Transport)

การถ่ายโอนมวลแบบสวนทางเป็นการเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวแบบสวนทางของสารประกอบเชิงซ้อน (\overline{MR}_n) ที่เกิดขึ้นในเยื่อแผ่นเหลวจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะ (M^+) ในสารละลายป้อนและสารสกัดกรด (\overline{HR}) ในเยื่อแผ่นเหลวดังสมการที่ (21) กับไอออนไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายป้อน



การแพร่ผ่านของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นไปยังอีกด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวเกิดจากผลต่างของความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ที่ผิวสัมผัสนี้สารประกอบเชิงซ้อน (\overline{MR}_n) จะทำปฏิกิริยาย้อนกลับกับไอออนไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายนำกลับเกิดเป็นไอออนโลหะออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับและได้สารสกัด ($n\overline{HR}$) กลับมาอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวอีกครั้ง และแพร่กลับไปยังด้านสารละลายป้อนอีก เพื่อที่จะไปทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อน วนเวียนเช่นนี้เรื่อยไป ดัง

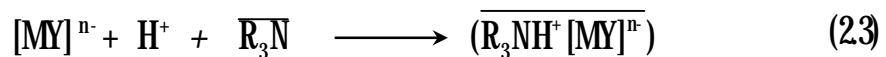
สมการที่ (22) และ ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบสวนทาง แสดงดังรูปที่ 21



รูปที่ 21 ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบสวนทาง

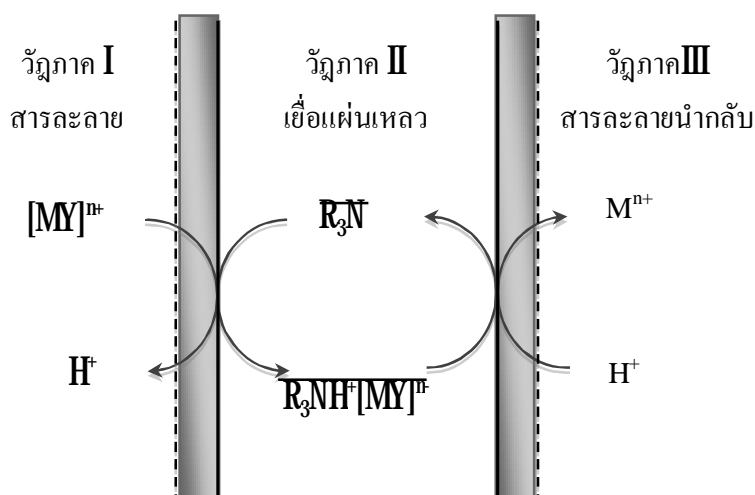
21.2 การถ่ายโอนมวลแบบไปทางเดียวกัน (Co-Transport)

การถ่ายโอนมวลแบบไปทางเดียวกันเป็นการเคลื่อนที่ผ่านเยื่อแผ่นเหลวของไอออนโลหะประจุลบ $[\text{MY}]^{n-}$ และไอออนไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายป้อน ไอออนโลหะประจุลบและไอออนไฮโดรเนียมจะทำปฏิกิริยากับสารสกัดชนิดที่เป็นเบส (R_3N) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $(\text{R}_3\text{NH}^+ [\text{MY}]^{n-})$ ในเยื่อแผ่นเหลว ดังสมการที่ (23)



การแพร่ผ่านของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นไปยังอีกด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวเกิดจากผลต่างของความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ ที่ผิวสัมผัสนี้สารประกอบเชิงซ้อนจะทำปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดเป็นไอออนโลหะออกมาอยู่ในสารละลายนำกลับและได้สารสกัด (R_3N) กลับมาอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวอีกครั้ง และแพร่

กลับไปยังด้านสารละลายป้อนอีกเพื่อที่จะไปทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อน วนเวียนเช่นนี้เรื่อยไป ดังสมการที่ (24) และทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบไปทางเดียวกันแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ทิศทางการถ่ายเทมวลของไอออนโลหะและไอออนไฮโดรเนียมแบบไปทางเดียวกัน

ขั้นตอนการถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่นเหลวแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน (Ramakul et al., 2006)

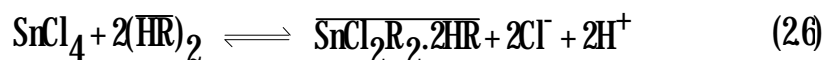
1. การแพร่ของไอออนโลหะจากสารละลายป้อนไปยังผิวของเยื่อแผ่นเหลว
2. การเกิดปฏิกิริยาของไอออนโลหะกับสารสกัดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ผิวสัมผัสของสารละลาย ป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว
3. การแพร่ของสารประกอบเชิงซ้อนจากผิวสัมผัสของสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลวไปยังผิวสัมผัส ของเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับ
4. การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของสารประกอบเชิงซ้อนกลายเป็นไอออนโลหะและสารสกัดที่ผิวสัมผัสของเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับ
5. การแพร่ของไอออนโลหะจากผิวของเยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับ ส่วนสารสกัดจะแพร่กลับไปยังด้านสารละลายป้อนเพื่อไปทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะอีก

2.2 ทฤษฎีการคำนวณแบบจำลองการถ่ายเทมวล

2.2.1 การหาค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium Constant, K_{eq})

การสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก

ไอออนแพลเลเดียม (Pd^{2+}) และไอออนดีบุก (Sn^{4+}) ละลายปนกับกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งเป็นน้ำเสียอุตสาหกรรมถูกนำมาใช้เป็นสารละลายป้อน โดยในงานวิจัยนี้ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกจะอยู่ในรูปสารประกอบ $PdCl_4^{2-}$ (Rane et al., 2006) และ $SnCl_4$ (Gabaldon et al., 2005) ตามลำดับ ทำปฏิกิริยาการสกัดกับ LIX 84I หรือ HR เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนตามสมการที่ (2.5) (Rane et al., 2006) และสมการที่ (2.6) (Bandekar et al., 1998)



โดยงานวิจัยนี้สามารถหาเปอร์เซ็นต์ของการสกัด (% extraction) และเปอร์เซ็นต์ของการนำกลับ (% stripping) ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกได้ดังสมการที่ (2.7) และ (2.8) ตามลำดับ

$$\% \text{ Extraction} = \left(\frac{C_{\text{feed,in}} - C_{\text{feed,out}}}{C_{\text{feed,in}}} \right) \times 100 \quad (2.7)$$

$$\% \text{ Stripping} = \left(\frac{C_{\text{strip,out}}}{C_{\text{feed,in}} - C_{\text{feed,out}}} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

ค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาของการสกัดไอออนแพลเลเดียม ($K_{ex,Pd}$) และไอออนดีบุก ($K_{ex,Sn}$) ด้วย LIX 84I ซึ่งได้มาจากการทดลองและสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (2.9) และ (2.10) ตามลำดับ

$$K_{ex,Pd} = \frac{[\overline{PdR_2}] \cdot [Cl^-]^4 \cdot [H^+]^2}{[PdCl_4^{2-}] \cdot [HR]^2} \quad (2.9)$$

$$K_{\text{ex,Sn}} = \frac{[\text{SnCl}_2\text{R}_2 \cdot 2(\text{HR})][\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{SnCl}_4][(\text{HR})_2]^2} \quad (210)$$

2.2.2 การหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D)

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (**distribution coefficient**) หรืออัตราส่วนของการกระจาย (**distribution ratio**) คือสัดส่วนของความเข้มข้นไอออนโลหะที่อยู่ในเยื่อแผ่นเหลวต่อความเข้มข้นของไอออนโลหะที่อยู่ในสารละลายป้อน (Rathore et al., 2001) ดังนั้นอัตราส่วนของการกระจายของการสกัดไอออนแพลเลเดียม (D_{Pd}) แสดงได้ดังสมการ (211) และไอออนดีบุก (D_{Sn}) ในสมการที่ (212)

$$D_{\text{Pd}} = \frac{[\text{PdR}_2]}{[\text{PdCl}_4]^{2-}} = \frac{K_{\text{ex,Pd}}[\text{HR}]^2}{[\text{Cl}^-]^4[\text{H}^+]^2} \quad (211)$$

$$D_{\text{Sn}} = \frac{[\text{SnCl}_2\text{R}_2 \cdot 2\text{HR}]}{[\text{SnCl}_4]} = \frac{K_{\text{ex,Sn}}[(\text{HR})_2]^2}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^2} \quad (212)$$

2.2.3 การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient, P)

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านใช้สมมติฐานที่ว่าค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (D) ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกทางด้านสารละลายป้อนไปยังเยื่อแผ่นเหลวมากกว่าทางด้านเยื่อแผ่นเหลวไปยังสารละลายนำกลับเป็นอย่างมาก (Danesi, 1984) โดยใช้สมการ (213) และ (214)

$$-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right) = AP \frac{f}{f+1} t \quad (213)$$

โดยที่

$$f = \frac{Q_f}{PL\varepsilon\pi N r_f} \quad (214)$$

เมื่อ

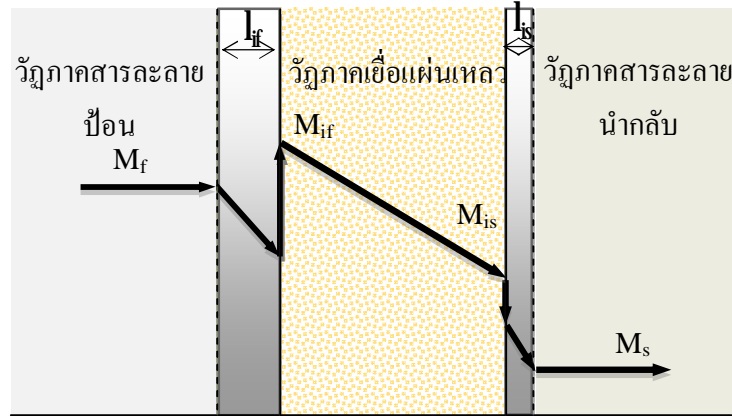
P	= ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน	(เซนติเมตรต่อวินาที)
$C_{f,0}$	= ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เวลาเริ่มต้น	(โมลต่อลิตร)
C_f	= ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เวลา t	(โมลต่อลิตร)
A	= พื้นที่การถ่ายโอนมวล	(ตารางเซนติเมตร)
V_f	= ปริมาตรของสารละลายป้อน	(ลูกบาศก์เซนติเมตร)
Q_f	= อัตราการไหลของสารละลายป้อน	(ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที)
L	= ความยาวของเส้นใยกลวง	(เซนติเมตร)
N	= จำนวนเส้นใยกลวงในโมดูล	(เส้น)
r_f	= รัศมีภายในของเส้นใยกลวง	(เซนติเมตร)
ε	= ความพรุนของเส้นใยกลวง	
π	= 3.1416	

การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านทำได้โดยสร้างกราฟระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f,0})$ กับเวลา (t) จะให้ความชันของกราฟ คือ $AP \cdot (f/f+1)$ ซึ่งทำให้หาค่า P หรือค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้

2.2.4 แบบจำลองการถ่ายเทมวลและการหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (Mass Transfer Coefficient)

แบบจำลองการถ่ายเทมวลของการแยกไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกโดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงจะใช้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนโลหะ (P) ในการหาค่าอื่นๆต่อไป ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านขึ้นอยู่กับความต้านทานการถ่ายเทมวล โดยที่ขั้นตอนของกลไกการถ่ายโอนมวลมี 3 ขั้นตอน (Kumar et al., 2000) ดังรูปที่ 2.3 ได้แก่

1. ไอออนโลหะถ่ายเทจากชั้นฟิล์มมายังผิวสัมผัสระหว่างชั้นฟิล์มกับเยื่อแผ่นเหลว
2. ไอออนสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากไอออนโลหะเข้าทำปฏิกิริยากับสารสกัดและถ่ายโอนจากด้านหนึ่งของเยื่อแผ่นเหลวไปยังอีกด้านหนึ่ง
3. ไอออนโลหะที่นำกลับซึ่งถ่ายเทจากผิวสัมผัสระหว่างชั้นฟิล์มกับเยื่อแผ่นเหลวไปยังชั้นฟิล์มของสารละลายนำกลับ



รูปที่ 23 แผนผังการถ่ายโอนมวลผ่านเชื่อมแผ่นเหล็ก (Ramakul et al., 2006)

โดยที่

- M_f = ความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายป้อน (โมลต่อลิตร)
- M_{if} = ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเชื่อมแผ่นเหล็ก (โมลต่อลิตร)
- M_{is} = ความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างเชื่อมแผ่นเหล็กกับสารละลายน้ำกลับ (โมลต่อลิตร)
- M_s = ความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายน้ำกลับ (โมลต่อลิตร)
- l_f = ความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนกับเชื่อมแผ่นเหล็ก (เซนติเมตร)
- l_s = ความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างเชื่อมแผ่นเหล็กกับสารละลายน้ำกลับ (เซนติเมตร)

ในแต่ละขั้นตอนจะเกิดความต้านทานการถ่ายโอนมวลขึ้น ได้แก่

1. ความต้านทานเมื่อของเหลวไหลผ่านเข้าไปในรูพรุนของเส้นใยกลวง
2. ความต้านทานที่เกิดจากการแพร่ของไอออนสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนแพลเลเดียมและไอออนคิบุกกับสารสกัดผ่านเข้าไปในเชื่อมแผ่นเหล็กที่ถูกตรึงไว้ในผนังรูพรุนของเส้นใยกลวง
3. ความต้านทานที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายน้ำกลับและสารละลายอินทรีย์ที่บริเวณผิวด้านนอกของเส้นใยกลวง

ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของการถ่ายโอนมวลกับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ (215) (Rathore et al., 2001)

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_m} \frac{1}{P_m} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{k_s} \quad (215)$$

โดยที่

$$r_m = \frac{I_o - I_i}{\ln\left(\frac{I_o}{I_i}\right)} \quad (216)$$

เมื่อ

r_m = รัศมี **log-mean** ของเส้นใยกลาง (เซนติเมตร)

r_o = รัศมีภายนอกของเส้นใยกลาง (เซนติเมตร)

k_i = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารละลายป้อน (เซนติเมตรต่อวินาที)

k_s = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารละลายนำกลับ (เซนติเมตรต่อวินาที)

P_m = ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว (เซนติเมตรต่อวินาที)

ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว (P_m) มีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (**distribution coefficient, D**) ดังสมการที่ (217) (Rathore et al., 2001)

$$P_m = Dk_m \quad (217)$$

แทนค่า D_{Pd} และ D_{Sn} จากสมการที่ (211) และสมการที่ (212) ลงในสมการที่ (217) จะได้ค่า $P_{m,Pd}$ ดังสมการที่ 218 และ $P_{m,Sn}$ ดังสมการที่ (219) ตามลำดับ

$$P_{m,Pd} = \frac{K_{ex,Pd} k_{m,Pd} [HR]^2}{[Cl^-]^4 [H^+]^2} \quad (218)$$

$$P_{m,Sn} = \frac{K_{ex,Sn} k_{m,Sn} [(HR)_2]^2}{[Cl^-]^2 [H^+]^2} \quad (219)$$

โดยที่

$k_{m,Pd}$ = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของแพลเลเดียมผ่านเยื่อแผ่นเหลว

$k_{m,Sn}$ = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของดีบุกผ่านเยื่อแผ่นเหลว

ค่าความต้านทานการถ่ายโอนมวลในสารละลายนำกลับสามารถตัดทิ้งได้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายนำกลับ (k_f) มีค่ามากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_p) อยู่มากซึ่งมีสาเหตุมาจาก (Ramakul et al., 2006)

1. ความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายป้อนและเยื่อแผ่นเหลวมีค่ามากกว่าความหนาของชั้นฟิล์มระหว่างเยื่อแผ่นเหลวและสารละลายนำกลับมาก ดังรูปที่ 23 เนื่องจากที่ผิวสัมผัสด้านสารละลายป้อนจะมีการรวมตัวกันของไอออนโลหะและกรดที่ละลายอยู่ในสารละลายป้อน ในขณะที่ด้านนำกลับนั้นมีเพียงสารละลายนำกลับเพียงชนิดเดียวจึงไม่เกิดการรวมตัวกันของตัวทำละลายที่จะทำให้เพิ่มความหนาของชั้นฟิล์มทำให้สารละลายนำกลับสัมผัสกับเยื่อแผ่นเหลวได้โดยตรงตามสมการ (Bird et al., 1960)

$$k_f = \frac{D}{l_{if}} \quad (220)$$

$$k_p = \frac{D}{l_{is}} \quad (221)$$

โดยที่ค่าของ D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) จึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_p) มีค่าน้อยกว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายนำกลับ (k_f) อย่างมาก

2 จากสมการ

$$\text{flux} = k_f(M_f - M_f) = k_p(M_p - M_p) \quad (222)$$

เนื่องจากความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายป้อน (M_1) กับความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารละลายป้อนกับเยื่อแผ่นเหลว (M_2) มีค่ามากกว่าความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนโลหะที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างเยื่อแผ่นเหลวกับสารละลายนำกลับ (M_3) กับความเข้มข้นของไอออนโลหะด้านสารละลายนำกลับ (M_4) (Porter, 1990)

3 เนื่องจากที่ด้านการนำกลับจะมีการใช้สารละลายนำกลับเพียงชนิดเดียวคือ กรดไฮโดรคลอริกซึ่งจะสัมผัสโดยตรงกับเยื่อแผ่นเหลวทำให้เกิดการละลายขึ้นอย่างรวดเร็วดังนั้นก็จึงสามารถตัดทอนสุดท้ายของสมการที่ (215) ที่จะได้ และนำค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน ได้ของเยื่อแผ่นเหลว $P_{m,H}$ และ $P_{m,Sn}$ จากสมการที่ (218) และ (219) ในสมการที่ (215) จะได้

$$\frac{1}{R_{Pd}} = \frac{1}{k_{i,Pd}} + \frac{f_i}{f_{lm}} \frac{1}{\frac{K_{ex,Pd} k_{m,Pd} [HR]^2}{[Cl^-]^4 [H^+]^2}} \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{R_{Sn}} = \frac{1}{k_{i,Sn}} + \frac{f_i}{f_{lm}} \frac{1}{\frac{K_{ex,Sn} k_{m,Sn} [(HR)_2]^2}{[Cl^-]^2 [H^+]^2}} \quad (2.24)$$

2.3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา

(The Effect of Temperature with Extraction Equilibrium)

เนื่องจากอุณหภูมิมิผลต่อค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (K_{ex}) ของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกซึ่งเกี่ยวข้องโดยตรงกับ สมการของ Van't Hoff โดยมาจากความสัมพันธ์ระหว่างมาตรฐานพลังงานอิสระกิบส์ (standard Gibbs free energy) และสมการของ Gibbs-Helmholtz (Brown et al., 1996)

$$\text{จาก } \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.25)$$

เมื่อ R คือค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ 8314 J/(mol.K)

จากนิยามของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.26)$$

โดยที่ ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (kJ/mol) ΔH คือการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (kJ/mol) ΔS คือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (J/mol.K) และ T คืออุณหภูมิ (K) แทนสมการที่ (2.26) ในสมการที่ (2.25) จะได้สมการของ Van't Hoff อยู่ในรูปแบบสมการเชิงเส้น (2.27)

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.27)$$

2.4 โหมดเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment, m)

ปริมาณที่ใช้วัดสภาพขั้วของพันธะหรือโหมดเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) เป็นแรงไฟฟ้าสถิต ซึ่งอธิบายได้ด้วยกฎของคูลอมบ์ (Whitten et al., 2000) โดยเมื่อโหมดเมนต์ขั้วคู่มีค่าสูง ก็จะทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล มีค่าสูงตามไปด้วย โดยคุณสมบัติของโหมดเมนต์ขั้วคู่จะถูกนำไปศึกษาและเลือกชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง

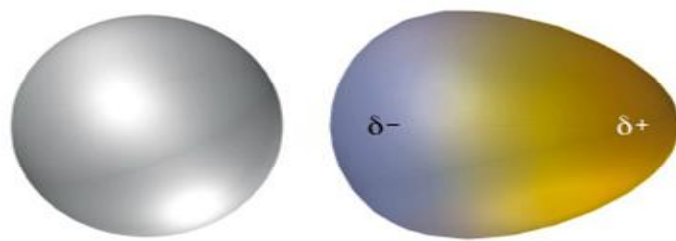
$$m = Q \times r \quad (2.28)$$

เมื่อ

m คือ โหมดเมนต์ขั้วคู่ (เดอบาย, D)

Q คือ ประจุ (คูลอมบ์)

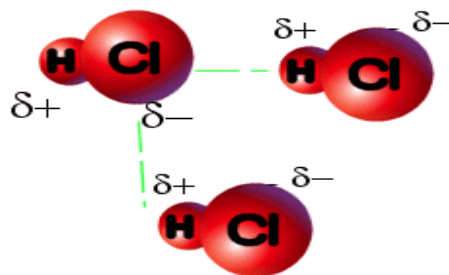
r คือ ระยะห่างระหว่างประจุ (เซนติเมตร)



(a) โมเลกุลไม่มีขั้ว

(b) โมเลกุลมีขั้ว

รูปที่ 24 เปรียบเทียบโมเลกุลมีขั้ว และโมเลกุลไม่มีขั้ว

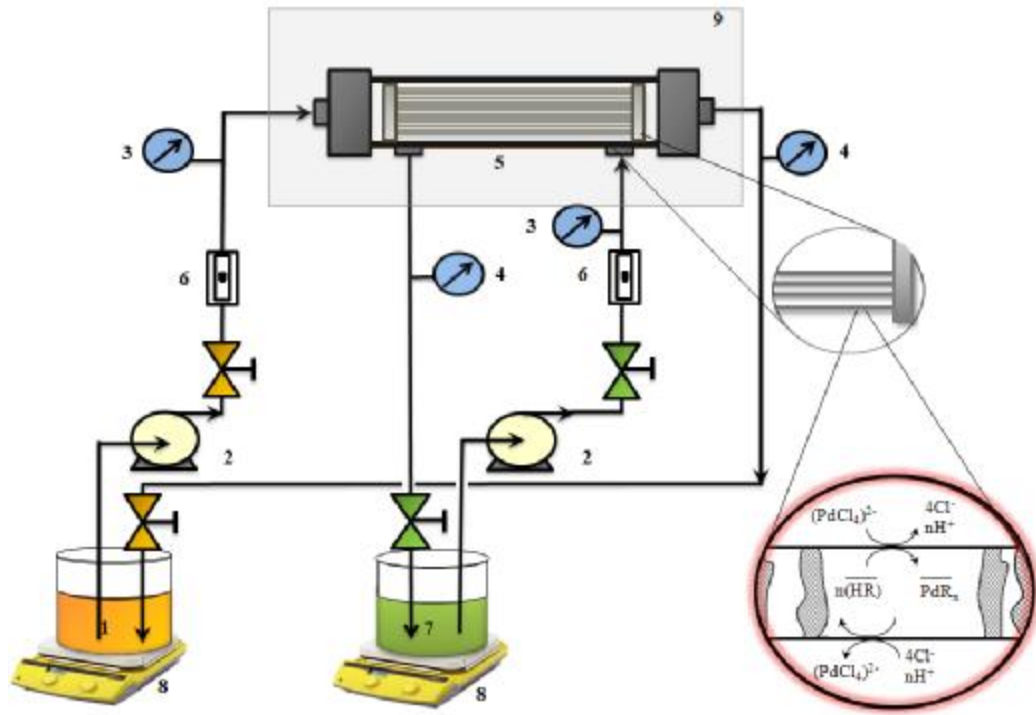


รูปที่ 25 แสดงลักษณะของแรงดึงดูดของ HCl แบบแรงขั้วคู่-ขั้วคู่

2.5 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก (Flux Model for Extraction of Palladium and Stannous Ion)

2.5.1 กลไกการถ่ายเทไอออนของแพลเลเดียมและดีบุก (Transport Mechanism of Palladium and Stannous Ion)

รูปแบบการไหลของสารละลายป้อน สารละลายนำกลับและการถ่ายเทไอออนผ่านเยื่อแผ่น
เหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลาง

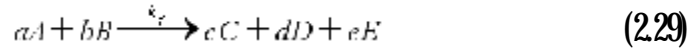


รูปที่ 26 แสดงรูปแบบการไหลของสารละลายป้อนและนำกลับผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใย
กลาง

โดยที่

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. ถังสารละลาย ป้อนเข้าและขาออก | 6. มาตรวัดอัตราการไหล |
| 2. ปัมป์ | 7. ถังสารละลายนำกลับเข้าและขาออก |
| 3. เกจวัดความดันขาเข้า | 8. เครื่องปั่นกววนพร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิ |
| 4. เกจวัดความดันขาออก | 9. ตู้ควบคุมอุณหภูมิชุดอุปกรณ์เส้นใยกลาง |
| 5. ชุดอุปกรณ์เส้นใยกลาง | |

จากสมการที่ (25) และ (26) สามารถเขียนสมการให้อยู่ในรูปแบบที่ง่ายขึ้นดังสมการที่ (2.29)



เมื่อ

A คือ ไอออนแพลเลเดียมหรือไอออนดีบุก

B คือ LIX 84I

C คือ สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนแพลเลเดียมหรือไอออนดีบุก

D คือ ไอออนไฮโดรเจน

E คือ ไอออนคลอไรด์

a, b, c, d, e คือ ค่าสัมประสิทธิ์เชิงโมลของ A, B, C, D, E ตามลำดับ

โดยที่อัตราของการทำปฏิกิริยา ($-r_A$) สามารถเขียนดังสมการ (2.30)

$$-r_A = k_f C_A^m(x, t) \quad (2.30)$$

เมื่อ

k_f คือ ค่าคงตัวปฏิกิริยา (ลิตรต่อโมล)^m ต่อ เวลา (reaction rate constant)

m คือ อันดับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมหรือไอออนดีบุก

$C_A(x, t)$ คือ ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมหรือไอออนดีบุก (โมลต่อลิตร)

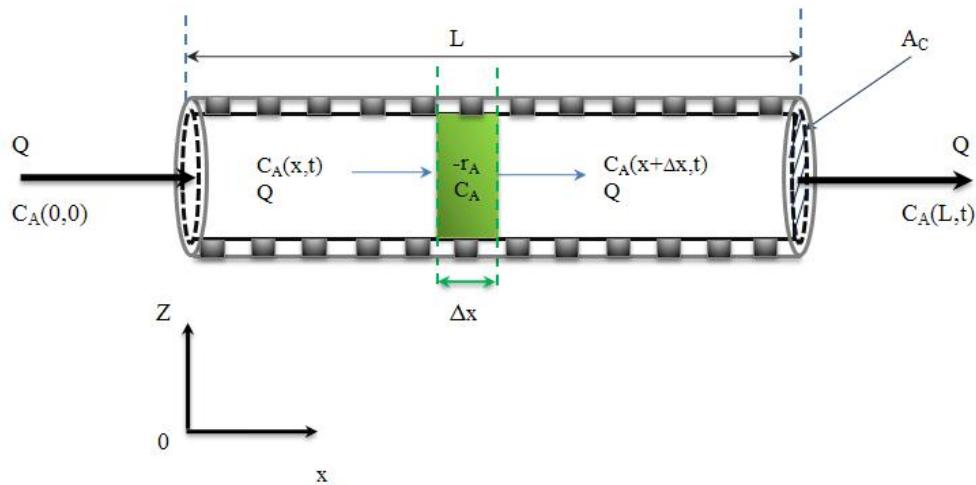
2.5.2 การหาอันดับของปฏิกิริยา (Reaction order, m)

ทำการหาอันดับของปฏิกิริยาโดยใช้วิธี **Differential method** จากนั้นทำการใส่ **log** เข้าไปทั้งสองข้างของสมการที่ (2.30) จะได้อันดับของปฏิกิริยาคือค่าของความชันจากสมการที่ (2.31) และจุดตัดที่ได้คือค่าคงตัวปฏิกิริยา (k_f)

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = m \log C_A + \log k_f \quad (2.31)$$

2.5.3 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกในสารละลายป้อน (Analytical Concentration of Palladium and Stannous ion in the Feed Phase)

การถ่ายเทไอออนของแพลเลเดียมและไอออนดีบุกผ่านเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง (รูปที่ 2.7) ได้พิจารณาทิศทางในการถ่ายเทไอออนตามแนวรัศมี (r) และตามแนวแกน (x) (Pancharoen et al., 2011)



รูปที่ 2.7 การถ่ายเทไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกผ่านเส้นใยกลวง

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของ Pancharoen et al., 2011 ถูกสร้างขึ้นโดยอ้างอิงจากสมมติฐานดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยาการสกัดเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว (**Ireversible Reaction**) โดยพิจารณาที่สมการ (25) และ (26)
2. สารประกอบเชิงซ้อนเท่านั้นที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการสกัดที่สามารถแพร่ซึมผ่านวัสดุเยื่อแผ่นเหลว
3. เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยกลวงด้านในและด้านนอกมีขนาดเล็กมาก ๆ ดังนั้นความหนาของเยื่อแผ่นเหลวจึงน้อยมาก ๆ ทำให้ความเข้มข้นของไอออนโลหะในทิศทางตามแนวรัศมี (ทิศทาง r) มีค่าคงที่
4. เนื่องจากเยื่อแผ่นเหลวบางมาก ดังนั้นปฏิกิริยาการสกัดจะเกิดในทิศทางตามแนวแกนของเส้นใยกลวงเท่านั้น (ทิศทาง x)

สมมูลมวล (Conservation of mass)

$$-\frac{Q}{A_c} \frac{\partial}{\partial x} C_A(x, t) - r_A(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} C_A(x, t) \quad (2.32)$$

กรณีอันดับปฏิกิริยาเท่ากับ 1 (m=1)

ที่เวลาเริ่มต้น ($t=0$):

$$C_A(x, 0) = C_A(0, 0) \exp\left(-\frac{k_f A_c x}{Q}\right), \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.33)$$

ที่เวลา t ใดๆ (t):

$$\bar{C}_A(L, t) = \exp(-k_f t_0) \bar{C}_A(0, t - t_0) \cdot u(t - t_0) \quad (2.34)$$

โดยที่

$$u(t - t_0) = \text{unit function}$$

$$u(t - t_0) = 0, \quad t < t_0$$

$$u(t - t_0) = 1, \quad t \geq t_0$$

$$\bar{C}_A(L, t) = C_A(L, t) - C_A(L, 0)$$

$$t_0 = \frac{A_c L}{Q}$$

เมื่อ

A_c คือ พื้นที่หน้าตัดของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)²

Q คือ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ (มิลลิลิตรต่อนาที)

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง วิธีการทดลองในแต่ละตัวแปรที่ทำการศึกษามีอิทธิพลต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมจากของเสียอุตสาหกรรมผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อน โดยใช้เยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

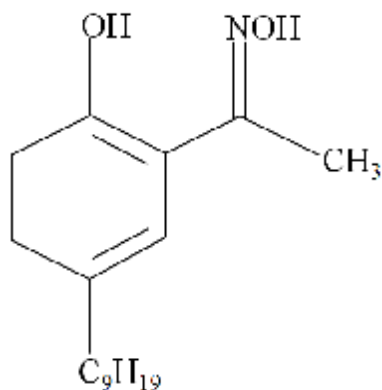
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองศึกษาการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชนิด	ชื่อสารเคมี	สูตรโมเลกุล	แหล่งที่มา	
สารละลายป้อน	Activating waste	$(\text{PdCl}_4)^{2-}, \text{SnCl}_4$	PCTT Ltd	
สารละลายนำกลับ	Hydrochloric	HCl	Merck Ltd	
เบสในสารละลายป้อน	Sodium hydroxide	NaOH	Merck Ltd	
สารสกัด	LIX 84-I	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_9\text{H}_9)(\text{OH})\text{CNOHCH}_3$	Henkel Ltd	
	Kerosene (Jet A-1)	-	Thai Oil PCL	
	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich	
	ตัวทำละลายอินทรีย์	Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich
	Chloroform	CHCl_3	Sigma-Aldrich	
Dichloromethane	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich		
1-Octanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	Fluka		
สารทำความสะอาด	Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Merck Ltd	
	Cleaning Solution for Hollow fiber module	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Merck Ltd	

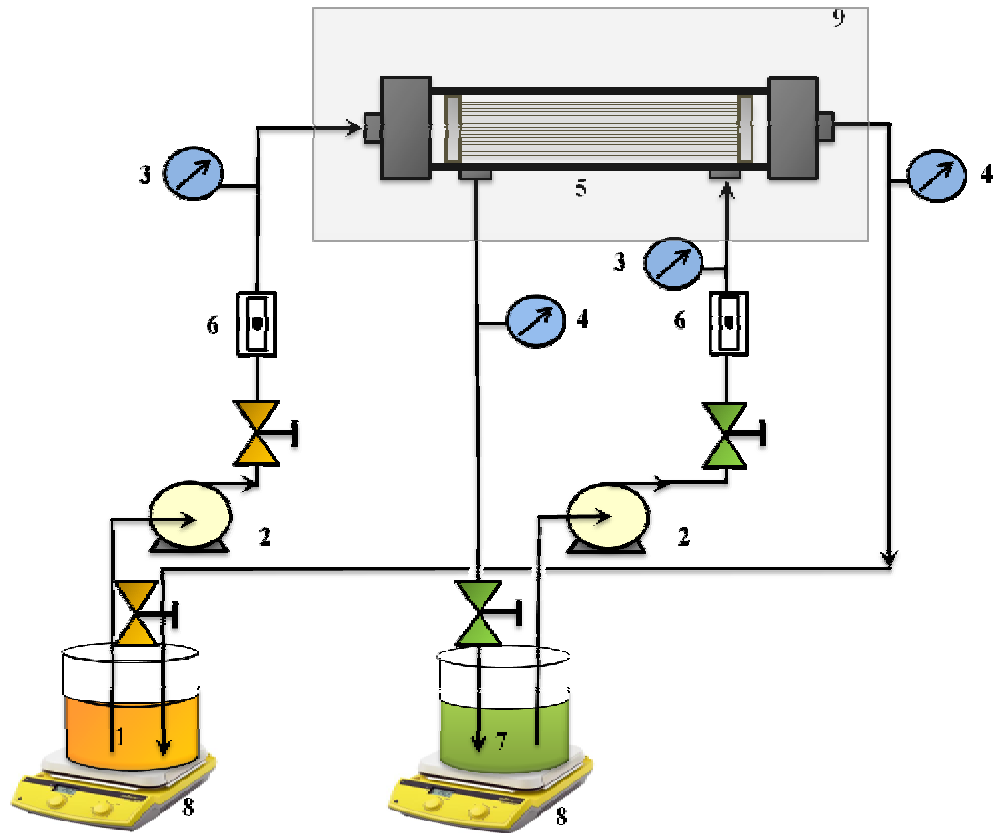
สารสกัด **2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime (LIX 84I)** ที่ใช้ในการทดลองมีสูตร
โครงสร้างดังรูปที่ 31



รูปที่ 31 โครงสร้างสารสกัด LIX 84I

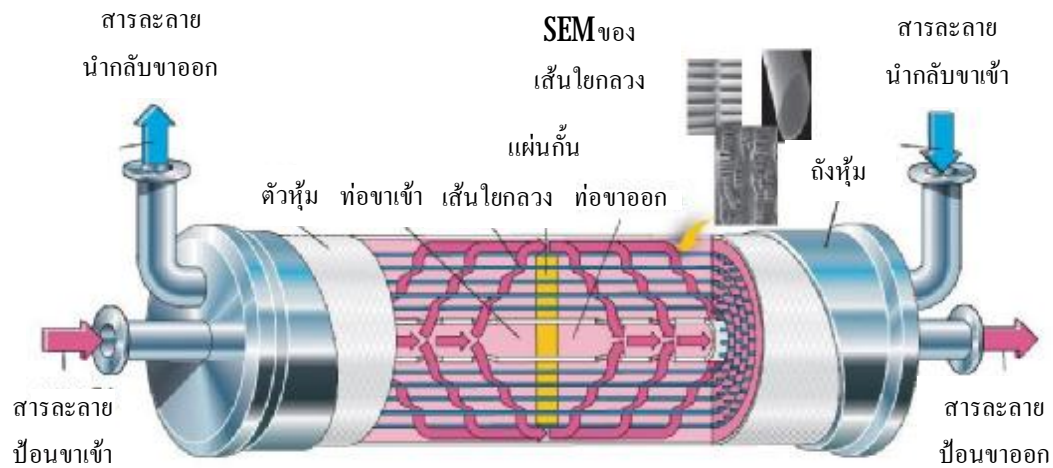
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดทดลอง **Liqui-Cel[®] Liquid/Liquid Extraction System** รุ่น **Cat. #5PCM-106** ของบริษัท **Hoechst Celanese Corporation** ซึ่งประกอบด้วย เครื่องสูบลม ชุดควบคุมความเร็ว มาตรฐานอัตราการไหล มาตรฐานความดัน อย่างละ 2 ชุด เพื่อวัดในด้านฝั่งท่อและฝั่งเปลือก ตู้ควบคุมอุณหภูมิ **Accuplus** รุ่น **SS-i250** และ เครื่องปั่นกวนพร้อมกับควบคุมอุณหภูมิรุ่น **Yellow Mag HS10** ดังแสดงในดังแสดงในรูปที่ 3.2
2. ตัวรองรับชุดเส้นใยกลวงของ **Celgard[®] X-30 240 Microporous Polypropylene Hollow Fiber** โดยที่ชุดเส้นใยกลวงมีข้อมูลรายละเอียดดังตารางที่ 3.2
3. อุปกรณ์เครื่องแก้ว เช่น กรวยแยกสาร กระบอกตวง บีกเกอร์ ขวดรูปชมพู่ ปิเปต แท่งแก้ว กวนสาร รายละเอียดดังตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ชุด Liqui-Cel[®] Laboratory ที่ใช้ในการทดลองการปฏิบัติการไหลในลักษณะไหลวนกลับ (batch system) ซึ่งของไหลในกระบวนการมีทิศทางการไหลสวน ทางกัน ในชุดอุปกรณ์เส้นใยกลวง โดยที่

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. ถังสารละลาย ป้อนเข้าและขาออก | 6. มาตรวัดอัตราการไหล |
| 2. ปั๊มสุบ | 7. ถังสารละลายนำกลับขาเข้าและขาออก |
| 3. เกจวัดความดันขาเข้า | 8. เครื่องปั่นกววนพร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิ |
| 4. เกจวัดความดันขาออก | 9. ตู้ควบคุมอุณหภูมิชุดอุปกรณ์เส้นใยกลวง |
| 5. ชุดอุปกรณ์เส้นใยกลวง | |



รูปที่ 3.3 โมดูลของเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.2 สมบัติของตัวรองรับเส้นใยกลวงที่ใช้ในการทดลอง

คุณสมบัติ	ชนิด / ขนาด
วัสดุเส้นใยกลวง	โพลีโพรพิลีน (Polypropylene)
เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเส้นใยกลวง	240 ไมโครเมตร (μm)
เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของเส้นใยกลวง	300 μm
ขนาดรูพรุนที่มีประสิทธิภาพ	0.03 μm
ความพรุนของเส้นใยกลวง	30%
ทอทูลซิติ	26
ความดันแตกต่างสูงสุด	42 Kg/cm^2 (60 psi)
พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพ	1.4 m^2 (15.2 ft^2)
อัตราส่วนของพื้นที่ต่อปริมาตรที่มีประสิทธิภาพ	29.3 cm^2/cm^3
ช่วงอุณหภูมิในการปฏิบัติการสูงสุด	1 $^{\circ}\text{C}$ ถึง 60 $^{\circ}\text{C}$
เส้นผ่านศูนย์กลางของชุดเส้นใยกลวง	6.3 cm
ความยาวของชุดเส้นใยกลวง	20.3 cm
จำนวนเส้นใยกลวง	10,000

ตารางที่ 3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ชนิด	ชื่ออุปกรณ์	หน้าที่
เครื่องมือทดลอง	hollow fiber supported liquid membrane	หอสกัดแยกไอออน
เครื่องมือวิเคราะห์	ICP Spectrometer	วิเคราะห์ห้วงค์ประกอบไอออนโลหะ
อุปกรณ์	pH meter	วัดความเป็นกรด-เบส
	เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน	แยกตะกอนอย่างหยาบ
	เครื่องกรองสุญญากาศ(รูปที่ 3.5)	แยกตะกอนอย่างละเอียด
	กระดวยกรองเบอร์ 42	กรองสาร
	ตู้ดูดควัน	ป้องกัน ไรระเหยของสารเคมี
	เครื่องปั่นกวนและควบคุมอุณหภูมิ	ผสมสารละลายที่ต้องการ
	ตู้ควบคุมอุณหภูมิ	ใช้ควบคุมอุณหภูมิของระบบ
	เครื่องชั่ง	ชั่งสาร
	ช้อนตักสาร	ใช้ตักสารเพื่อชั่ง
	หลอดหยด	ใช้หยดสารปริมาณน้อย
	นาฬิกาจับเวลา	ใช้ควบคุมเวลาในการทดลอง
	บีกเกอร์	บรรจุสาร
	ขวดวัดปริมาตร	วัดปริมาตรสาร
	ปิเปตและไมโครปิเปต	วัดปริมาตรสาร
	ลูกยางดูดปิเปต	ใช้ร่วมกับปิเปต
	ขวดเก็บตัวอย่าง polyethylene 25 mL	บรรจุสารตัวอย่างไปวิเคราะห์
	ถังเก็บสารตัวอย่าง 400 ลิตร	เก็บสารตัวอย่างจากกระบวนการผลิต
	ถังบรรจุสารละลายป้อน	แยกบรรจุสารเพื่อทำการทดลอง
	ถังบรรจุสารละลายนำกลับ	แยกบรรจุสารเพื่อทำการทดลอง
	แว่นตา	ป้องกันสารเคมีกระเด็นเข้าตา
	ถุงมือทดลอง	ป้องกันอันตรายจากกรดหรือเบส



รูปที่ 34 เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (Centrifuge รุ่น ROTOFIX 32A)



รูปที่ 35 เครื่องกรองระบบสุญญากาศ

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

3.3.1 เครื่องมือตรวจวัดค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะ

ในการตรวจวัดค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะ จะทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง **Inductively Coupled Sequential Plasma Spectrometer - 7000 (ICPS-7000)** ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่อง ICPS-7000 ใช้วิเคราะห์หาปริมาณไอออนโลหะ

3.3.2 การวิเคราะห์ปริมาณไอออนโลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000

ในกระบวนการนี้ถือว่าสำคัญมาก เนื่องจากถ้าการวิเคราะห์ปริมาณของไอออนโลหะผิดพลาด หรือเกิดการคลาดเคลื่อนจะส่งผลต่อการทดลองโดยตรงและทำให้การเลือกสถานะในการทดลองที่เหมาะสมคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง จากที่กล่าวมาวิธีในการวิเคราะห์ไอออนแพลเลเดียมและดีบุกด้วย ICPS-7000 มีดังนี้

1. นำตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ 5 มิลลิลิตร ใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร
2. ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร 5 มิลลิลิตรและกรดไนตริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร 1 มิลลิลิตรใส่ในขวดสารตัวอย่างในข้อ (1) จากนั้นทำการปรับปริมาตรรวมให้ได้ 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น ซึ่งขั้นตอนนี้ เมื่อปริมาตรรวมเข้าใกล้ 50 มิลลิลิตรแล้วควรรี

หลอดหยดสารเข้าช่วยในการปรับปริมาตร เพื่อป้องกันความผิดพลาดจากปริมาตรรวมเกินและอาจทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนได้

3. นำสารตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยเครื่อง **ICPS-7000** โดยทำการป้อนน้ำกลั่นเข้าเครื่อง **ICPS-7000** ให้เต็มสายป้อนสารก่อน เพื่อทำการไล่อากาศที่ค้างอยู่ที่สายป้อนสาร จากนั้นสลับจากน้ำกลั่นเป็นสารตัวอย่าง รอให้สารตัวอย่างถูกป้อนให้เต็มสายป้อนสารของเครื่อง **ICPS-7000** ก่อนที่จะกดปุ่มวิเคราะห์ปริมาณไอออนโลหะที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง เพื่อควบคุมปริมาณของสารตัวอย่างให้คงที่ ขณะป้อนเข้าเครื่อง **ICPS-7000** จะทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความคลาดเคลื่อนน้อยและเพื่อป้องกันความผิดพลาดของข้อมูล ดังนั้นควรทำการวิเคราะห์ปริมาณของไอออนโลหะอย่างน้อย **2 ครั้ง**
4. เมื่อวิเคราะห์สารตัวอย่างจากขั้นตอนที่ 3 เสร็จ จากนั้นทำการสลับสายป้อนสารมาเป็นน้ำกลั่นเพื่อล้างสารที่ค้างอยู่ที่สายป้อนสาร ประมาณ **2 นาที** และปฏิบัติซ้ำขั้นตอนที่ 1- 4 กรณีต้องการวิเคราะห์ สารหลายตัวอย่าง
5. ถ้าปริมาณธาตุที่มีในตัวอย่าง มีค่าสูงเกินกว่าค่าปรับเทียบ (**Upper bound calibrated value**) ของเครื่องให้ลดความเข้มข้นของตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ลง โดยลดความเข้มข้น ลงเหลือ **1 ใน 10** เท่าของความเข้มข้นเดิมแล้วจึงวัดปริมาณธาตุในตัวอย่างซ้ำจนกระทั่งค่าที่วัดได้ไม่เกินค่า เปรียบเทียบ

3.4 วิธีทดลอง

3.4.1 การเตรียมสารละลายป้อน

มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

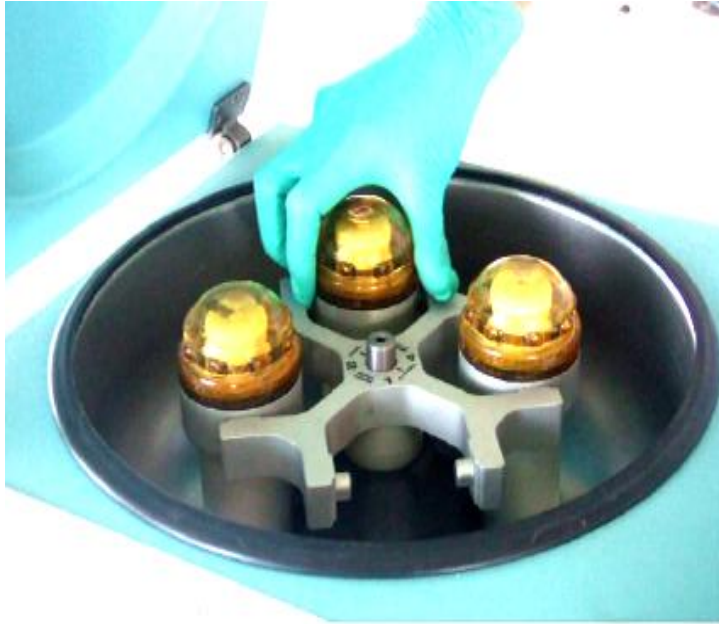
1. นำน้ำทิ้งจากกระบวนการชุบด้วยแพลเลเดียม **direct plating process (DPP)** ซึ่งเป็นสารละลายเสื่อมสภาพ (**activating waste solution**) โดยมีลักษณะสีดำดังรูปที่ 3.7 เข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนดังแสดงในรูปที่ 3.8
2. จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 กรองด้วยกระดาษกรอง (**Whatman 42**) และเครื่องกรองสุญญากาศ จะได้สารละลายที่มีสีทองใส ตามรูปที่ 3.9 ซึ่งสารละลายนี้จะถูกนำไปใช้ป้อนเป็นสารละลายป้อนต่อไป โดยในการเตรียมสารละลายป้อน ต้องเตรียมโดยใช้ น้ำทิ้งประมาณ **400- 500 ลิตร** เพื่อควบคุมและกำจัดตัวแปรที่ไม่ต้องการศึกษาออก เช่น

ความเข้มข้นของไอออนโลหะในสารละลายป้อนและค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนเป็นต้น จะได้สารละลายป้อนที่อยู่ในสถานะเดียวกันทั้งหมด

- 3 นำตัวอย่างสารละลายป้อนที่ได้ไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นไอออนโลหะซึ่งจะได้ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ใช้ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 37 น้ำทิ้งจากกระบวนการชุบด้วยแพลเลเดียม



รูปที่ 38 การนำน้ำทิ้งเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอนออกที่ความเร็ว 4000 รอบ ต่อ นาที



รูปที่ 39 สารละลายป้อนหลังจากการกรองด้วยเครื่องกรองระบบสุญญากาศ

3.42 ศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายป้อนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง มีขั้นตอนดังนี้

1. หลังจากขั้นตอนการเตรียมสารละลายป้อน ค่า pH ของสารละลายป้อนมีค่าประมาณ 3.0-0.1 โดยปรับความเป็นกรด-เบสด้วยกรดไฮโดรคลอริก กรณี pH สูงกว่าที่กำหนดหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกรณีที่ ค่า pH ต่ำกว่าที่กำหนดโดยให้ได้ค่าของ pH อยู่ในช่วง 3.0-0.02 ปริมาตร 6 ลิตร
2. หลังจากขั้นตอนที่ 1 เสร็จ เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์
3. เตรียมสารละลายนำกลับคือสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร ปริมาตร 6 ลิตร
4. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวโดยใช้สารสกัด LIX 84I ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เคโรซีน ปริมาตร 1 ลิตร ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
5. ทำการป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ เข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อมกัน อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่มีลิลิตรต่อ 100 นาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกันและเป็นการไหลผ่านชุดทดลองแบบไหลวนกลับ โดยควบคุมอุณหภูมิของระบบที่ 20°C ดังแสดงในรูปที่ 3.2
6. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก โดยทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที ตามลำดับ
7. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(6) โดยปรับค่า pH ของสารละลายป้อนในขั้นตอนที่ (1) เป็น 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 และ 0.5 ตามลำดับ เนื่องจากสารละลายป้อนหลังจากการกรองมีค่า pH ประมาณ 3.0 แต่ถ้าทำการปรับค่าของ pH ขึ้นไปจนถึง 3.2 จะทำให้สารละลายป้อนเกิดการตกตะกอน ดังนั้นในการทดลองจึงทำการปรับค่าของ pH ของสารละลายป้อนลงอย่างเดียว
8. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนโลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000

3.43 ศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. เตรียมสารละลายป้อนปริมาตร 1 ลิตร และเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์

2. เตรียมสารละลายนำกลับคือสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 ลิตร
 3. เตรียมสารละลายเชื้อแผ่นเหลวโดยใช้ สารสกัด LIX 84I ละลายในตัวทำละลาย อินทรีย์เคโรซีน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ทำการปั่นกวน 10 นาที เพื่อให้แน่ใจว่าสารสกัดละลายละลายได้หมดในตัวทำละลาย
 4. นำสารละลายป้อนปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร ผสมกับสารสกัด LIX 84I ที่ละลายในตัวทำละลายจากขั้นตอนที่ 3 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ใส่กรวยแยก แล้วปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อแยกชั้นแล้ว ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเพื่อนำไปวิเคราะห์
 5. นำวัฏภาคเชื้อแผ่นเหลวที่ได้จากขั้นตอนที่ 4 มาผสมกับสารละลายนำกลับ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ใส่กรวยแยกแล้วปล่อยให้แยกชั้นในกรวยแยกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อแยกชั้นแล้วทำการเก็บตัวอย่างสารละลายนำกลับเพื่อนำไปวิเคราะห์
 6. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) โดย เปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์จากขั้นตอนที่ 3 เป็น โดเดเคน โทลูอิน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและออกทานอล ตามลำดับ
 7. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนโลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000
- 3.44 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมด้วยเชื้อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง มีขั้นตอนการทดลองดังนี้**
1. เตรียมสารละลายป้อนปริมาตร 6 ลิตร และเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์
 2. เตรียมสารละลายนำกลับคือสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร ปริมาตร 6 ลิตร
 3. เตรียมสารละลายเชื้อแผ่นเหลวโดยใช้ สารสกัด LIX 84I ละลายในตัวทำละลาย อินทรีย์เคโรซีน ปริมาตร 1 ลิตร ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
 4. ทำการป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ เข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อมกัน อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกันและเป็นการไหลผ่านชุดทดลองแบบไหลวนกลับ โดยควบคุมอุณหภูมิของระบบที่ 20°C ดังแสดงในรูปที่ 3.2

5. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก โดยทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที ตามลำดับ
6. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารสกัดจากขั้นตอนที่ (3) เป็น 0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 และ 0.06 โมลต่อลิตร ตามลำดับ
7. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนโลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000

3.45 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. เตรียมสารละลายป้อน ปริมาตร 6 ลิตร และเก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์
2. เตรียมสารละลายนำกลับคือสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ปริมาตร 6 ลิตร
3. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวโดยใช้ สารสกัด LIX 84I ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เคโรซีน ปริมาตร 1 ลิตร ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
4. ทำการป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อมกันอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกันและเป็นการไหลผ่านชุดทดลองแบบไหลวนกลับ โดยควบคุมอุณหภูมิของระบบที่ 20°C ดังแสดงในรูปที่ 3.2
5. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก โดยทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 นาที ตามลำดับ
6. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายนำกลับในขั้นตอนที่ (2) เป็น 3, 4, 5, 6 และ 7 โมลต่อลิตร ตามลำดับ
7. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนโลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000

3.46 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. เตรียมสารละลายป้อนปริมาตร 6 ลิตร และ เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์

2. เตรียมสารละลายนำกลับคือสารละลายกรด **HCl** ความเข้มข้น **6** โมลต่อลิตร ปริมาตร **6** ลิตร
 3. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวโดยใช้ สารสกัด **LIX 84I** ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เคโรซีน ปริมาตร **1** ลิตร ความเข้มข้น **0.01** โมลต่อลิตร
 4. ทำการป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อมกันอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ **50** มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกันและเป็นการไหลผ่านชุดทดลองแบบไหลวนกลับ โดยควบคุมอุณหภูมิของระบบที่ **20°C** ดังแสดงในรูปที่ **3.2**
 5. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก โดยทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา **10, 20, 30, 40, 50** และ **60** นาที ตามลำดับ
 6. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ **100, 150, 200, 250** และ **300** มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ
 7. ทำการทดลองซ้ำจากข้อที่ (1)-(6) โดยความเข้มข้นของ **LIX 84I** เป็น **0.06** โมลต่อลิตร
 8. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออนโลหะด้วยเครื่อง **ICPS-7000**
- 3.47** ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของอุณหภูมิระบบต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง มีขั้นตอนการทดลองดังนี้
1. เตรียมสารละลายป้อนปริมาตร **6** ลิตร และ เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนเริ่มต้นเพื่อนำไปวิเคราะห์
 2. เตรียมสารละลายนำกลับคือสารละลายกรด **HCl** ความเข้มข้น **6** โมลต่อลิตร ปริมาตร **6** ลิตร
 3. เตรียมสารละลายเยื่อแผ่นเหลวโดยใช้ สารสกัด **LIX 84I** ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เคโรซีน ปริมาตร **1** ลิตร ความเข้มข้น **0.01** โมลต่อลิตร
 4. ทำการป้อนสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเข้าสู่ชุดการทดลองเส้นใยกลวงพร้อมกันอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับที่ **100** มิลลิลิตรต่อนาที ลักษณะการไหลเป็นแบบสวนทางกันและเป็นการไหลผ่านชุดทดลองแบบไหลวนกลับ โดยควบคุมอุณหภูมิของระบบที่ **20°C** ดังแสดงในรูปที่ **3.2**
 5. เก็บตัวอย่างสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับขาออก โดยทำการเก็บตัวอย่างที่เวลา **10, 20, 30, 40, 50** และ **60** นาที ตามลำดับ
 6. ทำการทดลองซ้ำจากข้อ (1)-(5) อุณหภูมิของระบบเป็น **25, 30, 35** และ **40°C** ตามลำดับ

7. ทำการทดลองซ้ำจากข้อที่ (1)-(6) โดยความเข้มข้นของ LIX 84-I เป็น 0.06 โมลต่อลิตร
8. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไอออน โลหะด้วยเครื่อง ICPS-7000

3.5 ขั้นตอนการทำความสะอาดตัวรองรับเส้นใยกลวง

ในขั้นตอนการทำความสะอาดชุดเครื่องมือและตัวรองรับเส้นใยกลวงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากสารเคมีหรือสิ่งสกปรกต่างๆ สามารถเข้าไปอุดตันในรูพรุนเส้นใยกลวงได้ง่าย รวมถึงจะขัดขวางการไหลของสารละลายและส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของไอออนโลหะ ดังนั้นขั้นตอนการทำความสะอาดจึงมีความสำคัญในการใช้เทคนิคเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. ใช้น้ำกลั่นไหลผ่านในมอดูลเส้นใยกลวง ประมาณ 15 นาที
2. เลือกใช้ตัวทำละลายที่สามารถละลายสารที่อุดตันในรูพรุนของเส้นใยกลวงได้ ซึ่งในที่นี้เลือกใช้กรดฟอสฟอริกผสมกับกรดไนตริกในสัดส่วนโดยปริมาตร 2:3 ให้ความดันในมอดูลเส้นใยกลวงเป็นเวลา 30 นาที
3. ใช้น้ำกลั่นไหลผ่านในมอดูลเส้นใยกลวง ประมาณ 15 นาที จนแน่ใจว่าสามารถกำจัดตัวทำละลายในรูพรุนของเส้นใยกลวงได้หมด
4. หลังจากการทำความสะอาดแล้วต้องทำให้เส้นใยกลวงแห้ง โดยใช้ไอโซโพรพานอล (Isopropanol) ให้ความดันเป็นเวลา 10 นาที เพื่อช่วยให้เส้นใยกลวงแห้งเร็วยิ่งขึ้น หลังจากนั้นปล่อยให้แห้งโดยให้อากาศไหลผ่านมอดูลเส้นใยกลวง

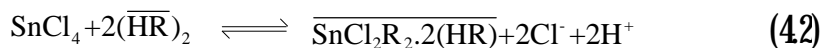
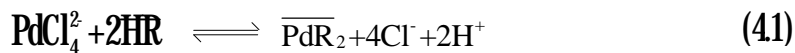
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมจากขยะอุตสาหกรรมผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อน โดยใช้กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่พยางค์ด้วยเส้นใยกลวงได้แก่ ผลของความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ ผลของความเข้มข้นของสารสกัด ผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับ ผลของอุณหภูมิของระบบเยื่อแผ่นเหลว ผลของอัตราการไหลที่เท่ากันของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ

4.1 สมการการสกัด

สารละลายป้อนหลังจากกระบวนการปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนและกระบวนการกรอง จะได้สารละลายป้อนที่มีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ประมาณ 3.00 ± 0.10 โดยที่ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียม (Pd(II)) และไอออนดีบุก (Sn(IV)) มีค่าประมาณ 300 และ 400 ppm ตามลำดับ โดยในงานวิจัยนี้ ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกจะอยู่ในรูปสารประกอบ PdCl_4^{2-} (Rane et al., 2006) และ SnCl_4 (Gabaldon et al., 2005) ตามลำดับ ทำปฏิกิริยาการสกัด กับ LIX 84-I หรือ HR เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว ไอออนคลอไรด์และไอออนไฮโดรเนียมในวัฏภาคสารละลายป้อนและจะเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเรื่อยๆจนกว่าจะเข้าสู่สมดุล สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (41) (Rane et al., 2006) สำหรับไอออนแพลเลเดียมและสมการที่ (42) (Bandekar et al., 1998) สำหรับไอออนดีบุก



ในทำนองเดียวกันที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวกับวัฏภาคสารละลายนำกลับ จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเรื่อยๆ จนกว่าปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลโดยแรงขับของปฏิกิริยาการสกัดนี้คือ ไอออนคลอไรด์และไอออนไฮโดรเนียม ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์และไอออนไฮโดรเนียมทางด้านสารละลายนำกลับมากกว่าด้านสารละลายป้อนก็ยังสามารถสกัด

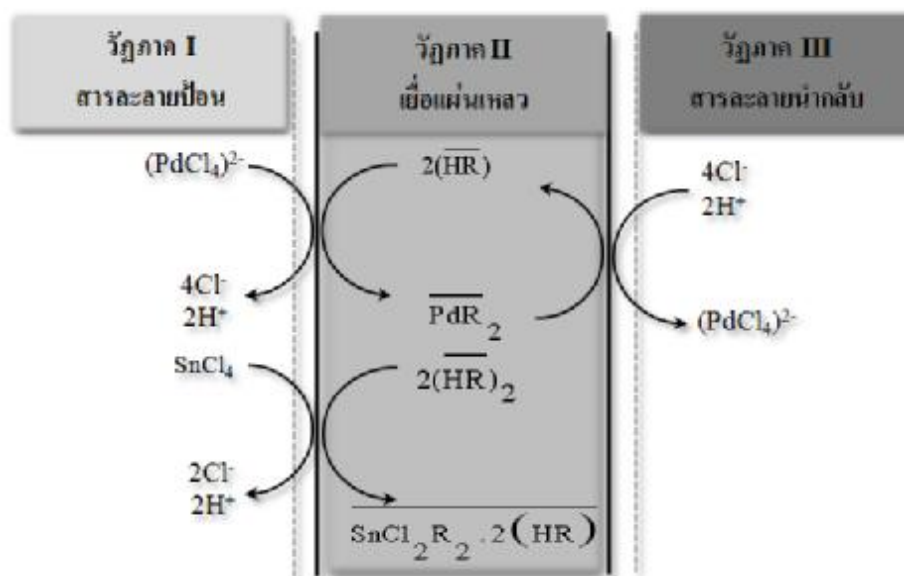
ไอออนของแพลเลเดียมจากสารละลายป้อนให้แพร่มาทางด้านสารละลายนำกลับได้ ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมทางด้านสารละลายนำกลับจะมีค่ามากกว่าก็ตาม

ค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมดังแสดงในสมการที่ (43)

$$K_{\text{ex,Pd}} = \frac{[\overline{\text{PdR}}_2][\text{Cl}^-]^4[\text{H}^+]^2}{[(\text{PdCl}_4)^{2-}][\overline{\text{HR}}]^2} \quad (43)$$

ค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนดีบุกดังแสดงในสมการที่ (44)

$$K_{\text{ex,Sn}} = \frac{[\overline{\text{SnCl}}_2\text{R}_2 \cdot 2\overline{\text{HR}}][\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{SnCl}_4][\overline{(\text{HR})}_2]^2} \quad (44)$$

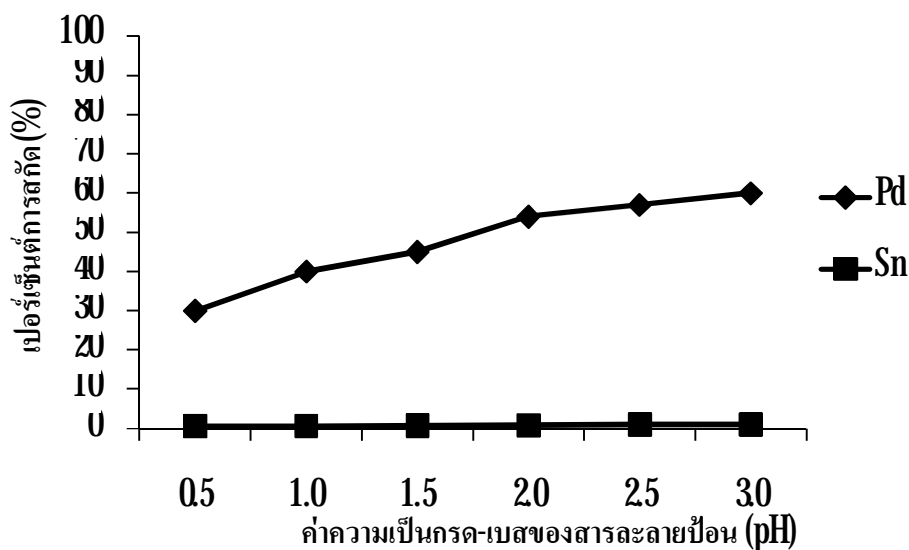


รูปที่ 41 กลไกการถ่ายเทมวลแบบควบคู่ของ Pd(II) โดยใช้ LIX 84-I เป็นสารสกัด

42 ศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายป้อนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

การทดลองเพื่อหาค่า pH ของสารละลายป้อนที่เหมาะสมต่อการสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมทำได้โดยการทดลองเปลี่ยนแปลงค่า pH ในช่วง 0.5- 3.0 โดยใช้อุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของ LIX 84-I เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เคโรซีน สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากับ 100 มิลลิตรต่ออนาที โดยรูปแบบการไหลเป็นแบบไหลวนกลับ โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2 และ 4.3

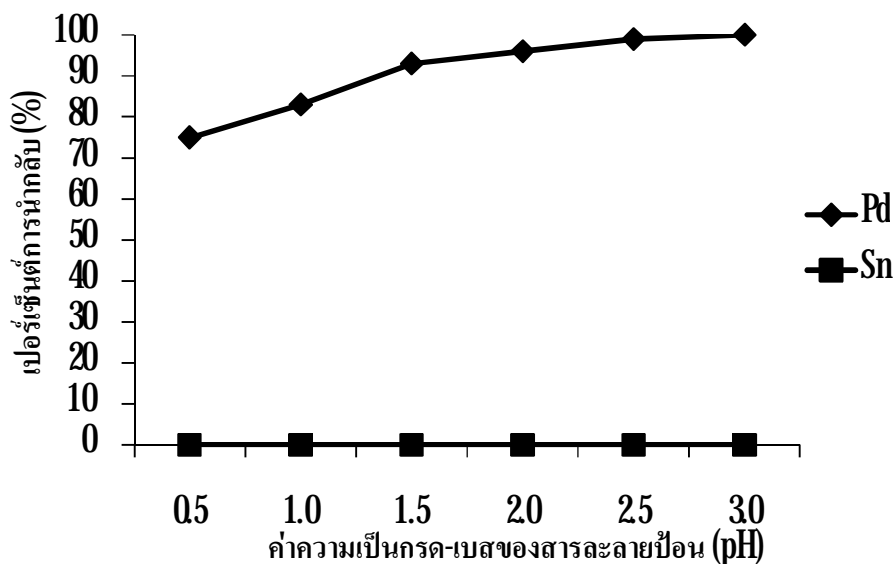
จากรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นจาก 0.5 จนถึง pH เท่ากับ 3.0 พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึง 60 เปอร์เซ็นต์ที่ pH เท่ากับ 3.0 ส่วนไอออนของดีบุกก็มีค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดเพิ่มขึ้นเช่นกันจนถึง 1 เปอร์เซ็นต์ที่ pH เท่ากับ 3.0 โดยสามารถอธิบายได้จากสมการการสกัดที่ (4.1) และ (4.2) โดยจะเห็นว่าค่า pH ขึ้นกับค่าของ H^+ และ Cl^- (เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้กรดไฮโดรคลอริก เป็นสารปรับค่า pH และไอออนโลหะในสารละลายป้อนก็ละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเช่นเดียวกัน) ดังนั้นเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า H^+ และ Cl^- มีค่าลดลง ทำให้ปฏิกิริยาการสกัดดำเนินไปข้างหน้าและส่งผลทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามหลักของ เฮนรี หลุยส์ เลอ ชาเตอริเยอร์ (Desch, 1938) และสาเหตุที่ LIX 84-I สกัด ไอออนของดีบุกได้ เพียง 1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือว่าน้อย เนื่องจาก ไอออนดีบุก ($SnCl_4$) มีสภาพเป็นกลางทางประจุซึ่งสารสกัดที่เหมาะสมในการสกัดไอออนที่มีคุณสมบัติที่เป็นกลางทางประจุควรจะเป็นสารสกัดที่มีคุณสมบัติเป็นกลางเช่นเดียวกัน ยกตัวอย่างเช่น ใช้ tributyl phosphate (TBP) สกัด $SnCl_4$ (Virolainen, 2011)



รูปที่ 42 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนกับเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก เมื่ออุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส สารสกัด LIX 84I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

การทดลองเพื่อศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายป้อนต่อเปอร์เซ็นต์การนำกลับดังแสดงในรูปที่ 43 พบว่ามีแนวโน้มไปทางเดียวกันกับการสกัด โดยสามารถนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้เพิ่มขึ้นตามค่าของ pH ของสารละลายป้อน เนื่องจากในเยื่อแผ่นเหลวมีสารประกอบเชิงซ้อน (PdR_2) เพิ่มขึ้นตามค่าของ pH ของสารละลายป้อนและความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกมีความเข้มข้นสูงถึง 6 โมลต่อลิตร ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าและส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การนำกลับที่เพิ่มขึ้นของไอออนแพลเลเดียม ซึ่งเป็นไปตามหลักของ เฮนรี หลุยส์ เดอชาเตอร์ริเยอร์ (Desch, 1938) แต่ ไอออนดีบุกไม่สามารถนำกลับได้เลยเนื่องจาก $Sn(IV)$ ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก (Linha et al. 1998)

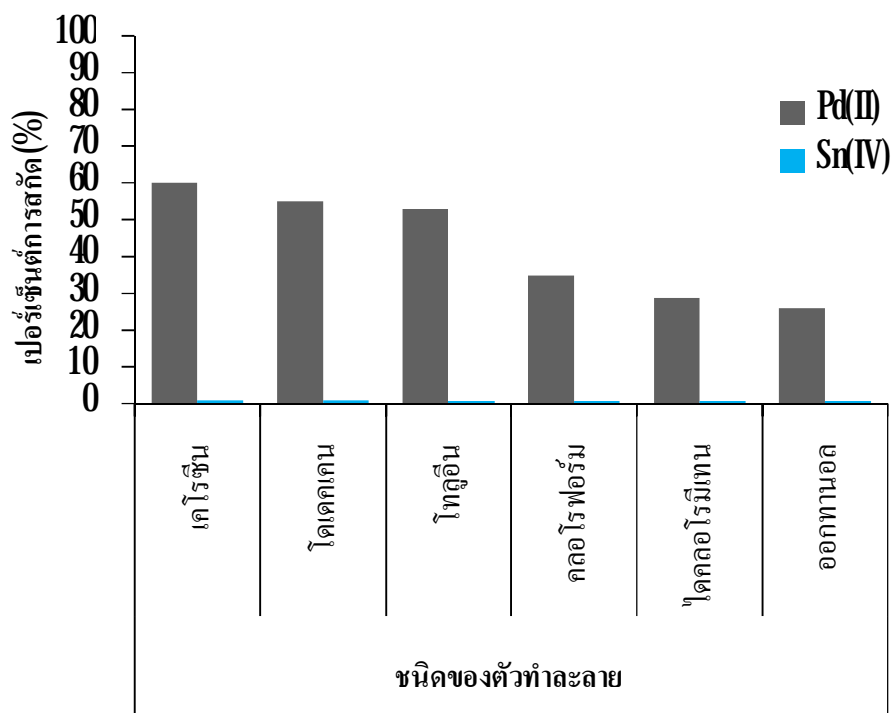
ดังนั้นค่า pH ของสารละลายป้อนที่เหมาะสมต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมคือค่า pH เท่ากับ 3 ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับสูงสุด คือ 60 และ 100 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ส่วนในกรณีของไอออนดีบุกสามารถสกัดและนำกลับ ได้ 1 และ 0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ



รูปที่ 43 ความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนกับเปอร์เซ็นต์การนำกลับของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก เมื่ออุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส สารสกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f=Q_s=100$ มิลลิเมตรต่อนาที)

4.3 ศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการสกัดและการนำกลับของไอออนแพลเลเดียมด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)

จากการทดลองใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่แตกต่างกันทั้งหมด 6 ชนิดนี้ เกโรซีน โดเดเคน โทลูอิน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและออกทานอล เพื่อใช้ในการศึกษาหาตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมโดยใช้อุณหภูมิระบบ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารสกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร และจากรูปที่ 44 พบว่าการใช้เกโรซีนเป็นตัวทำละลายอินทรีย์สามารถสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกได้สูงสุดคือ 60 และ 1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สาเหตุที่ตัวทำละลายอินทรีย์โกลโรซีนให้ค่าการสกัดไอออนโลหะทั้งสองได้สูงสุดเนื่องมาจากค่าโมเมนต์ขั้วคู่และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ต่ำกว่าตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดอื่น (El-Nadi, 2010) และได้นำข้อมูลคุณสมบัติของตัวทำละลายอินทรีย์แต่ละชนิดเปรียบเทียบกันดังแสดงในตารางที่ 41 ดังนั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมในการละลายสารสกัด LIX 84-I เพื่อใช้ในการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกคือ ตัวทำละลายอินทรีย์เกโรซีน

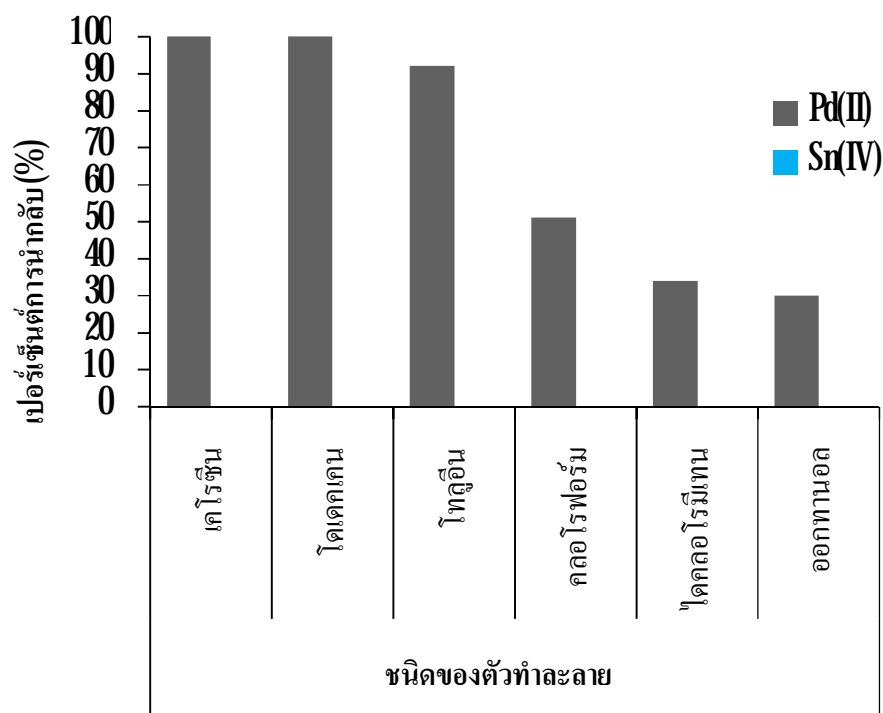


รูปที่ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์กับเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 30 สารสกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร

ตารางที่ 41 คุณสมบัติของตัวทำละลายอินทรีย์

ชื่อสารเคมี	บริษัทที่จำหน่าย	สูตรโครงสร้าง	ความบริสุทธิ์	โมเมนต์ขั้วคู่ (Debye)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
เคโรซีน	Thai Oil PCL	Mixture	≥99.0%	0.00	1.800
โดเดเคน	Sigma-Aldrich	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	≥99.0%	0.06	2.000
โทลูอิน	Sigma-Aldrich	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	99.8%	0.36	2.379
คลอโรฟอร์ม	Sigma-Aldrich	CHCl_3	≥99.9%	1.04	4.810
ไดคลอโรมีเทน	Aldrich	CH_2Cl_2	≥99.9%(GC)	1.60	8.930
ออกทานอล	Fluka	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	≥99.5% (GC)	1.76	10.300

จากรูปที่ 45 พบว่าเปอร์เซ็นต์การนำกลับของไอออนแพลเลเดียมในกรณีใช้ เคโรซีนและ โดเดเคนเป็นตัวทำละลายสามารถนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้ 100 เปอร์เซ็นต์และพบว่าเปอร์เซ็นต์การนำกลับมีค่าลดลงเรื่อยๆ แปรผกผันกับค่าที่สูงขึ้นเรื่อยๆของโมเมนต์ขั้วคู่และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ดังแสดงในตารางที่ 41 โดยยังพบอีกว่าตัวทำละลายอินทรีย์ออกทานอลสามารถนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้ต่ำที่สุด คือ 43 เปอร์เซ็นต์ ส่วนไอออนดีบุกไม่สามารถนำกลับได้เนื่องจาก Sn(IV) ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก (Linhu et al 1998)

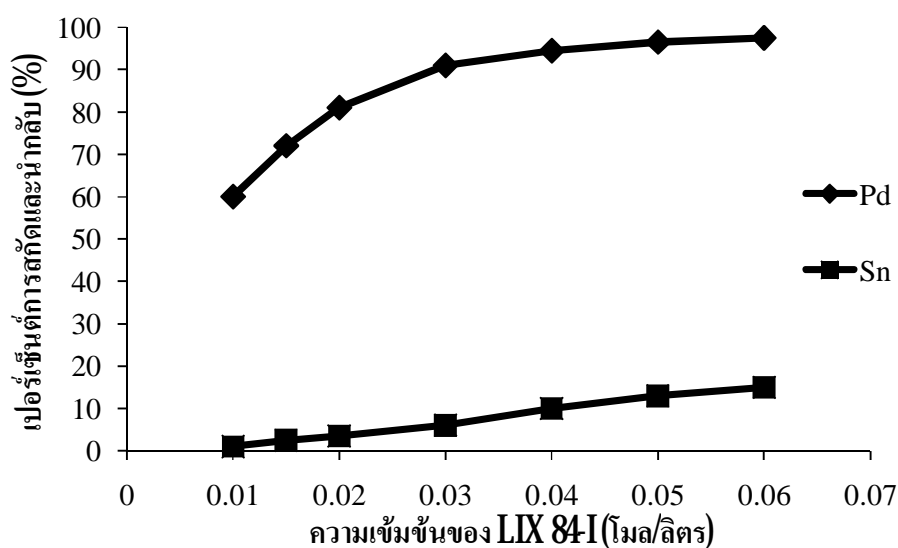


รูปที่ 45 ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์กับเปอร์เซ็นต์การนำกลับของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารสกัด LIX 84I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร

44 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่น เหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

การทดลองหาความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ที่เหมาะสม ตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.06 โมลต่อลิตร โดยกำหนดให้ปัจจัยอื่นคงที่ดังนี้ อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที) โดยแสดงผลการทดลองในรูปที่ 46

จากรูปที่ 46 เมื่อความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I เพิ่มขึ้น มีผลทำให้เปอร์เซ็นต์การสกัดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อสารสกัดมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ตามหลักของ เฮนรี หลุยส์ เลอ ชาเตอริเยอร์ (Desch, 1938) โดยพิจารณาจากสมการที่ (41) สำหรับไอออนแพลเลเดียมและสมการที่ (42) สำหรับไอออนดีบุก ทำให้สามารถสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกได้มากขึ้นนั่นเอง โดยพบว่าที่ LIX 84I เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร สามารถสกัดไอออนแพลเลเดียมได้สูงถึง 97.5 เปอร์เซ็นต์และไอออนดีบุก 15 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ



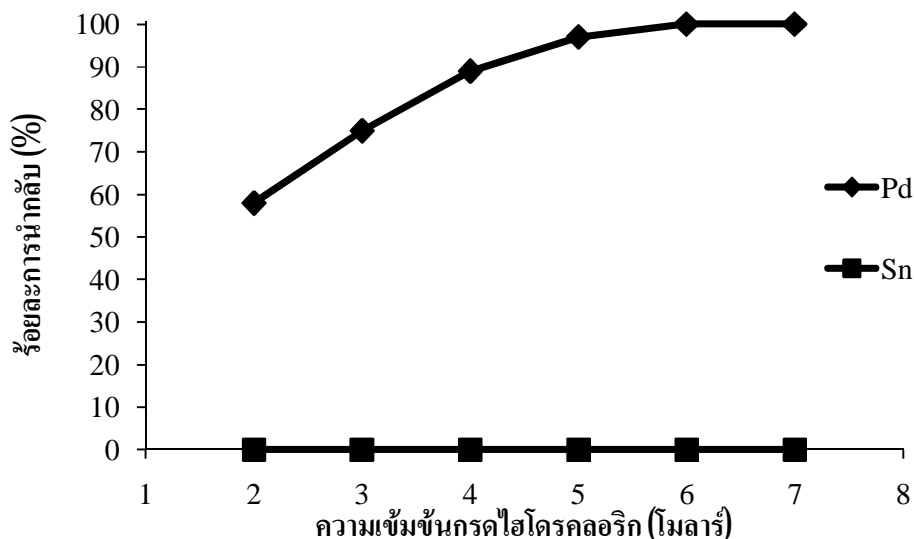
รูปที่ 46 ผลของความเข้มข้น LIX 84I ต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก เมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตรและอัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

4.5 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

การทดลองนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อการนำกลับของไอออนแพลเลเดียม โดยทดลองในช่วงความเข้มข้น 2-7 โมลต่อลิตร อุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารสกัด LIX 84I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและอัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิเมตรต่อนาที) โดยแสดงผลการทดลองในรูปที่ 4.7

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.7 พบว่าเปอร์เซ็นต์การนำกลับของไอออนแพลเลเดียมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากสมการของปฏิกิริยาการนำกลับ ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกจึงส่งผลให้กระบวนการสามารถนำกลับไอออนแพลเลเดียม ได้เพิ่มขึ้นจนถึง 100% ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกเท่ากับ 6 โมลต่อลิตร ซึ่งก็เป็นไปตามหลักของ เฮนรี หลุยส์ เดอ ชาเตอริเยอร์ (Desch, 1938) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกมากกว่า 6 โมลต่อลิตร พบว่าปริมาณกรดไฮโดรคลอริกมีปริมาณมากเกินไป ทำให้กระบวนการนำกลับไอออนแพลเลเดียมยังคงที่ที่ 100% ส่วน ไอออนดีบุกไม่สามารถนำกลับได้เลย เนื่องจาก Sn(IV) ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก (Linha et al., 1998)

ฉะนั้นความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงคือ 6 โมลต่อลิตร



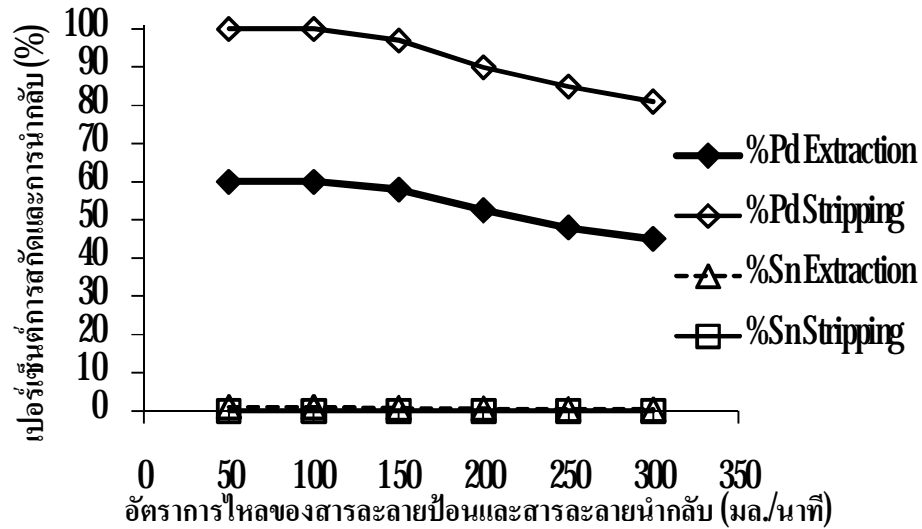
รูปที่ 47 ผลกระทบของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกต่อการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกโดยอุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารสกัด LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรและอัตราการไหลของสารละลายป้อนเท่ากับอัตราการไหลของสารละลายนำกลับ ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

46 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับของ ไอออนแพลเลเดียมด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

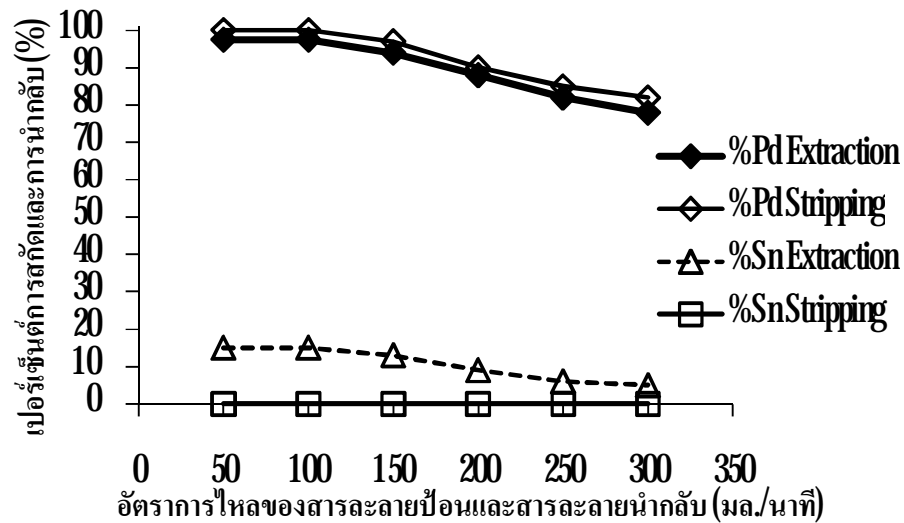
เปอร์เซ็นต์ของการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่อัตราการไหลค่าต่างๆ โดยที่สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s$) แสดงดังรูปที่ 48(a) กรณี LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ 48(b) กรณี LIX 84-I เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร โดยเปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับมีค่าสูงสุดที่อัตราการไหลเท่ากับ 50 และ 100 มิลลิลิตรต่อนาที โดยอัตราการไหลที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นอัตราการไหลที่เหมาะสมเนื่องจากให้กำลังการผลิตที่สูงกว่า 50 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับมีค่าลดลงเนื่องมาจากเวลาที่สารละลายอยู่ในโมดูลเยื่อแผ่นเหลวลดลง (residence time) ทำให้เวลาของทั้งวัฏภาคสารละลายป้อนและวัฏภาคสารละลายนำกลับสัมผัสกับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลวลดลง ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงลดลงตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองก่อนหน้านี้ (Ramakul et al., 2009)

ในรูปที่ 48(a) LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร เปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับสำหรับไอออนแพลเลเดียมคือ 60 และ 100% สำหรับไอออนดีบุกเปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับคือ 1

และ 0% ตามลำดับ รูปที่ 48(b) LIX 84-I เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร เปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับ สำหรับไอออนแพลเลเดียม คือ 97.5 และ 100 % สำหรับไอออนดีบุกเปอร์เซ็นต์การสกัดและนำกลับคือ 15 และ 0% ตามลำดับ



(a)

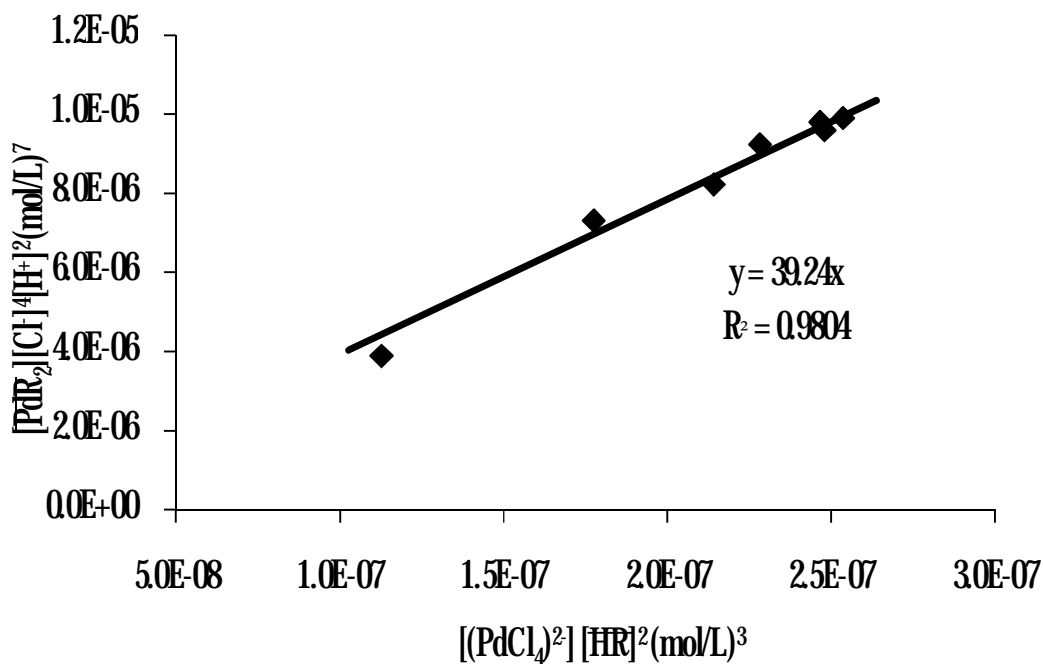


(b)

รูปที่ 48 ผลของอัตราการไหลต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก โดยที่อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 เมื่อ (a) LIX 84-I เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร และ (b) LIX 84-I เข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร

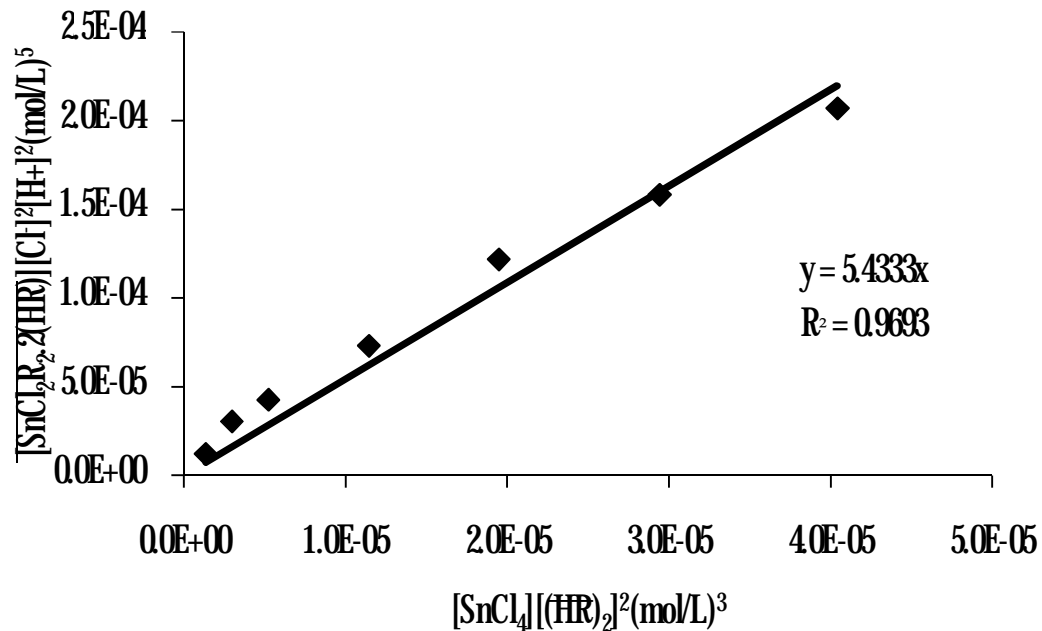
47 การคำนวณค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium Constant, K_{ex})

ค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมจากสมการ (43) ซึ่งค่าคงตัวสมดุลที่อ่านได้จากความชันของกราฟในรูปที่ 49 มีค่า $K_{ex, Pd} = 39.24$ (โมลต่อลิตร)⁴



รูปที่ 49 แสดงการสร้างกราฟเพื่อหาค่าคงตัวสมดุลของการสกัดไอออนแพลเลเดียมด้วยสารสกัด LIX 84-I โดยที่ อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

ค่าคงตัวสมดุลของการสกัดไอออนดีบุกจากสมการ (44) ซึ่งค่าคงตัวสมดุลที่อ่านได้จากความชันของกราฟในรูปที่ 410 มีค่า $K_{ex,Sn} = 5.433$ (โมลต่อลิตร)²



รูปที่ 410 แสดงการสร้างกราฟเพื่อหาค่าคงตัวสมดุลของสกัดไอออนดีบุกด้วยสารสกัด LIX 84-I โดยที่ อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

4.8 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D)

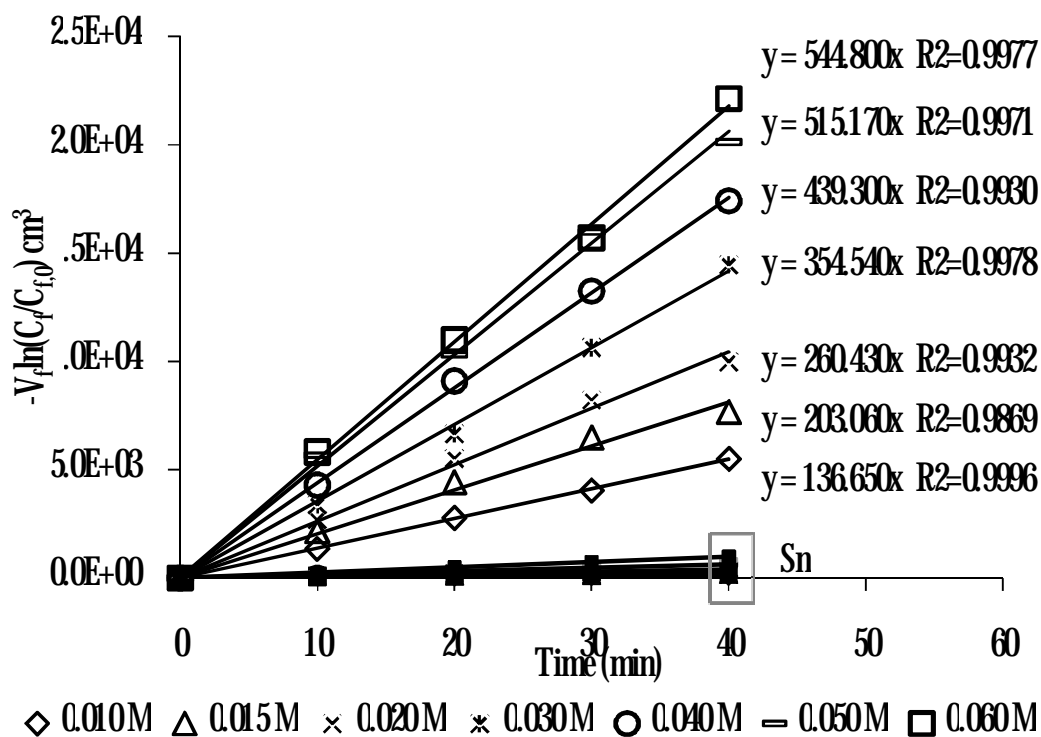
การหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมโดยใช้สมการที่ (211) และ ไอออนดีบุกโดยใช้สมการที่ (212) ตามลำดับ ได้แสดงผลการคำนวณในตารางที่ 4.2 โดยพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของปฏิกิริยาการสกัดเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารสกัดที่เพิ่มขึ้น (Pancharoen et al., 2010)

ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก

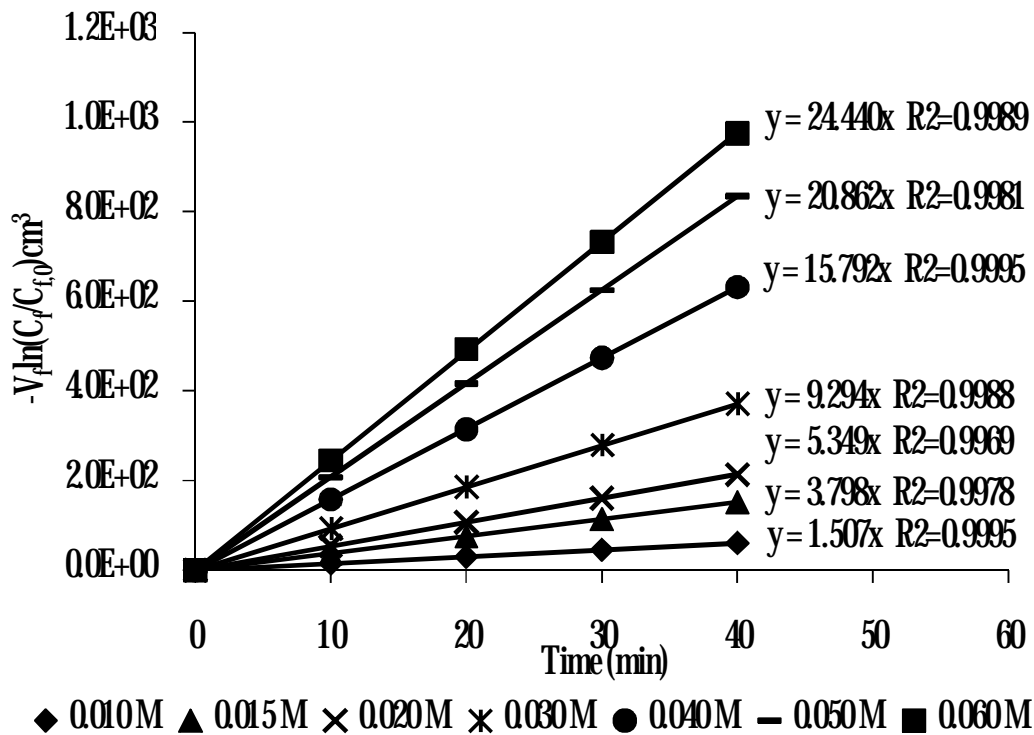
LIX 84-I (โมล/ลิตร)	0.010	0.015	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060
D_{Pb}	1.090	2.453	4.360	9.810	17.440	27.250	39.240
D_{Sn}	0.006	0.014	0.024	0.054	0.097	0.151	0.217

49 การคำนวณสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient, P)

การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ในช่วง 0.01-0.06 โมลต่อลิตรต่อค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่เวลาต่างๆในระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงโดยใช้สมการที่ (213) และ (214) โดยการสร้างกราฟระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f0})$ กับเวลา (t) แสดงดังรูปที่ 411 สำหรับไอออนแพลเลเดียมและรูปที่ 412 สำหรับไอออนดีบุก จะได้ความชันของกราฟคือ $A \times f / (f+1)$ ซึ่งทำให้หาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน ดังแสดงในตารางที่ 43



รูปที่ 411 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f0})$ ของไอออนแพลเลเดียมในสารละลายป้อนกับเวลา ในช่วงความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.01-0.06 โมลต่อลิตร เมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f=Q_s=100$ มิลลิเมตรต่อนาที)



รูปที่ 412 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f0})$ ของไอออนคีนุกในสารละลายป้อนกับเวลาที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84I 0.01-0.06 โมลต่อลิตร เมื่ออุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

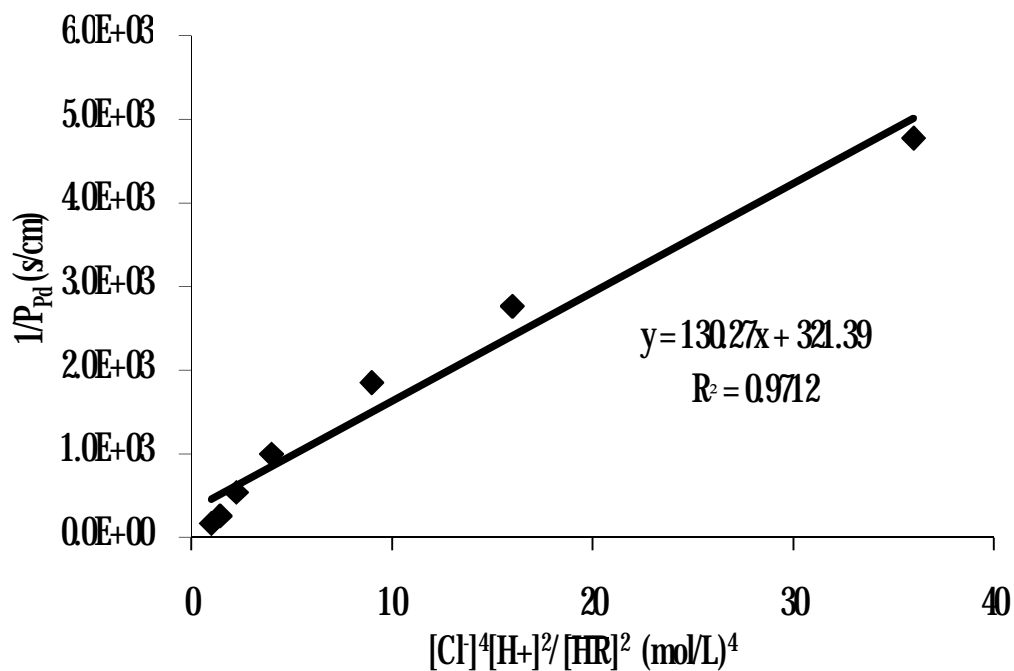
ตารางที่ 43 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) ของไอออนแพลเลเดียมและไอออนคีนุกที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ในช่วง 0.01-0.06 โมลต่อลิตร

LIX 84I	0.01	0.015	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
$P_{Hl} (cm/s \times 10^4)$	2.096	3.623	5.409	10.070	18.670	39.374	60.500
$P_{Sn} (cm/s \times 10^4)$	0.018	0.046	0.064	0.112	0.193	0.257	0.303

410 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (The Mass Transfer Coefficients)

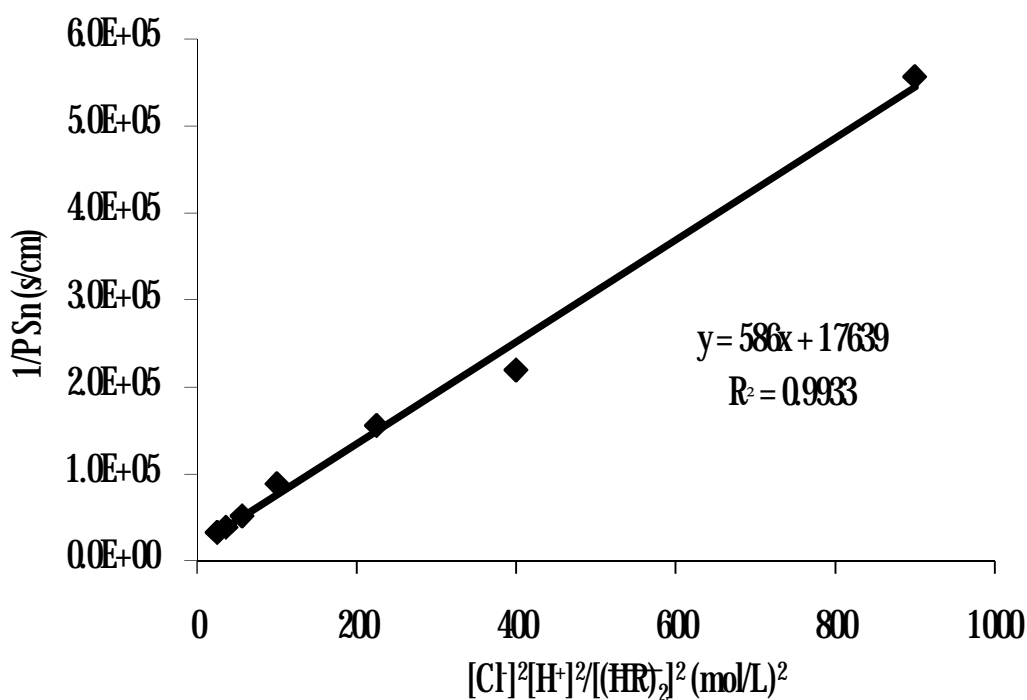
จากผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (P) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนคีนุกเมื่อเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ในสารละลายเชื่อมแผ่นเหลวที่พยางค์ด้วยเส้นใยกลวงดังแสดงในตารางที่ 43 สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของ

สารละลายป้อน (k_{Pd}) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_{mPd}) สำหรับไอออนแพลเลเดียมได้จากสมการที่(2.23) โดยสร้างกราฟระหว่าง $1/P_{\text{Pd}}$ กับ $[\text{Cl}^-]^4[\text{H}^+]^2/[\text{HR}]^2$ ดังแสดงในรูปที่ 413 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์ การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_{mPd}) ได้จากความชันของกราฟซึ่งคือ $r_i/(r_{\text{hr}} K_{\text{expd}} \cdot k_{\text{mPd}})$ และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารละลายป้อน (k_{Pd}) ได้จากจุดตัดแกน $1/P_{\text{Pd}}$ โดยได้ค่าของ k_{Pd} และ k_{mPd} ดังนี้ 3.11×10^{-3} และ 1.75×10^{-4} เซนติเมตรต่อวินาทีตามลำดับ โดยขั้นตอนควบคุมกระบวนการถ่ายเทมวลของไอออนแพลเลเดียมคือกระบวนการที่สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนแพลเลเดียมแพร่ซึมผ่านวฏภาคเยื่อแผ่นเหลวไปยังผิวสัมผัสระหว่างวฏภาคสารละลายนำกลับกับวฏภาคเยื่อแผ่นเหลว



รูปที่ 413 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_{\text{Pd}}$ กับ $[\text{Cl}^-]^4[\text{H}^+]^2/[\text{HR}]^2$ ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84I 0.01- 0.06 โมลต่อลิตร โดยอุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหล เท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

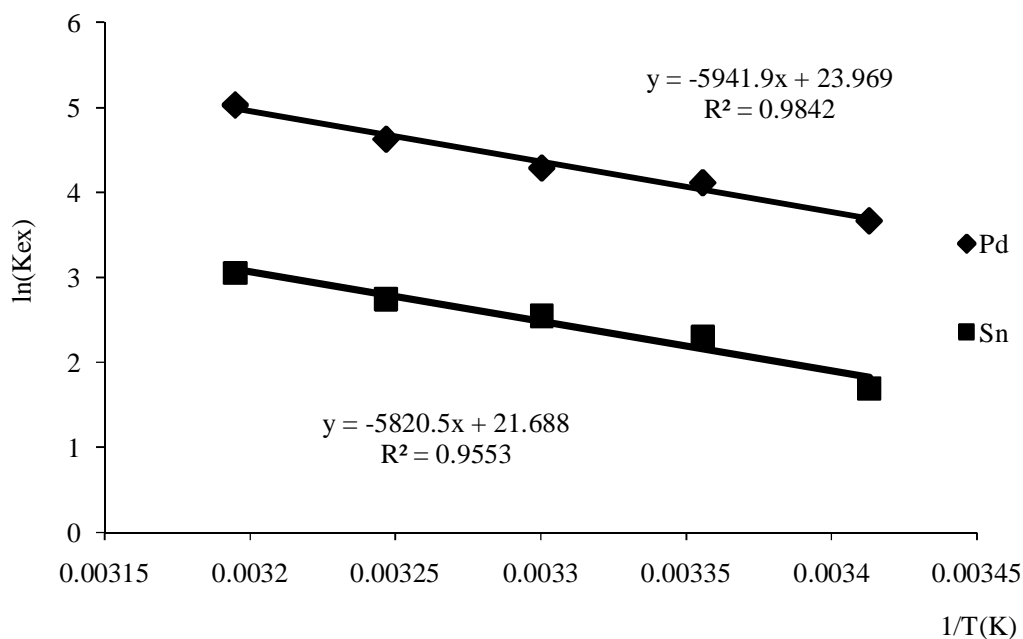
จากตารางที่ 43 สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารละลายป้อน ($k_{i,Sn}$) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว ($k_{m,Sn}$) สำหรับไอออนดีบุกได้จากสมการที่ (2.24) โดยสร้างกราฟระหว่าง $1/P_{Sn}$ กับ $[Cl^-]^2[H^+]^2/[(HR)_2]^2$ ดังแสดงในรูปที่ 414 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเยื่อแผ่นเหลว ($k_{m,Sn}$) ได้จากความชันของกราฟซึ่งคือเทอม $r_i/(r_{hr} K_{ex,Sn} k_{m,Sn})$ และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารละลายป้อน ($k_{i,Sn}$) ได้จากจุดตัดแกน $1/P_{Sn}$ โดยได้ค่าของ $k_{i,Sn}$ และ $k_{m,Sn}$ ดังนี้ 5.7×10^{-5} และ 218×10^{-4} เซนติเมตรต่อวินาที ตามลำดับ โดยขั้นตอนควบคุมกระบวนการถ่ายเทมวลของไอออนดีบุกคือกระบวนการที่ไอออนดีบุกแพร่ไปที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคสารละลายป้อนกับวัฏภาคเยื่อแผ่นเหลว



รูปที่ 414 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_{Sn}$ กับ $[Cl^-]^2[H^+]^2/[(HR)_2]^2$ ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84 1.001 - 0.06 โมลต่อลิตร โดยอุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

411 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (The effect of Temperature with extraction equilibrium)

หัวข้อของการทดลองนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาโดยทำการศึกษาอุณหภูมิของระบบที่ 20 25 30 35 40 °C ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84 - I 0.01 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากับ 100 มิลลิลิตรต่อนาที โดยค่าของ ΔH และ ΔS สามารถคำนวณได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln K_{ex}$ กับ $1/T$ ดังสมการที่ (227) และรูปที่ 415 ค่าของ ΔH และ ΔS สำหรับไอออนแพลเลเดียมเท่ากับ 49.4 kJ/mol และ 199 J/(mol.K) ตามลำดับ สำหรับไอออนดีบุกเท่ากับ 48.4 kJ/mol และ 180 J/(mol.K) ตามลำดับ ค่าบวกของ ΔH คือปฏิกิริยาการสกัดเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนและค่าบวกของ ΔS และลบของค่า ΔG คือปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้ ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 44 (Rare et al., 2006)

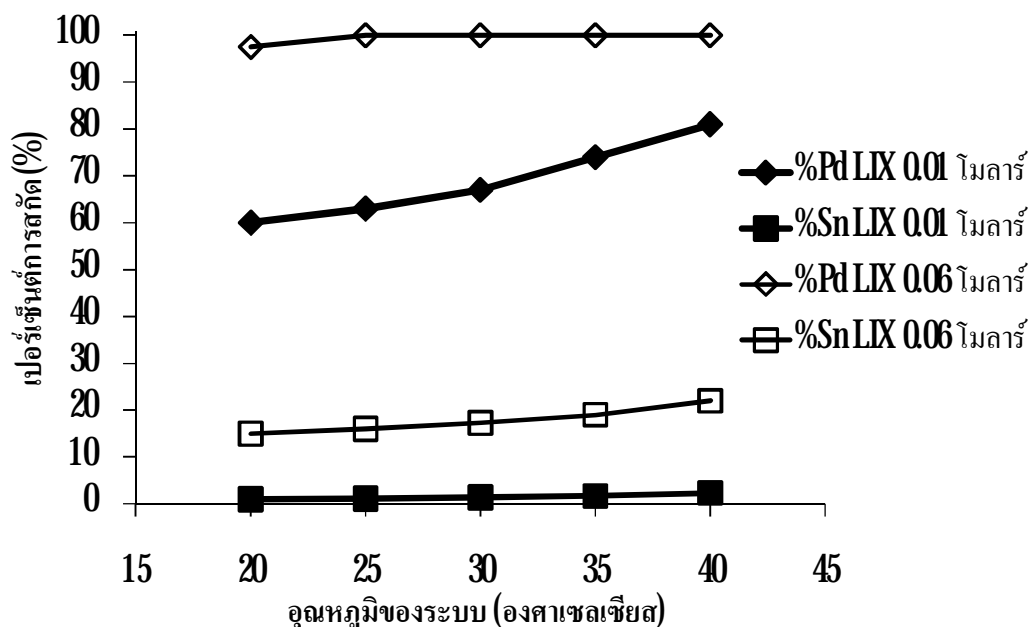


รูปที่ 415 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_{ex, Pd})$ และ $\ln(K_{ex, Sn})$ กับ $1/T$

ตารางที่ 44 ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I 0.01 โมลต่อลิตร

อุณหภูมิ (°C)	$K_{ex, Pd}$	$K_{ex, Sn}$	ΔG_{Pd}° (KJ/mol)	ΔG_{Sn}° (KJ/mol)	D_{Pd}	D_{Sn}
20	39.2	5.4	-8.9	-8.4	1.090	0.006
25	61.3	10.0	-10.2	-9.8	1.703	0.011
30	73.1	12.8	-10.8	-10.5	2.030	0.014
35	102.5	15.6	-11.9	-11.2	2.846	0.017
40	153.5	21.2	-13.1	-11.9	4.263	0.020

จากตารางที่ 44 พบว่าค่าคงตัวการสกัด (K_{ex}) สัมประสิทธิ์การกระจาย (D) มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและที่อุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส มีค่าคงตัวการสกัดและสัมประสิทธิ์การกระจายสูงสุด ซึ่งก็แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลโดยตรงต่อปฏิกิริยาการสกัดและส่งผลให้การเปอร์เซ็นต์การสกัดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยสามารถสรุปค่าเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกดังแสดงในรูปที่ 416



รูปที่ 416 แสดงผลของอุณหภูมิระบบต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก เมื่อค่า pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการใช้เท่ากัน ($Q_f=Q_s=100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

สรุปผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การสกัดของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I สองความเข้มข้นเปรียบเทียบกันคือที่ 0.01 และ 0.06 โมลต่อลิตร ดังแสดงผลการสกัดดังรูปที่ 416 โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การสกัดเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากค่า ΔG ติดลบ นอกเหนือจากนั้นอ้างอิงจากสมการของ Stokes-Einstein (Cappelz et al, 2007) ดังสมการที่ (45) เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นทำให้เยื่อแผ่นเหลว สารสกัดและสารละลายมีความหนืดลดลง ทำให้ง่ายต่อการทำปฏิกิริยาการสกัดและง่ายต่อการแพร่ซึมผ่าน (Luccio et al., 2000) ซึ่งสุดท้ายก็ตามมาด้วยเปอร์เซ็นต์การสกัดที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 416 ไอออนแพลเลเดียมสามารถสกัดได้ 100 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิของระบบมีค่าตั้งแต่ 25 องศาเซลเซียสขึ้นไป โดยสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกคือความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ความเข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเท่ากับ 100 มิลลิลิตรต่อนาที pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3 และอุณหภูมิของระบบเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส โดยสามารถสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนไอออนดีบุกถูกสกัดได้ 16 เปอร์เซ็นต์แต่ไม่สามารถนำกลับไอออนดีบุกได้เลย ดังนั้น ไอออนดีบุกจึงเหลืออยู่ที่สารละลายป้อน 84 เปอร์เซ็นต์ โดยไอออนโลหะทั้งสองคือไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกมีความบริสุทธิ์สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์

$$D = \frac{k_B T}{6\pi m r} \quad (45)$$

เมื่อ

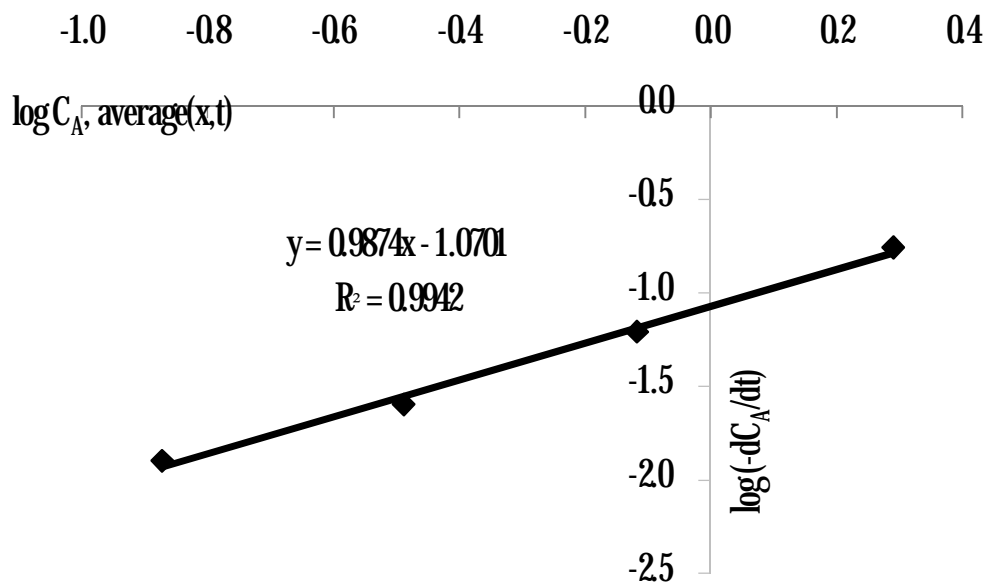
- D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient)
 T คือ อุณหภูมิของระบบ ที่เกิดการแพร่ซึมผ่าน
 m คือ ความหนืดของเยื่อแผ่นเหลว
 r คือ รัศมีของโมเลกุลที่แพร่ผ่านเยื่อแผ่นเหลว
 k_B คือ Boltzmann constant

412 การหาอันดับของปฏิกิริยา (Reaction order, m)

ในงานวิจัยนี้สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกได้จากสมการที่ (2.31) ดังนี้

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = m \log C_A + \log k_f$$

โดยความชันจากรูปที่ 417 จะได้อันดับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมและจุดตัดที่ได้ก็คือค่าคงตัวปฏิกิริยาหรือค่า k_f นั้นเอง เพื่อง่ายต่อการศึกษาข้อมูล จึงได้สรุปข้อมูลอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงตัวปฏิกิริยาในรูปแบบตาราง ดังแสดงในตารางที่ 45



รูปที่ 417 แสดงการหาอันดับของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียม ความเข้มข้น LIX 84-1001 โมลต่อลิตร อุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f=Q_s=100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

ตารางที่ 45 สรุปผลการคำนวณอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงตัวปฏิกิริยาของไอออนแพลเลเดียม และไอออนดีบุก

LIX 84I โมล/ลิตร	Pd(II)			Sn(IV)			ผล
	ความชัน= m	$k_f(\text{min}^{-1})$	R^2	ความชัน= m	$k_f(\text{min}^{-1})$	R^2	
0.01	1.2039	0.00769	0.7232	0.7318	0.00035	0.7247	ไม่ยอมรับ
0.02	1.1312	0.02326	0.7562	0.8036	0.00079	0.8074	ไม่ยอมรับ
0.04	1.0289	0.06126	0.9967	0.9723	0.00272	0.9844	ยอมรับ
0.06	0.9874	0.08509	0.9942	1.0262	0.00301	0.9885	ยอมรับ

หมายเหตุ: ผล คือ ผลการเปรียบเทียบความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เวลาต่างๆในสารละลายป้อน กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ดังแสดงในรูปที่ 418(a)-(d)

จากตารางที่ 45 พบว่าทั้งไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกมีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ($m=1$) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารสกัดขึ้น พบว่าค่าคงตัวปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากสมการที่ (230)

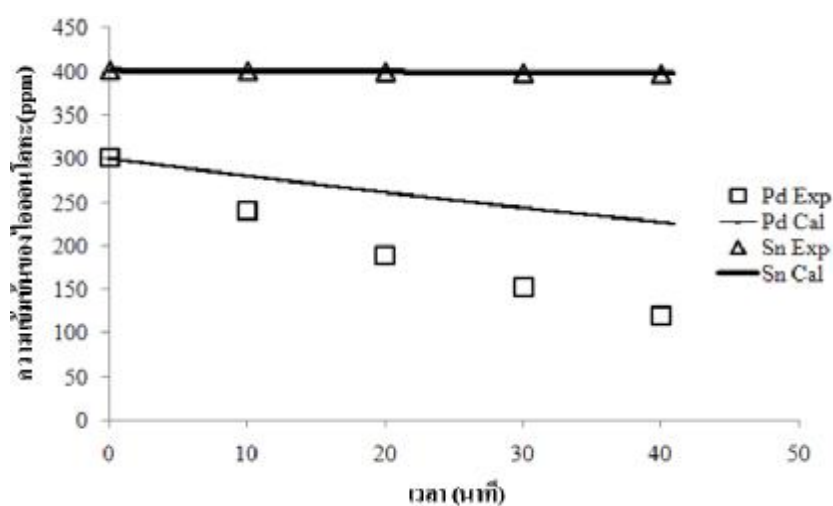
$$-r_A = k_f C_A^m = -\frac{dC_A}{dt}, m=1$$

ทำการอินทิเกรตสมการที่ (230) ตั้งแต่เวลาเริ่มต้น ($t=0$) จนถึงที่เวลาใดๆ (t) จะได้สมการหลังจากการอินทิเกรตดังสมการที่ (46) พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารสกัดขึ้น ค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะ (C_A) ที่เวลาใดๆจะมีค่าลดลง ส่งผลทำให้ค่าคงตัวปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

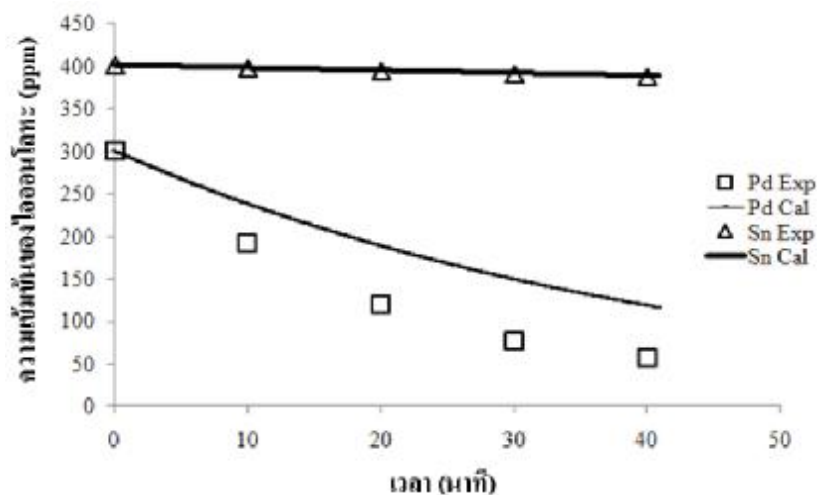
$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (46)$$

413แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก (Flux Model for Extraction of Palladium and Tin Ion)

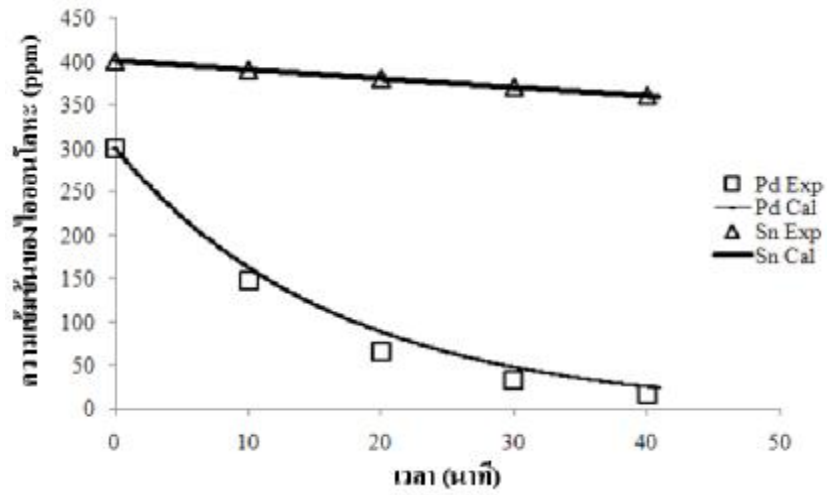
จากรูปที่ 418(a) - (d) เปรียบเทียบความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก ระหว่างค่าจากการทดลองกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆ โดยอาศัยสมการ (233) ใช้หาความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เวลาเริ่มต้นและสมการ (234) ใช้หาความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เวลาใดๆ สารสกัด LIX 84I ศึกษาอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.01 - 0.06 โมลต่อลิตร อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส



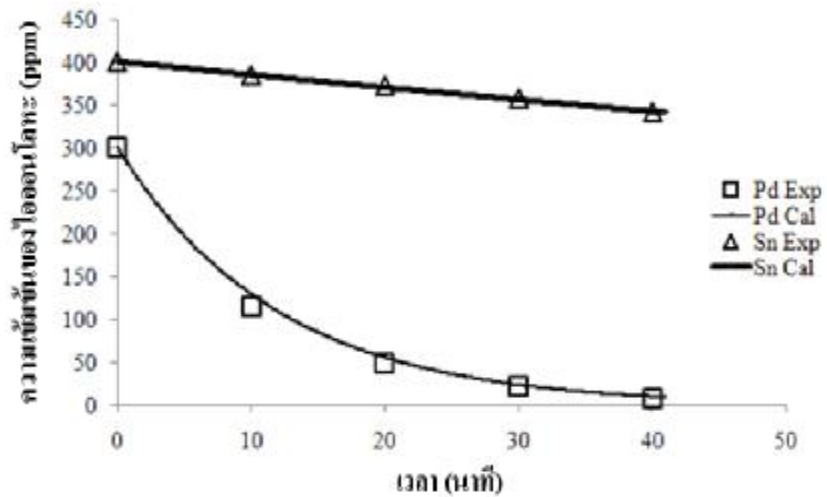
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 418 เปรียบเทียบความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกระหว่างค่าจากการทดลองกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิของระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH ของสารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับมีอัตราการไหลเท่ากัน ($Q_f=Q_s=100$ มิลลิเมตรต่อ นาที) โดยที่ (a) (b) (c) (d) คือความเข้มข้นของ LIX 84-I เท่ากับ 0.01 0.02 0.04 และ 0.06 โมลต่อลิตร ตามลำดับ

จากรูปที่ 418 จะเห็นได้ว่าค่าความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆ โดยผลที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีค่าใกล้เคียงกันดังนั้นจึงสามารถนำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์นี้ไปใช้ในการทำนายความเข้มข้นที่เหลือในสารละลายป้อน เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการปฏิบัติการได้ แต่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์นี้ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากสามารถทำนายความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกได้ดีเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I มากกว่า 0.02 โมลต่อลิตร เนื่องมาจากที่ความเข้มข้นของสารสกัดที่ต่ำกว่า 0.04 โมลต่อลิตร มีการกระจายตัวของสารสกัดในเยื่อแผ่นเหลวต่ำ ทำให้ความสามารถในการสกัดไอออนโลหะเกิดได้ไม่ดี (Ramakul et al., 2006) จึงส่งผลให้การทำนายความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆ ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ไม่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากผลการทดลอง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการสกัดและการนำกลับของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกโดยใช้กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลางโดยมีรูปแบบการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับเป็นแบบสวนทางกันและไหลผ่านโมดูลแบบไหลวนกลับ สารละลายป้อนที่ใช้คือน้ำเสียจากกระบวนการผลิตแผงวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ชนิดอ่อน โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อน ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลว ความเข้มข้นของสารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริก อุณหภูมิของระบบ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ สรุปผลการทดลองดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สรุปผลการทดลอง

ปัจจัยที่ศึกษา	องค์ประกอบ	ช่วงที่ศึกษา	ดีที่สุด
1. สารละลายป้อน	$(\text{PdCl}_2)_2, \text{SnCl}_4$	pH 0.5-3.0	pH 3.0
2. ชนิดของตัวทำละลาย	เคโรซีน โตนเคเคน โทลูอิน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน ออกทานอล	LIX 84-I 0.01 M pH = 3.0 อุณหภูมิ = 20°C HCl 6 M	เคโรซีน
3. สารสกัด	LIX 84-I	0.01 - 0.06 M	0.06 M
4. สารละลายนำกลับ	HCl	2 - 7 M	6 M
5. อัตราการไหลของสารละลายป้อน		50-400 mL/min	100 mL/min
6. อัตราการไหลของสารละลายนำกลับ		50-400 mL/min	100 mL/min
7. อุณหภูมิของระบบ		20 - 40°C	25°C

โดยเมื่อใช้สภาวะที่เหมาะสมดังตารางที่ 51 สามารถสกัดและนำกลับไอออนแพลเลเดียมได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ไอออนดีบุกสามารถสกัดได้ 16 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่สามารถนำกลับได้เลยและนอกจากนี้ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกสามารถทำนายความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกได้ดีเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I มากกว่า 0.02 โมลต่อลิตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในทุกการทดลอง ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายป้อนต้องทำการวัด ค่าความเป็นกรด-เบสก่อนการทดลองทุกครั้งถ้าค่าไม่ได้ให้ปรับความเป็นกรด-เบสตามให้ได้ตามที่กำหนดก่อน ± 0.05 และที่สำคัญเครื่องมือวัด ต้องทำการเทียบวัดกับสารมาตรฐานก่อนทุกครั้ง

2. สารละลายนำกลับไม่ควรเตรียมสารละลายทิ้งไว้ ถ้าจะใช้แล้วค่อยทำการเตรียม กรณีสารละลายที่เหลือจากการทดลองไม่ควรนำมาใช้อีก เนื่องจากความเข้มข้นอาจเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการระเหย

3. ในขณะทำการทดลองเครื่องปั่นกวนด้านสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต้องทำงาน ถ้าไม่ทำงานอาจส่งผลต่อความเข้มข้นของสารละลายป้อนหรือสารละลายนำกลับอาจป้อนเฉพาะสารที่มีความเข้มข้นสูง หรือต่ำเข้าไป ซึ่งอาจส่งผลต่อการทดลอง ไม่ควรมองข้าม

4. การสกัดด้วยระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวงเมื่อมีการใช้ระบบอย่างต่อเนื่อง อาจทำให้สารสกัดที่ละลายอยู่ในเยื่อแผ่นเหลวบางส่วนหลุดออกจากรูพรุนจุลภาคของเยื่อแผ่นเหลวของเส้น ใยกลวงซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพการสกัดลดลงจึงควรรีไซเคิลการไหล และในขั้นตอนการ เตรียมเยื่อแผ่นเหลวควรไหลวนสารสกัดประมาณ 40 นาทีหรือจนกระทั่งแน่ใจว่าสารสกัดอยู่ในรูพรุน จุลภาคของเยื่อแผ่นเหลวเพียงพอต่อการสกัดและนำกลับ

5. งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาอัตราการไหลต่อร้อยละการสกัดและการนำกลับ โดยศึกษาอัตราการไหลที่ 50, 100, 150, 200, 250 และ 300 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลสูงกว่า 100 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าร้อยละการสกัดและนำกลับมีค่าลดลง ดังนั้นอัตราการไหลเป็นปัจจัย ที่สำคัญที่ ผู้วิจัย ต้องควบคุม ให้คงที่ไม่ควรมองข้าม

6 ในการควบคุมอุณหภูมิของระบบควรปรับอุณหภูมิของระบบให้คงที่ก่อนรอประมาณ 10 นาทีจนมั่นใจแล้วว่าอุณหภูมิจะคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วงประมาณ ± 1 องศาเซลเซียส

7. จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ควรศึกษาความเป็นไปได้ในการเพิ่มขนาดของกระบวนการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียม เพื่อที่จะนำมาใช้กับสารละลายป้อนที่มีปริมาณมากๆ และประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม. 2548. การกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว. ราชกิจจานุเบกษา
เล่ม 123 ตอนพิเศษ 11 ง : 14

ภาษาอังกฤษ

Abdusalam, U., Yu, Z., Mamoun, M. 2004. Transport of palladium (II) through hollow fiber supported liquid membrane facilitated by nonylthiourea. Journal of Membrane Science 241(2) : 289-295.

Ahmed, K.A, Ahmed, E.A., Salah, E., Abdel-Lateef, M. 2008. Effect of Pd or Ir on the catalytic performance of Mo/H-ZSM-5 during the non-oxidative conversion of natural gas to petrochemicals. Journal of Natural Gas Chemistry 17: 337-343.

Asimellis, G., Michos, N., Fasaki, I., Kompitsas, M. 2008. Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B 63: 1338-1343.

Asma, Z., Rafik, T., Mahmoud, D., Manuela, H., Francis, V., Isabelle, B., Patrick, S., Claudia, F. 2007. Selective thiacalix [4] arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd (II) and Au (III) extraction by a supported liquid membrane system Separation and Purification Technology 57: 374-379.

Bandekar, V., Dhadke, M. 1998. Solvent extraction separation of tin (IV) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A). Talanta 46: 1181-1186.

Bird, B. Stewart, E., Lightfoot, N. 1960. Transport Phenomena. John Wiley & Sons.

Brown, A., Hernandez, L. 1996. Van't Hoff's Equation for Endoreversible Chemical Reactions. Journal of Physical Chemistry 100(21) : 9193-9195.

- Cappezzo, M., Capellari, C., Pezzin, S., Coelho, L. 2007. Stokes-Einstein relation for pure simple fluids. Journal of Chemical Physics 126: 224516.
- Claudia, F., Victoria, S., Manuela, H. 2002. Separation and Concentration of Pd, Pt, and Rh from Automotive Catalytic Converters by Combining two Hollow-Fiber Liquid Membrane Systems. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 (6) : 1616-1620
- Claudia, F., Victoria, S., Manuela, H. 2003. Selective enrichment of palladium from spent automotive Catalysts by using a liquid membrane system Journal of Membrane Science 223: 39-48
- Coombs, F. 2002. Printed Circuits Handbook 5th Ed. New York: McGraw-Hill.
- Danesi, R., Rickert, G. 1986. Some Observation on the Performance of Hollow Fiber Supported Liquid membrane for Co-Ni Separations. Solvent Extraction and Ion Exchange 4(1) : 149-164
- Dahuron, L., Cussler, L. 1988. Protein extraction with hollow fibers. AIChE Journal 34: 130-136
- Desch, H. (1938). Henry Louis Le Chatelier 1850-1936. Obituary Notices of Fellows of the Royal Society 2 (6) : 250-226
- Electronics.ca Research Network 2010. Flexible Printed Circuit Boards: A Global Strategic Business Report. Web site: <http://www.electronics.ca/presscenter/articles/12421/Global-Flexible-Printed-Circuit-Boards-Market-to-Exceed-16-Billion-by-2015/Page1.html>.
- El-Nadi, A. 2010. Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium JOURNAL OF RARE EARTHS 289(2): 215-220
- Gabaldon, G., Herranz, P., Anton, G., Guinon, L. 2005. Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers potentiostatic operation. Separation and Purification Technology 45: 183-191.
- Gu, Z. 1992. Electrostatic Pseudo-Liquid-Membrane. in Winston Ho, W.S. and Sirka, K.K. (eds.), Membrane Handbook: 867-884 New York: Van Nostrand Reinhold.

- Guo, W., Brantley, W., Clark W., Xiao, J., Papazoglou, E. 2003. Transmission electron microscopic studies of deformed high-palladium dental alloys. Dental Materials 19 : 334-340
- Hesse, R. 2007. Jewelry making through history. Palladium, p 146. an encyclopedia: Greenwood Publishing Group.
- Kasemsestha, I. 1998. Extraction of copper Ion from an Extremely Dilute Solution with Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Master Thesis, Department of Chemical Engineering Graduate School, Chulalongkorn University.
- Komasawa, I., Otake, T., Yamashita, T. 1983. Mechanism Kinetic of Copper Permeation through a Supported Liquid membrane Containing a Hydroxyoxime as a Mobile carrier. Ind. Eng. Chem. Fund 22: 127-131.
- Ladou, J. 2006. Printed circuit board industry. Int. J. Hyg. Environ-Health 209: 211-219
- Linhua, Z., Jing, C., Xuejun, P. 1998. Solvent Extraction of rhodium from aqueous solution of Rh(III)-Sn(II)-Cl system by TBP. Hydrometallurgy 50: 193-203.
- Livingstone, S.E. 1973. The chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. New York: Pergamon Press.
- Luccio, M., Smith, B., Kida, T., Borges, C., Alves, T. 2000. Separation of fructose from a mixture of sugars using supported liquid membranes. Journal of Membrane Science 174: 217-224.
- Marr, R. Kopp, A. 1982. Liquid Membrane Technology a survey of Phenomena, Mechanism Models. International Chemical Engineering 22(1) : 44-59.
- Nam, N., Kim, M., Jang, Y., Kim, J. 2010. Effect of tin on the corrosion behavior of low-alloy steel in an acid chloride solution. Corrosion Science 52: 14-20
- O'Hara, P., Bohrer, M. 1989. Supported Liquid membrane for Copper Transport. Journal of Membrane Science 44: 273-287.

- Panchaoren, U., Ramakul, P., Pattaveekongka, W. 2005. Purely Extraction and Separation of Mixture of Cerium (IV) and Lanthanum (III) Via Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 11(6) : 926-931.
- Panchaoren, U., Somboonpanya, S., Chaturabul, S., Lothongkum, A. W. 2010. Selective removal of mercury as HgCl_4^{2-} from natural gas well produced water by TOA via HFSLM. Journal of Alloys and Compound 489(1) : 72-79.
- Panchaoren, U., Wongsawa, T., Lothongkum, A.W., 2011. A Reaction Flux Model for Extraction of Cu(II) with LIX 84I in HFSLM. Separation Science and Technology. Doi : 10.1080/01496395.2011.595287.
- Pattaveekongka, W., Ramakul, P., Assabumrungrat, S., Panchaoren, U. 2006. Transport of Cerium, Lanthanum, Neodymium and palladium Via Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Base on Equilibrium Theory. Journal of Chinese Institute of Chemical Engineering 37(3) : 227-238.
- Pattaveekongka, W., Vijitchalemping, N., Panchaoren, U. 2003. Selective Recovery of Palladium from Used Aqua Regia by Hollow Fiber Supported with Liquid Membrane. Korean Journal of Chemical Engineering 20(6) : 1092-1096.
- Porter C. 1990. Handbook of Industrial Membrane Technology. New Jersey: Noyes Publications.
- Ramakul, P., Panchaoren, U. 2003. Synergistic Extraction and Separation of Mixture of Lanthanum and Neodymium by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Korean Journal of Chemical Engineering 20(4) : 724-730.
- Ramakul, P., Pattaveekongka, W., Panchaoren, U. 2005. Selective Separation of Trivalent and Tetravalent Lanthanide from Mixture by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Journal of Chinese Institute of Chemical Engineering 36(5) : 459-465.
- Ramakul, P., Pattaveekongka, W., Panchaoren, U. 2006. Mass transfer modeling of membrane carrier system for extraction of Ce(IV) from sulfate media using hollow fiber supported liquid membrane. Korean Journal of Chemical Engineering 23(1) : 85-92.

- Ramakul, P., Songkum E., Pattaweekongka W., Hronec M., Panchaoren U. 2006 Permeation study on the hollow-fiber supported liquid membrane for the extraction of Cobalt (II). Korean Journal of Chemical Engineering 23(1) : 117-123
- Ramakul, P., Supajaron, T., Prapasawat, T., Panchaoren U., Lothongkum, A. 2009. Synergistic separation of yttrium ions in lanthanide series from rare earths mixture via hollow fiber supported liquid membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15(2) : 224-228.
- Rane, M., Venugopal, V. 2006. Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84-I. Hydrometallurgy 84: 54-59.
- Rathore, N., Sorawane, J., Kumar, A., Venugopalan, A., Singh, R., Bajpai, D., Shukla, J. 2001. Hollow Fiber Supported Liquid Membrane: A Novel Technique for Separation and Recovery of Plutonium from Aqueous Acidic Waste. Journal of Membrane Science 189: 119-128
- Reddy, R., Raju, B., Lee, Y., Park, K. 2010. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84-I and Alanine 336. Journal of Hazardous Materials 180: 253-258
- Rovira, M., Sastre, A. 1998. Modeling of mass transfer in facilitated supported liquid membrane transport of palladium (II) using di-(2-ethylhexyl) thiophosphoric acid. Journal of Membrane Science 149: 241-250
- Saleh, M., Said, A., El-Shahawi, S. 2001. Extraction and recovery of Au, Sb and Sn from electrorefined solid waste. Analytica Chimica Acta 436: 69-77.
- Sastre, A., Kumar, A., Shukla, J., Singh, R. 1998. Improved techniques in liquid membrane Separations: an overview. Separation and Purification Methods 27(2) : 213-298
- Schultz, G. 1988. Separation Techniques with Supported Liquid Membrane. Desalination 68 : 191-202.

- Shiau, C., Chen, P. 1993. Theoretical Analysis of Copper-Ion Extraction through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane. Separation Science and Technology 28(13-14) : 2149-2165.
- Strathmann, H., Giomo, L., Drioli, E. 2006. An introduction to membrane science and technology. Publisher CNR Roma: ISBN 88-8080-063-9
- Swain, B., Jeong J., Kim S., Lee, J. 2010. Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300. Hydrometallurgy 104: 1-7.
- Tavlarides, L., Bae, J., Lee, C. 1987. Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation. Separation Science and Technology 22(2&3) : 581-617.
- Teramoto, M., Masayuma, H., Takaya, H., Asano, S. 1987. Development of spiral-type supported liquid membrane module for separation and concentration metal ions. Separation Science and Technology 22(11) : 2175-2201.
- Virolainen, S., Ibara, D., Paatero, E. 2011. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. Hydrometallurgy 107: 56-61.
- Whitten, K., Davis, R., Peck M. 2000. General Chemistry. Saunders College Publishing
- Yang, M., Cussler, E. 1986. Designing Hollow Fiber Contractor. AIChE 32(11) : 1910-1916
- Yang X., Gu Z., Fane, A. 1998. Multicomponent separations by a combined extraction/electrostatic pseudo-liquid membrane (I): Separation of Al, La, Sm and Y. Hydrometallurgy 49(3) : 275-288
- Zou, L., Chen, J., Pan, X. 1998. Solvent extraction of rhodium from aqueous solution of Rh III-SnII - Cl system by TBP. Hydrometallurgy 50: 193-203.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการศึกษา

ก-1 ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant, K_{ex}) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียม

จากปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมในสมการที่ 4.3 เขียนความสัมพันธ์ค่าคงที่สมดุลได้ดังนี้

$$K_{ex, Pd} = \frac{[PdR_2] \cdot [Cl^-]^4 \cdot [H^+]^2}{[(PdCl_4)^{2-}] \cdot [HR]^2} \quad (ก-1)$$

ก-2 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D) (Rathore et al., 2001)

$$D_{Pd} = \frac{[PdR_2]}{[(PdCl_4)^{2-}]} = \frac{K_{ex, Pd} [HR]^2}{[Cl^-]^4 [H^+]^2} \quad (ก-2)$$

ก-3 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient, P) (Danesi, 1984)

$$-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right) = AP \frac{f}{f+1} t \quad (ก-3)$$

โดยที่

$$f = \frac{Q_f}{PLepNr_i} \quad (ก-4)$$

เมื่อ

- P** = ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (เซนติเมตรต่อวินาที)
C_{f0} = ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)
C_f = ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมที่เวลา **t** (โมลต่อลิตร)

A	=	พื้นที่การถ่ายโอนมวล	(ตารางเซนติเมตร)
V_f	=	ปริมาตรของสารละลายป้อน	(ลูกบาศก์เซนติเมตร)
Q_f	=	อัตราการไหลของสารละลายป้อน	(ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที)
L	=	ความยาวของเส้นใยกลวง	(เซนติเมตร)
N	=	จำนวนเส้นใยกลวงในโมดูล	(เส้น)
r_f	=	รัศมีภายในของเส้นใยกลวง	(เซนติเมตร)
e	=	ความพรุนของเส้นใยกลวง	
π	=	3.1416	

ก-4 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล (Mass Transfer Coefficient)

ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของการถ่ายโอนมวลกับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล (Rathore et al., 2001)

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{k_i} + \frac{r_i}{r_m} \frac{1}{P_m} + \frac{r_i}{r_o} \frac{1}{k_s} \quad (\text{ก-5})$$

เมื่อ

r_m	=	รัศมี Log-mean ของเส้นใยกลวง
r_o	=	รัศมีภายนอกของเส้นใยกลวง
k_i	=	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน
k_s	=	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายนำกลับ
P_m	=	ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว

ก-5 ความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D) ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเยื่อแผ่นเหลว (Permeability Coefficient, P_m) และค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant, K_{eq}) (Rathore et al., 2001)

$$P_{m,Pd} = D k_{m,Pd} \quad (\text{ก-6})$$

$$P_{m,Pd} = \frac{K_{ex,Pd} k_{m,Pd} [HR]^2}{[Cl]_4 [H^+]^2} \quad (ก-7)$$

$$\frac{1}{P_{Pd}} = \frac{1}{k_{i,Pd}} + \frac{f_i}{\eta_{lm}} \frac{1}{\frac{K_{ex,Pd} k_{m,Pd} [HR]^2}{[Cl]_4 [H^+]^2}} \quad (ก-8)$$

เมื่อ

$k_{m,Pd}$ = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของแพลเลเดียมผ่านเยื่อแผ่นเหลว

ก-6 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา (The Effect of Temperature with Extraction Equilibrium)

จากนิยามของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) (Brown et al., 1996)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (ก-9)$$

โดยที่

ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (kJ/mol)

ΔH คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (kJ/mol)

ΔS คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (J/mol.K)

T คือ อุณหภูมิ (K)

จะได้สมการของ **Vant Hoff** อยู่ในรูปแบบสมการเชิงเส้น

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (ก-10)$$

ก-7 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก
(Flux Model for Extraction of Palladium and Tin Ion)

ที่เวลาเริ่มต้น ($t=0$):

$$C_A(x,0) = C_A(0,0) \exp\left(-\frac{k_f A_c x}{Q}\right), 0 \leq x \leq L \quad (\text{ก-11})$$

ที่เวลา t ใดๆ (t):

$$\bar{C}_A(L,t) = \exp(-k_f t_0) \bar{C}_A(0,t-t_0) \cdot u(t-t_0) \quad (\text{ก-12})$$

โดยที่

$$u(t-t_0) = \text{unit function}$$

$$u(t-t_0) = 0, t < t_0$$

$$u(t-t_0) = 1, t \geq t_0$$

$$\bar{C}_A(L,t) = C_A(L,t) - C_A(L,0)$$

$$t_0 = \frac{A_c L}{Q}$$

เมื่อ

A_c คือ พื้นที่หน้าตัดของมอดูลเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)²

Q คือ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ (มิลลิลิตรต่อนาที)

ภาคผนวก ข

ข้อมูลดิบและผลการคำนวณ

ตารางที่ ข-1 ผลของการศึกษาค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายป้อนต่อการสกัดและการนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก (ดูตัวอย่างการคำนวณได้จากภาคผนวก ค-1 และ ค-2)

PH	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ
	ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก	ขาออก		
0.5	303.75	210.53	67.67	30.69	72.59	400.35	398.15	0.00	0.55	0.00
1.0	300.75	180.30	99.77	40.05	82.83	398.32	395.91	0.00	0.61	0.00
1.5	306.65	168.80	128.44	44.96	93.17	396.94	394.11	0.00	0.71	0.00
2.0	296.32	137.69	155.17	53.53	97.82	399.61	396.21	0.00	0.85	0.00
2.5	297.54	127.51	167.34	57.14	98.42	403.35	399.39	0.00	0.98	0.00
3.0	300.75	120.311	180.44	60.00	100.00	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f=300ppm, [Sn]_f= 400 ppm, อุณหภูมิ=20 องศาเซลเซียส, [LIX 84]_m = 0.01 โมลต่อลิตร, [HCl]_s=6โมลต่อลิตร Q_f=Q_s=100 มิลลิลิตรต่อ นาที

ตารางที่ ข-2 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการสกัดและการนำกลับของ ไอออนแพลเลเดียมและ ไอออนดีบุกด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)

สารละลายอินทรีย์	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การสกัด	% การนำกลับ
	ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก	ขาออก		
เคโรซีน	300.75	120.3	180.40	60.00	99.97	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00
โตเดเคน	293.00	131.81	159.74	55.01	99.10	388.31	384.57	0.00	0.96	0.00
โทลูอิน	302.00	142.09	147.63	52.95	92.32	391.94	388.44	0.00	0.89	0.00
คลอโรฟอร์ม	303.12	197.87	53.97	34.72	51.28	393.62	390.50	0.00	0.79	0.00
ไดคลอโรมีเทน	307.86	219.43	30.76	28.72	34.79	403.34	400.12	0.00	0.80	0.00
ออกทานอล	294.13	217.68	23.35	25.99	30.54	404.35	401.33	0.00	0.75	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f = 300 ppm, [Sn]_f = 400 ppm, อุณหภูมิระบบ = 20 องศาเซลเซียส, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, [LIX 84]_m = 0.01 โมลต่อลิตร และ [HCl]_s = 6 โมลต่อลิตร

ตารางที่ ข-3 ผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัด ไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก

[LIX 84-I] โมลต่อลิตร	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การสกัด	% การ นำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การสกัด	% การ นำกลับ
	ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก	ขาออก		
0.01	300.75	120.31	180.44	60.00	100.00	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00
0.015	296.31	83.00	213.30	71.99	99.99	398.36	388.4	0.00	2.50	0.00
0.02	299.95	57.00	242.90	81.00	99.98	395.13	381.37	0.00	3.48	0.00
0.03	304.32	27.40	275.90	91.00	99.63	394.99	371.20	0.00	6.02	0.00
0.04	306.14	16.84	288.72	94.50	99.80	397.33	357.40	0.00	10.05	0.00
0.05	300.76	10.54	290.06	96.50	99.94	406.24	352.56	0.00	13.21	0.00
0.06	293.46	7.34	286.09	97.50	99.99	404.12	343.50	0.00	15.00	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f = 300 ppm, [Sn]_f = 400 ppm, อุณหภูมิระบบ = 20 องศาเซลเซียส, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, [HCl]_s = 6 โมลต่อลิตร และ Q_f = Q_s = 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ข-4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายนำกลับต่อเปอร์เซ็นต์การนำกลับไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก

[LIX 84-I] โมลต่อลิตร	[HCl] โมลต่อลิตร	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ
		ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก	ขาออก		
0.01	2	300.75	120.30	104.67	60.00	58.01	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00
	3	298.42	117.30	135.85	60.69	75.01	397.33	393.87	0.00	0.87	0.00
	4	301.78	123.30	158.98	59.14	89.07	395.13	391.32	0.00	0.97	0.00
	5	301.12	124.30	173.59	58.72	98.17	398.36	393.67	0.00	1.18	0.00
	6	300.75	120.31	180.44	60.00	100.00	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00
	7	298.13	118.30	179.83	60.32	100.00	394.99	391.75	0.00	0.82	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f = 300 ppm, [Sn]_f = 400 ppm, อุณหภูมิระบบ = 20 องศาเซลเซียส, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, [LIX 84-I]_m = 0.01 โมลต่อลิตร และ Q_f = Q_s = 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ข-5 ผลของอัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับต่อเปอร์เซ็นต์การสกัด และนำกลับของ ไอออนแพลเลเดียมและ ไอออนดีบุกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พองด้วยเส้นใยกลวง

[LIX 84-I] โมลต่อลิตร	อัตราการไหล (มิลลิเมตรต่อนาที)	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ
		ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก			
0.01	50	300.78	118.30	182.48	60.67	100.00	395.63	391.64	0.00	1.01	0.00
	100	300.75	120.31	180.44	60.00	100.00	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00
	150	301.78	126.05	170.55	58.23	97.05	395.13	392.37	0.00	0.70	0.00
	200	301.12	143.03	142.32	52.50	90.03	398.36	395.97	0.00	0.60	0.00
	250	302.86	157.79	124.41	47.90	85.76	404.33	402.71	0.00	0.40	0.00
	300	298.13	164.27	107.77	44.90	80.51	403.99	402.78	0.00	0.30	0.00
0.06	50	301.57	6.54	295.01	97.83	99.99	400.35	340.10	0.00	15.05	0.00
	100	293.46	7.34	286.09	97.50	99.99	404.12	343.50	0.00	15.00	0.00
	150	298.80	17.93	272.46	94.00	97.00	399.13	347.25	0.00	13.00	0.00
	200	296.77	35.73	235.93	87.96	90.38	407.36	370.70	0.00	9.00	0.00
	250	301.87	54.16	210.56	82.06	85.00	403.33	379.14	0.00	6.00	0.00
	300	299.23	65.61	192.57	78.07	82.43	401.99	384.89	0.00	4.25	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f = 300 ppm, [Sn]_f = 400 ppm, อุณหภูมิระบบ = 20 องศาเซลเซียส, pH ของสารละลายป้อน = 3.0 และ [HCl]_s = 6 โมลต่อลิตร

ตารางที่ ข-6 ผลการทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมที่เวลาต่างๆ (ความเข้มข้นของไอออนโลหะหน่วย ppm)

ผลของการสกัดไอออนแพลเลเดียมที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาท)	ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)						
	0.01	0.015	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
Pd							
0	300.75	296.31	299.95	304.32	306.14	300.76	293.46
10	240.60	207.42	191.97	173.46	150.01	117.30	111.51
20	189.47	142.23	119.98	100.43	67.35	54.14	46.95
30	153.38	100.75	76.49	51.73	33.68	21.05	21.42
40	120.30	82.97	56.99	27.39	16.84	10.53	7.34

ภาวะที่ทดลอง: $[Pd]_f = 300 \text{ ppm}$, $[Sn]_f = 400 \text{ ppm}$, อุณหภูมิระบบ = 20 องศาเซลเซียส, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, $[HCl]_S = 6$ โมลต่อลิตร และ $Q_f = Q_S = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ข-7 ผลการทดลองการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัดไอออนดีบุกที่เวลาต่างๆ (ความเข้มข้นของไอออนโลหะหน่วย ppm)

ผลของการสกัดไอออนดีบุกที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลว (โมลต่อลิตร)						
	0.01	0.015	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
Sn							
0	400.35	398.36	395.13	394.99	397.33	406.24	404.12
10	399.35	395.85	391.62	388.91	387.00	392.43	387.95
20	398.35	393.34	388.14	382.94	377.07	379.02	372.19
30	397.35	390.87	384.70	377.02	367.13	366.02	357.64
40	396.35	388.40	381.30	371.29	357.60	353.43	343.50

ภาวะที่ทดลอง: $[Pd]_f = 300 \text{ ppm}$, $[Sn]_f = 400 \text{ ppm}$, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, $[LIX 84I]_m = 0.01$ โมลต่อลิตร, $[HCl]_s = 6$ โมลต่อลิตรและ $Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ข-8 ผลกระทบของอุณหภูมิในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุกที่ความเข้มข้นของ LIX 84I 0.01 โมลต่อลิตร

อุณหภูมิของระบบ องศาเซลเซียส	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ
	ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก	ขาออก		
20	300.75	120.31	180.44	60.00	100.00	400.35	396.35	0.00	1.00	0.00
25	303.78	112.40	191.38	63.00	100.00	397.32	392.95	0.00	1.1	0.00
30	304.71	100.55	204.16	67.00	100.00	395.17	389.64	0.00	1.4	0.00
35	299.56	77.89	221.67	74.00	100.00	399.23	392.44	0.00	1.7	0.00
40	297.46	56.52	240.94	81.00	100.00	398.742	389.57	0.00	2.3	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f = 300 ppm, [Sn]_f = 400 ppm, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, [LIX 84I]_m = 0.01 โมลต่อลิตร, [HCl]_s = 6 โมลต่อลิตร และ Q_f = Q_s = 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ข-9 ผลกระทบของอุณหภูมิในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวต่อการสกัด ไอออนแพลเลเดียมและ ไอออนดีบุกที่ความเข้มข้นของ LIX 84I 0.06 โมลต่อลิตร

อุณหภูมิของระบบ องศาเซลเซียส	[Pd] _f (ppm)		[Pd] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ	[Sn] _f (ppm)		[Sn] _s (ppm)	% การ สกัด	% การ นำกลับ
	ขาเข้า	ขาออก	ขาออก			ขาเข้า	ขาออก	ขาออก		
20	293.46	7.34	286.09	97.50	99.99	404.116	343.50	0.00	15.00	0.00
25	303.78	0.00	303.78	100.00	100.00	397.32	333.75	0.00	16.00	0.00
30	304.71	0.00	304.71	100.00	100.00	395.17	326.81	0.00	17.30	0.00
35	299.56	0.00	299.56	100.00	100.00	399.23	323.38	0.00	19.00	0.00
40	297.46	0.00	297.46	100.00	100.00	398.742	311.02	0.00	22.00	0.00

ภาวะที่ทดลอง: [Pd]_f = 300 ppm, [Sn]_f = 400 ppm, pH ของสารละลายป้อน = 3.0, [LIX 84I]_m = 0.06 โมลต่อลิตร, [HCl]_s = 6 โมลต่อลิตร และ Q_f = Q_s = 100 มิลลิลิตรต่อนาที

ตารางที่ ข-10 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสกัดไอออนแพลเลเดียมและไอออนดีบุก
(Flux Model for Extraction of Palladium and Tin Ion)

[LIX 84-I] 0.01 โมลต่อลิตร					[LIX 84-I] 0.02 โมลต่อลิตร				
เวลา(นาท)	Pd ^E (ppm)	Pd ^C (ppm)	Sr ^E (ppm)	Sr ^C (ppm)	เวลา(นาท)	Pd ^E (ppm)	Pd ^C (ppm)	Sr ^E (ppm)	Sr ^C (ppm)
0	300.75	300.75	400.35	400.35	0	299.95	299.95	395.13	395.13
10	240.6	284.44	399.35	399.55	10	191.97	237.96	391.62	392.05
20	189.47	269.02	398.35	398.76	20	119.98	188.77	388.14	388.99
30	153.38	254.44	397.35	397.97	30	76.49	149.76	384.7	385.96
40	120.3	240.64	396.35	397.17	40	56.99	118.81	381.3	382.95
[LIX 84-I] 0.04 โมลต่อลิตร					[LIX 84-I] 0.06 โมลต่อลิตร				
เวลา(นาท)	Pd ^E (ppm)	Pd ^C (ppm)	Sr ^E (ppm)	Sr ^C (ppm)	เวลา(นาท)	Pd ^E (ppm)	Pd ^C (ppm)	Sr ^E (ppm)	Sr ^C (ppm)
0	306.14	306.14	397.33	397.33	0	293.46	293.46	404.12	401.35
10	150.01	166.38	387	386.79	10	111.51	116.71	387.95	388.35
20	67.35	90.42	377.07	376.52	20	46.95	53.93	372.19	373.19
30	33.68	49.14	367.13	366.53	30	21.42	23.12	357.64	358.62
40	16.84	26.71	357.6	356.80	40	7.34	9.91	343.5	344.62

โดยที่ E = ผลของความเข้มข้นไอออนโลหะที่ได้จากการทดลองและ C = ผลของความเข้มข้นไอออนโลหะที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณ

ค-1 ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการสกัด

$$\begin{aligned}
 \text{ข้อมูลจากตารางที่ ข-3 ที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I} &= 6 \text{ โมลต่อลิตร} \\
 \text{ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมในสารละลายป้อนขาเข้า} &= 293.46 \text{ ppm} \\
 \text{ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมในสารละลายป้อนขาออก} &= 7.34 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{เปอร์เซ็นต์การสกัด} &= \frac{293.46 - 7.34}{293.46} \times 100 \\
 &= 97.5 \quad (\text{ดังตารางที่ ข-3})
 \end{aligned}$$

ค-2 ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการนำกลับ

$$\begin{aligned}
 \text{ข้อมูลจากตารางที่ ข-3 ที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84I} &= 6 \text{ โมลต่อลิตร} \\
 \text{ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมในสารละลายนำกลับขาออก} &= 286.09 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{เปอร์เซ็นต์การนำกลับ} &= \frac{286.09}{293.46 - 7.34} \times 100 \\
 &= 99.99\% \quad (\text{ดังตารางที่ ข-3})
 \end{aligned}$$

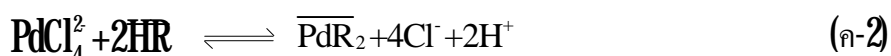
ก-3 ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่สมดุล (Equilibrium Constant, K_{eq}) และค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution Coefficient, D)

1. การคำนวณค่าคงที่สมดุล

$$K_{ex, Pd} = \frac{[PdR_2] \cdot [Cl^-]^4 \cdot [H^+]^2}{[(PdCl_4)^{2-}] \cdot [HR]^2} \quad (ก-1)$$

วิธีการหาค่าความเข้มข้นของสารแต่ละตัว

จากปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมและข้อมูลที่ภาวะความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I 0.06 โมลาร์ซึ่งมีข้อมูลดังนี้



สารละลายป้อนขาเข้า = 2.82×10^3 โมลต่อลิตร (300 ppm)

สารละลายป้อนขาออก = 6.92×10^5 โมลต่อลิตร (7.34 ppm)

สารละลายป้อนที่หายไปทำปฏิกิริยา = $2.82 \times 10^3 - 6.92 \times 10^5$ โมลต่อลิตร
= 2.75×10^3 โมลต่อลิตร

ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายป้อนที่หายไปทำปฏิกิริยาหรือความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน PdR_2 ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียม มีค่าเท่ากับ 2.75×10^3 โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเริ่มต้นมีค่าดังนี้

$PdCl_4^{2-}$ = ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมในสารละลายป้อนขาเข้า 300 ppm
= 2.82×10^3 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{H}^+ &= \text{ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก} \\ &= \mathbf{0.6} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\text{Cl}^- = \mathbf{0.1} \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\begin{aligned} \text{LIX 84I} &= \text{ความเข้มข้นของสารสกัด} \\ &= \mathbf{0.06} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่สมมูลมีค่าดังนี้

$$\begin{aligned} \text{PdCl}_4^{2-} &= \text{ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมในสารละลายป้อนขาออก } \mathbf{7.34 \text{ ppm}} \\ &= \mathbf{6.92 \times 10^5} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}^+ &= \mathbf{0.6 + 2 \times (2.75 \times 10^3)} \text{ โมลต่อลิตร} \\ &= \mathbf{60.55 \times 10^2} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

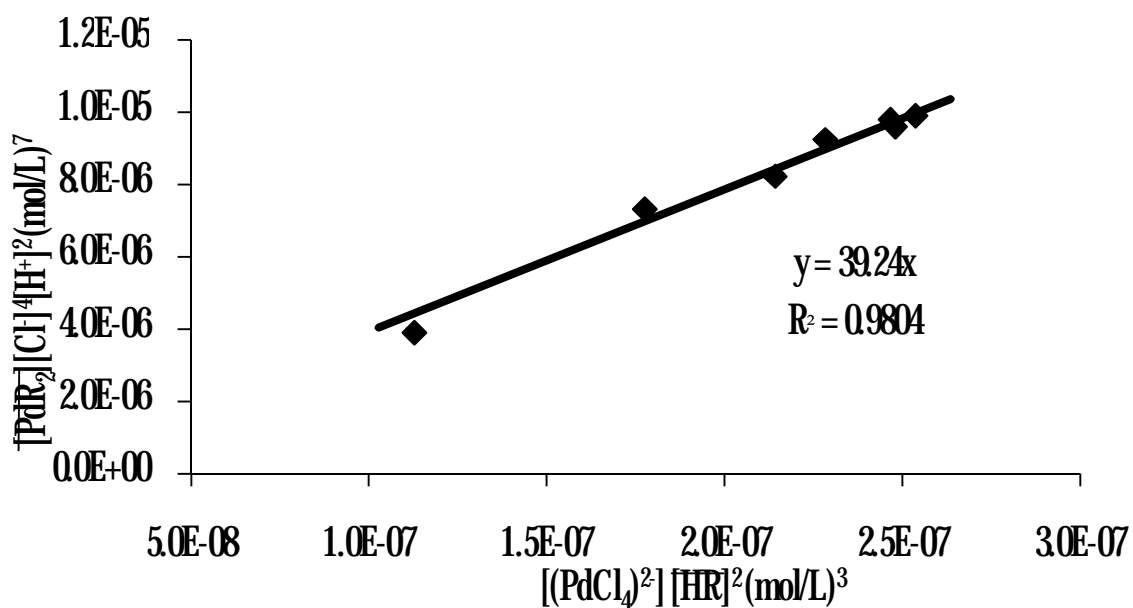
$$\begin{aligned} \text{Cl}^- &= \mathbf{0.1 + 4 \times (2.75 \times 10^3)} \text{ โมลต่อลิตร} \\ &= \mathbf{11.1 \times 10^2} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{\text{HR}} &= \mathbf{0.06 - 2 \times (2.75 \times 10^3)} \text{ โมลต่อลิตร} \\ &= \mathbf{5.45 \times 10^2} \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } [\overline{\text{PdR}_2}] [\text{Cl}^-]^4 [\text{H}^+]^2 &= \mathbf{(2.75 \times 10^3) \times (11.1 \times 10^2)^4 \times (60.55 \times 10^2)^2} \\ &= \mathbf{1.03 \times 10^5} \text{ (โมลต่อลิตร)}^7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [(\text{PdCl}_4)^{2-}] [\overline{\text{HR}}]^2 &= \mathbf{(6.92 \times 10^5) \times (5.45 \times 10^2)^2} \\ &= \mathbf{2.56 \times 10^7} \text{ (โมลต่อลิตร)}^3 \end{aligned}$$

จากรูปที่ ค-1 สามารถหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียม ($K_{ex,Pd}$) ได้จาก ความชันของกราฟซึ่งมีค่าเท่ากับ **39.24** (โมลต่อลิตร)⁴



รูปที่ ค-1 แสดงการสร้างกราฟเพื่อหาค่าคงที่สมดุลของการสกัดไอออนแพลเลเดียมด้วยสารสกัด LIX 84I โดยที่ อุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับ กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลาร์ สารละลายป้อน และ สารละลายนำกลับ มีอัตราการไหล เท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย

จากสมการสัมประสิทธิ์การกระจาย

$$D_{Pd} = \frac{[PdR_2]}{[(PdCl_4)^{2-}]} = \frac{K_{ex,Pd}[HR]^2}{[Cl]_4[H^+]^2} \quad (ค-3)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} K_{\text{ex,Pd}} &= \text{ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียม} \\ &= 39.24 (\text{โมลต่อลิตร})^4 \end{aligned}$$

$$C_I = 0.1 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$\begin{aligned} H^+ &= \text{ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกในสารละลายป้อน} \\ &= 0.6 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{HR} &= \text{ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I} \\ &= 0.06 \text{ โมลต่อลิตร} \end{aligned}$$

แทนในสมการที่ ค-3

$$\begin{aligned} D &= 39.24 (\text{โมลต่อลิตร})^4 \times (0.06 \text{ โมลต่อลิตร})^2 / (0.1 \text{ โมลต่อลิตร})^4 (0.6 \text{ โมลต่อลิตร})^2 \\ &= 39.24 \end{aligned}$$

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (D) ของปฏิกิริยาการสกัดไอออนแพลเลเดียมมีค่าเท่ากับ 39.24

ก-4 ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability Coefficient, P)

จากสมการ

$$-V_f \ln \left(\frac{C_f}{C_{f,0}} \right) = AP \frac{j}{j+1} t \quad (\text{ก-4})$$

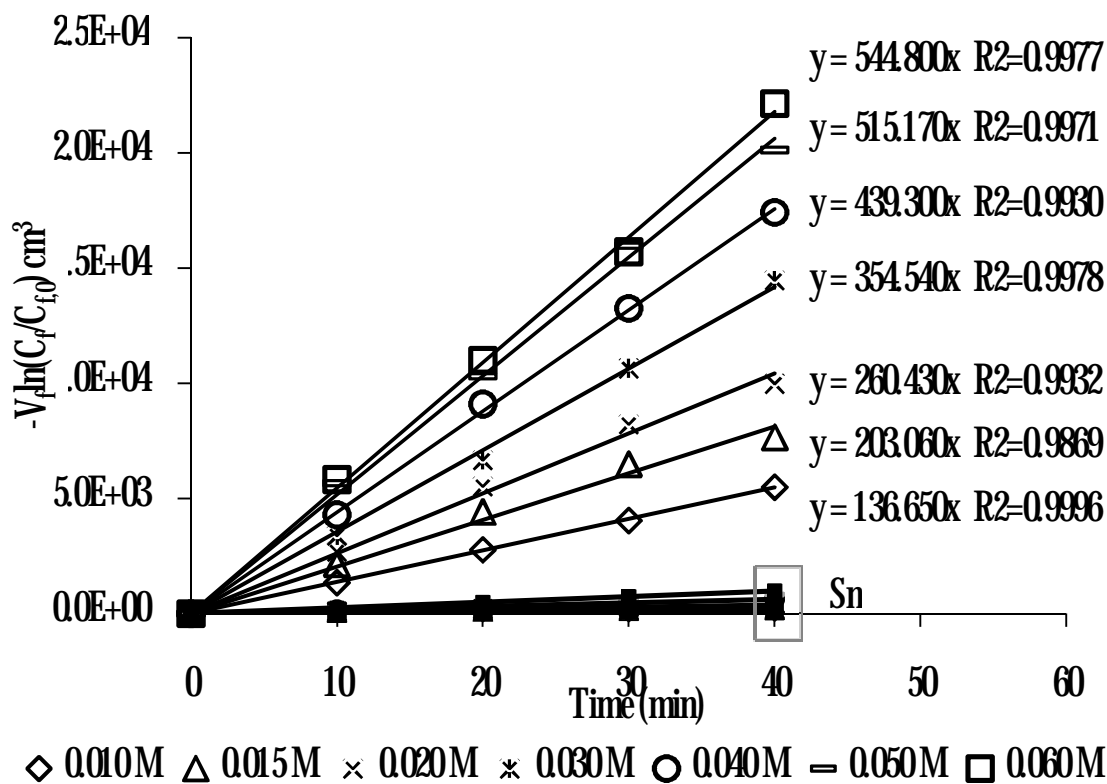
โดยที่

$$f = \frac{Q_f}{PLepNr_i} \quad (\text{ก-5})$$

เมื่อ

P	= ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน	(เซนติเมตรต่อวินาที)
$C_{f,0}$	= ความเข้มข้นของไอออนแพลเลเดียมที่เวลาเริ่มต้น	(โมลต่อลิตร)
C_f	= ความเข้มข้นของไอออนไอออนแพลเลเดียมที่เวลา t	(โมลต่อลิตร)
A	= พื้นที่การถ่ายโอนมวล	(ตารางเซนติเมตร)
V_f	= ปริมาตรของสารละลายป้อน	(ลูกบาศก์เซนติเมตร)
Q_f	= อัตราการไหลของสารละลายป้อน	(ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที)
L	= ความยาวของเส้นใยกลวง	(เซนติเมตร)
N	= จำนวนเส้นใยกลวงในโมดูล	(เส้น)
r_i	= รัศมีภายในของเส้นใยกลวง	(เซนติเมตร)
e	= ความพรุนของเส้นใยกลวง	
p	= 31416	

รูปที่ ก-2



รูปที่ ก-2 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-V_f \ln(C_f/C_{f,0})$ ของไอออนดินบุกในสารละลายป้อน กับ เวลา ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.01 - 0.06 โมลต่อลิตร โดยอุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ มีอัตราการไหล เท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

การหาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านทำได้โดยการสร้างกราฟระหว่าง $-V_f \ln\left(\frac{C_f}{C_{f,0}}\right)$ กับเวลา (t) จะได้ความชันของกราฟ คือ $AP \frac{f}{f+1}$ ซึ่งทำให้หาค่า P หรือค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้ พิจารณาข้อมูลของ ไอออนแพลเลเดียมที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I 0.06 โมลต่อลิตร

$$\begin{aligned}
C_{f,0} &= 2.82 \times 10^3 && \text{โมลต่อลิตร (300 ppm)} \\
C_f &= 6.92 \times 10^5 && \text{โมลต่อลิตร (7.4 ppm)} \\
A &= 1.4 \times 10^4 && \text{ตารางเซนติเมตร} \\
V_f &= 6,000 && \text{ลูกบาศก์เซนติเมตร} \\
Q_f &= 1.67 && \text{ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที (100 มิลลิลิตรต่อนาที)} \\
L &= 20.3 && \text{เซนติเมตร} \\
N &= 10,000 && \text{เส้น} \\
r_i &= 120 \times 10^4 && \text{เซนติเมตร} \\
e &= 0.3 \\
p &= 3.1416
\end{aligned}$$

จากรูปที่ ค-2 พิจารณาความชันที่ความเข้มข้นของสารสกัด **LIX 84-I 0.06** โมลต่อลิตร มีค่าเท่ากับ **54480** ซึ่งก็คือเทอม $AP \frac{f}{f+1}$ และแทนค่าตัวแปรต่างๆ ในสมการที่ ค-4 และ ค-5 จำนวนค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
f &= \frac{Q_f}{PLepNr_i} \\
&= \frac{1.67 \text{ cm}^3/\text{s}}{F \times (20.3 \text{ cm}) \times (0.3) \times (3.1416) \times (10,000) \times (120 \times 10^4 \text{ cm})}
\end{aligned}$$

$$f = \frac{0.000727 \text{ cm/s}}{F} \quad (\text{ค-6})$$

แทนค่า f จากสมการที่ ค-6 ลงในเทอม $AP \frac{f}{f+1} = 54480 = 9.08 \text{ cm/s}$ จะได้

$$9.08 = (1.4 \times 10^4) \times P \times \frac{\frac{0.000727}{F}}{\frac{0.000727}{F} + 1}$$

$$P = 6.05 \times 10^3 \text{ cm/s}$$

นั่นคือค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนแพลเลเดียม (P) ที่ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ความเข้มข้น 0.06 โมลต่อลิตร มีค่าเท่ากับ 6.05×10^3 เซนติเมตรต่อวินาที

ค-5 ตัวอย่างการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_f) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_m)

จากสมการ

$$\frac{1}{R_{Pd}} = \frac{1}{k_{i,Pd}} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex,Pd} k_{m,Pd} [\overline{HR}]^2} \quad (\text{ค-7})$$

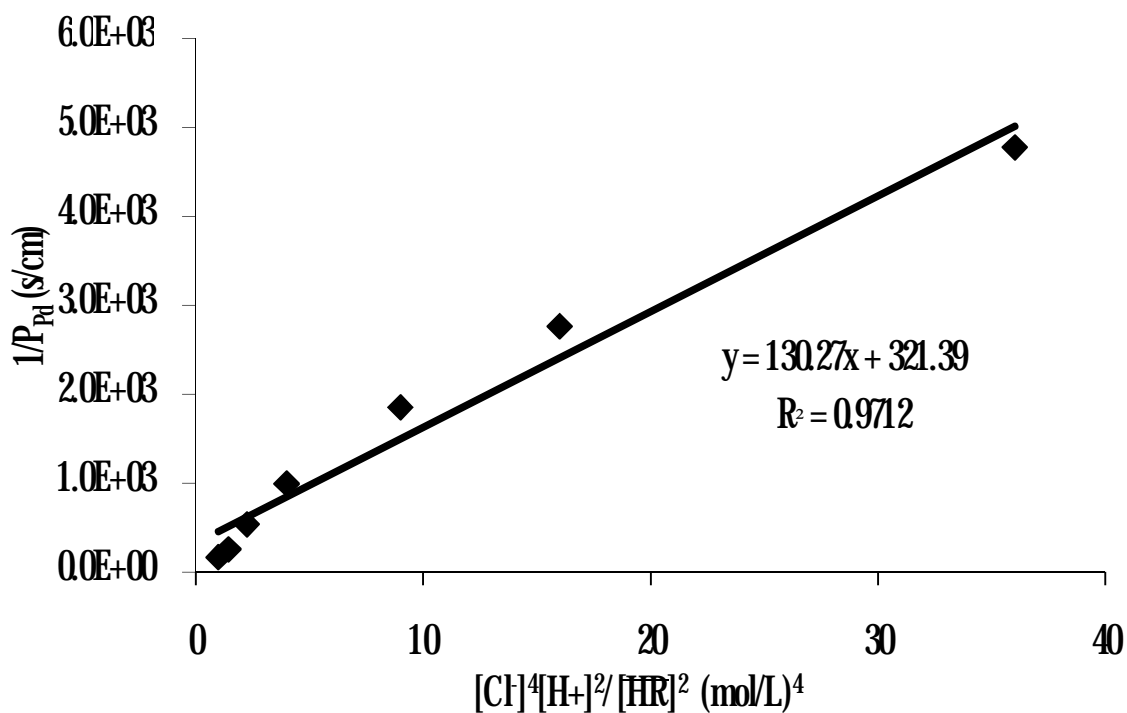
$$\frac{1}{R_{Pd}} = \frac{1}{k_{i,Pd}} + \frac{r_i}{r_{lm}} \frac{1}{K_{ex,Pd} k_{m,Pd} [\overline{HR}]^2} \frac{1}{[Cl]^{-4} [H^+]^2}$$

โดยที่

- P = ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (เซนติเมตรต่อวินาที)
- k_f = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (เซนติเมตรต่อวินาที)
- k_m = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว (เซนติเมตรต่อวินาที)
- r_i = รัศมีภายในของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)
- r_{lm} = รัศมี Log-mean ของเส้นใยกลวง (เซนติเมตร)
- K_{ex} = 39.24 (โมลต่อลิตร)⁴
- $[\overline{HR}]$ = ความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I (โมลต่อลิตร)
- $[H^+]$ = ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกในสารละลายป้อน (โมลต่อลิตร)

จากผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอออนแพลเลเดียม (P) เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารสกัด LIX 84-I ในสารละลายเยื่อแผ่นเหลวในโมดูลของเส้นใยกลวงในหัวข้อ ค-5

โดยสร้างกราฟ ระหว่าง $1/P_{Pd}$ กับ $[Cl^-]^4[H^+]^2/[HR]^2$ แสดงดังรูปที่ ค-3 สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_{mPd}) ได้จากความชันของกราฟซึ่งคือเทอมของ $r_i/(r_{hr} K_{expd} \cdot k_{mPd})$ และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_{iPd}) ได้จากจุดตัดแกน $1/P_{Pd}$



รูปที่ ค-3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_{Pd}$ กับ $[Cl^-]^4[H^+]^2/[HR]^2$ ที่ช่วงความเข้มข้นของ LIX 84-I 0.01 - 0.06 โมลต่อลิตร โดยอุณหภูมิระบบเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส pH สารละลายป้อนเท่ากับ 3.0 สารละลายนำกลับกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลต่อลิตร สารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ มีอัตราการไหล เท่ากัน ($Q_f = Q_s = 100$ มิลลิลิตรต่อนาที)

1. การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว ($k_{m,Pd}$)

จากเทอม $I_i / (r_{inr} K_{ex,Pd} k_{m,Pd})$ ซึ่งคือความชันของกราฟมีค่าเท่ากับ $130.27 \frac{s/cm}{(mol/L)^4}$

จากสมการ

$$I_{lm} = \frac{I_o - I_i}{\ln\left(\frac{I_o}{I_i}\right)} \quad (\text{ค-8})$$

เมื่อ

$$r_o = \text{รัศมีภายนอกของเส้นใยกลวง} = 150 \times 10^4 \text{ เซนติเมตร}$$

$$r_i = \text{รัศมีภายในของเส้นใยกลวง} = 120 \times 10^4 \text{ เซนติเมตร}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} I_{lm} &= \frac{150 \times 10^4 - 120 \times 10^4}{\ln\left(\frac{150 \times 10^4}{120 \times 10^4}\right)} \\ &= 1.34 \times 10^2 \text{ เซนติเมตร} \end{aligned}$$

$$\text{เมื่อแทนค่าต่างๆ ในเทอม} \quad \frac{I_i}{I_{lm}} \frac{1}{K_{ex,Pd} k_{m,Pd}} = 130.27 \frac{s/cm}{(mol/L)^4}$$

$$\frac{120 \times 10^4 \text{ cm}}{1.34 \times 10^2 \text{ cm}} \frac{1}{39.24 (mol/L)^4} \frac{1}{k_{m,Pd}} = 130.27 \frac{s/cm}{(mol/L)^4}$$

$$k_{m,Pd} = 1.75 \times 10^4 \text{ cm/s}$$

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของเยื่อแผ่นเหลว (k_{mPd}) มีค่าเท่ากับ 1.75×10^4 เซนติเมตรต่อวินาที

2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_f)

จากรูปที่ ค-3 กำหนดค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อน (k_{iPd}) ได้จาก จุดตัดแกน $\frac{1}{F_{Pd}}$ โดยที่จุดตัดแกนมีค่าเท่ากับ 321.39 s/cm ซึ่งคือเทอม $\frac{1}{k_{iPd}}$ จะได้ว่า

$$\frac{1}{k_{iPd}} = 321.39 \text{ s/cm}$$

$$k_{iPd} = 311 \times 10^3 \text{ cm/s}$$

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารละลายป้อนที่มีไอออนแพลเลเดียม (k_{iPd}) มีค่าเท่ากับ 311×10^3 เซนติเมตรต่อวินาที

ค-6 ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นในสารละลายป้อนที่เวลาต่างๆ ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

กรณีอันดับปฏิกิริยาเท่ากับ 1 (m=1)

ที่เวลาเริ่มต้น ($t=0$):

$$C_A(x,0) = C_A(0,0) \exp\left(-\frac{k_f A_c x}{Q}\right), 0 \leq x \leq L \quad (\text{ค-9})$$

ที่เวลา t ใดๆ (t):

$$\bar{C}_A(L,t) = \exp(-k_f t_0) \bar{C}_A(0, t-t_0) \cdot u(t-t_0) \quad (\text{ค-10})$$

โดยที่

$$u(t-t_0) = \text{unit function}$$

$$u(t-t_0) = 0, t < t_0$$

$$u(t-t_0) = 1, t \geq t_0$$

$$\bar{C}_A(L, t) = C_A(L, t) - C_A(L, 0)$$

$$t_0 = \frac{A_c L}{Q}$$

เมื่อ

A_c คือ พื้นที่หน้าตัดของเส้นใยกลาง (เซนติเมตร)²

Q คือ อัตราการไหลของสารละลายป้อนและสารละลายนำกลับ (มิลลิลิตรต่อนาที)
ทำการหาค่าตัวแปรแต่ละพจน์ในสมการที่ (ค-9) และ (ค-10) ดังนี้

$$\text{LIX 84I} = 0.01 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$C_A(0,0) = 300.75 \text{ ppm}$$

$$k_f = 0.00769 \text{ min}^{-1}$$

$$A_c = 31416 \times \left(\frac{0.024}{2} \right)^2 \text{ cm}^2$$

$$= 0.000452 \text{ cm}^2$$

$$Q = 0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$C_A(L,10) = 284.645 \text{ ppm} \times \exp(-0.00769 \text{ min}^{-1} \times 0.000452 \text{ cm}^2 \times 20.3 \text{ cm} / (0.1 \text{ cm}^3/\text{min}))$$

$$= 284.44 \text{ ppm}$$

ดังนั้นค่าจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ $C_A(L,0)$ จึงมีค่าเท่ากับ **300.54 ppm** (ดังตารางที่ ข-10)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย กิรตินาท อัจฉาธา เกิดที่ จังหวัด ยโสธร เป็นบุตรคนที่ 2 จากจำนวนทั้งหมด 3 คน ของ นาย ประภาส และนาง งามตา อัจฉาธา จบการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนบ้านหนองตาไก่ ชั้นมัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนกำแมดจันดิธรรมวิทยาคมและมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนยโสธรพิทยาคม จังหวัดยโสธร สำเร็จการศึกษาหลักสูตรปริญญาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีในปีการศึกษา 2550 และได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551