

บทที่ 3

ทบทวนเอกสาร

โลหะหนัก (heavy metal)

โลหะหนัก หมายถึง โลหะที่มีความถ่วงจำเพาะตั้งแต่ 5 ขึ้นไป มีเลขอะตอมอยู่ระหว่าง 23-92 ภายในคาบที่ 4-7 ของตารางธาตุ โลหะหนักจะมีอยู่ 68 ธาตุจากธาตุต่างๆที่ค้นพบในโลก ประมาณ 105 ธาตุ โลหะหนักมีสถานะเป็นของแข็ง (ยกเว้นปรอทที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิปกติ) คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะหนักคือ นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความมัน วาว เหนียว สามารถนำมาตีเป็นแผ่นบางๆ ได้ และสะท้อนแสงได้ดี ส่วนคุณสมบัติทางด้านเคมีที่สำคัญของโลหะหนักคือ มีค่าออกซิเดชันได้หลายค่า ดังนั้นโลหะหนักจึงสามารถที่จะรวมตัวกับสารอื่นๆ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complex-compound) ที่เสถียรกว่าโลหะอิสระ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อรวมตัวสารกับประกอบอินทรีย์ (organometallic compound) ซึ่งสามารถจะถ่ายทอดสู่สิ่งมีชีวิตได้ โดยผ่านไปตามห่วงโซ่อาหาร (food chain) โลหะเหล่านี้จะแพร่กระจายอยู่ในสิ่งแวดล้อมโดยปนเปื้อนในดิน น้ำ อากาศ ผัก และผลไม้ จากนั้นจะเข้าสู่มนุษย์ โลหะหนักหลายชนิดมีสมบัติเป็นอันตรายร้ายแรง เมื่อสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต ซึ่งอาจมีผลทำให้สิ่งมีชีวิตพิการหรือตายได้ โลหะหนักที่ทำการศึกษาคือ สังกะสีและนิกเกิล ฉะนั้นในตารางที่ 3.1 และ 3.2 แสดงสมบัติทางฟิสิกส์และเคมี การนำมาใช้ประโยชน์ และความเป็นพิษของสังกะสีและนิกเกิล

ในปัจจุบันนี้อุตสาหกรรมชุบโลหะได้เกิดขึ้นมากมายดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมปริมาณโลหะหนักในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 12 ได้กำหนดว่า

- ปริมาณนิกเกิลในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ไม่ควรเกิน 0.2 มก./ล.
- ปริมาณสังกะสีในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ไม่ควรเกิน 5.0 มก./ล.

ตารางที่ 3.1 สมบัติทางฟิสิกส์และเคมีของ สังกะสีและนิกเกิล

ชนิดโลหะหนัก	เลขอะตอม	น้ำหนักอะตอม	จุดเดือด °C	จุดหลอมเหลว °C	ค่าความถ่วงจำเพาะ	สมบัติทางฟิสิกส์และเคมี
สังกะสี	30	65.37	906	419.5	7.14	สังกะสีเป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ IIB ในตารางธาตุ เลขออกซิเดชัน +2 มีสมบัติทนต่อการผุกร่อน
นิกเกิล	28	58.70	2732	1453	8.908	นิกเกิลเป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ IIB ในตารางธาตุ เลขออกซิเดชัน +2 มีสมบัติทนต่อการผุกร่อนได้ดี สามารถนำไปผสมกับโลหะอื่นได้เป็นโลหะอัลลอยด์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

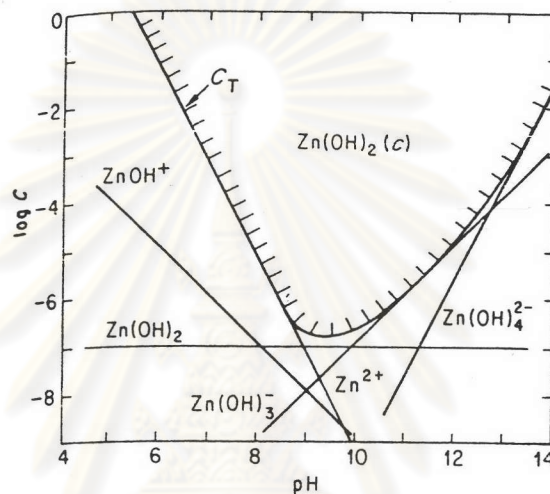
ตารางที่ 3.2 ประโยชน์และความเป็นพิษของ สังกะสี และนิกเกิล

ชนิดโลหะหนัก	ประโยชน์	ความเป็นพิษ
สังกะสี	<p>สังกะสีมีสมบัติทนต่อการผุกร่อน สามารถนำมาใช้ประโยชน์ ได้แก่ การนำเอาสังกะสีมาใช้เคลือบผิวโลหะที่เกิดสนิมง่าย แต่มีความแข็งแรงทนทานมากกว่า</p> <p>สารประกอบสังกะสีจะใช้ในการทำสีย้อม และทำกาว</p>	<p>สังกะสีจัดเป็นโลหะที่มีความเป็นพิษต่ำ แต่ถ้าได้รับในปริมาณมากจะเกิดเป็นพิษต่อร่างกายได้ คือ เกิดอาการปวดท้อง คลื่นไส้ อาเจียน เป็นอันตรายต่อเยื่อทางเดินอาหาร ไตไม่ทำงาน โลหิตจาง ซีด และอาจถึงตายได้</p>
นิกเกิล	<p>นิกเกิลส่วนใหญ่ ถูกนำมาใช้ประโยชน์โดยนำไปผสมกับโลหะอื่นๆเป็นโลหะอัลลอยด์ ส่วนนิกเกิลบริสุทธิ์จะใช้ในอุตสาหกรรมเคมี ใช้ผสมน้ำมันเบนซิน ใช้ในงานชุบโลหะ ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก</p>	<p>ความเป็นพิษของนิกเกิลจะเกิดเนื่องจากฝุ่นของนิกเกิลและนิกเกิลคาร์บอนิล ซึ่งเป็นสารประกอบในการทำนิกเกิลบริสุทธิ์ เป็นสารที่ทำให้เกิดโรคมะเร็งในมนุษย์และสัตว์</p> <p>การแพร่กระจายของนิกเกิลในแหล่งน้ำจะทำให้เกิดอาการผื่นคันที่ผิวหนัง</p>

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ความสามารถในการละลายของสังกะสีและนิกเกิล

รูปแบบต่าง ๆ ของสารเชิงซ้อนมีผลต่อความสามารถในการละลายของเกลือ ยกตัวอย่าง เช่น สังกะสีมักจะถูกกำจัดจากน้ำเสียโรงชุบโดยการเติมค่าเป็นการเพิ่มพีเอชเพื่อให้อยู่ในรูปของ สังกะสีไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) ซึ่งไม่ละลายน้ำ แต่ถ้าเติมค่ามากเกินไป สังกะสีจะอยู่ในรูปของ สารเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้กับไฮดรอกไซด์ไอออน และจะกลับสู่สภาวะสารละลาย

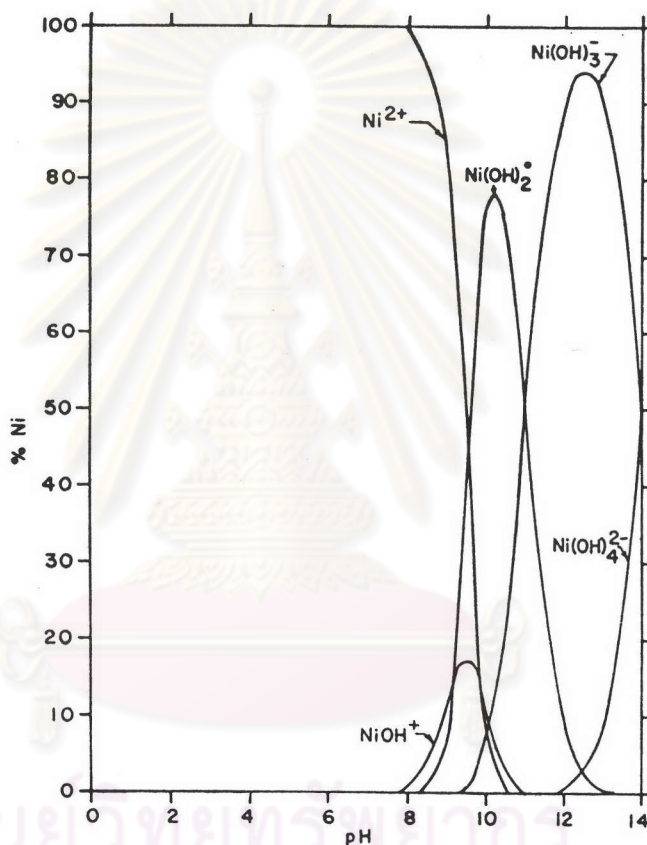


รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงความสามารถในการละลายของ $Zn(OH)_2$
(Sawyer , 1994)

จากรูปที่ 3.1 เป็นไดอะแกรมความเข้มข้นสังกะสีแบบลอการิทึม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพีเอชและชนิดของสังกะสี จะเห็นได้ว่า ที่พีเอชตั้งแต่ 7 ถึง 14 ความเข้มข้นของสังกะสีในสารละลายสูงพอที่จะทำให้เกิด $Zn(OH)_2$ ซึ่งแสดงเป็นขอบเขตปิดบนไดอะแกรม และสารละลายจะอยู่ในสภาวะอิ่มตัวมากเกินไป (supersaturated) ทำให้ $Zn(OH)_2$ ตกผลึก

จากรูป 3.1 จะให้เห็นว่าที่พีเอชต่ำ สังกะสีสามารถละลายน้ำได้ และจะอยู่ในรูปของ สังกะสีประจุ +2 ซึ่งเป็นตัวเด่น และ $ZnOH^+$ รองลงมา แต่ถ้าที่พีเอชสูง ๆ สังกะสีที่เป็นตัวเด่นคือ $Zn(OH)_4^{2-}$ สำหรับตัวรองลงมาคือ $Zn(OH)_3^-$

ส่วนใหญ่สภาวะคงตัวของนิกเกิลจะอยู่ในรูปของไอออนประจุ +2 หรือ Ni^{2+} เป็นสถานะออกซิเดชัน มักจะพบตามแหล่งน้ำธรรมชาติ (Latimer, 1952 อ้างถึงใน Richter and Theis, 1980) ซึ่งคล้ายกับธาตุอื่นๆ ในทรานสิชันที่ 1 ตามตารางธาตุ (V, Cr, Mn, Fe, Co) คือนิกเกิลประจุ +2 เป็นออกตะฮีดรัล เชื่อมต่ออยู่กับโมเลกุลของน้ำ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Baes and Mesmer, 1976 อ้างถึงใน Richter and Theis, 1980)



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการกระจายของสารประกอบนิกเกิล

(Baes and Mesmer, 1976 อ้างถึงใน Richter and Theis, 1980)

จากรูปที่ 3.2 แสดงการกระจายของสารประกอบนิกเกิลซึ่งแปรตามพีเอชสำหรับสารละลายไม่อิ่มตัว และจะเห็นได้ว่าในแหล่งน้ำธรรมชาติ (พีเอชประมาณ 5 ถึง 9) นิกเกิลจะอยู่ในรูปของนิกเกิลประจุ +2 ซึ่งเป็นไอออนอิสระ

ไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์ (hydrous metal oxides)

ไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์เป็นของแข็งซึ่งประกอบด้วยโลหะไอออนบวกหนึ่งไอออนหรือมากกว่านั้นเชื่อมต่อกับอนุภาคของน้ำ ไฮโดรเจน หรือออกซิเจน ทั้งนี้อาจรวมถึงโลหะไฮดรอกไซด์ ออกซิไฮดรอกไซด์ และโลหะออกไซด์ ด้วยเหตุผลที่ว่าในระบบสารละลายนั้นเคมีพื้นผิว (surface chemistry) ของสารต่างๆ ไม่แตกต่างกันมากนัก อย่างน้อยที่สุดก็เป็นส่วนประกอบของน้ำเหมือนกัน ไฮดรอกไซด์ (hydrous oxides) มักจะมีความชื้นสูงและเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

1. การเกิดไฮดรอกไซด์เหล็กและแมงกานีสออกไซด์ (hydrous Fe and Mn oxides)

ไฮดรอกไซด์ของเหล็กและแมงกานีส มักจะกระจายอยู่ทั่วไปทุกหนทุกแห่งไม่ว่าจะเป็นในดินเหนียว ดิน หรือตะกอนต่างๆ โดยจะเคลือบอยู่บนผิวของแร่ธาตุนั้นๆ และจัดอยู่ในรูปของอนุภาคออกไซด์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าออกไซด์เปรียบเสมือนตะกอนของโลหะหนัก นอกจากนี้ ออกไซด์ของโลหะหนักยังมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น สูงถึง 300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ MnO_2 (Buser & Graf, 1955 อ้างถึงใน Forstner & Wittman, 1981) และ สูงถึง 230 ถึง 320 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ FeOOH (Fripiat & Gastuche, 1952 อ้างถึงใน Forstner & Wittman, 1981)

1.1 รูปแบบของไฮดรอกไซด์เหล็กและแมงกานีสออกไซด์

รูปแบบทางเคมีของเหล็กออกไซด์และไฮดรอกไซด์อย่างเช่น $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 (magnetite), amorphous FeOOH และ $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) มักจะอยู่ในรูปของเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ส่วนรูปแบบอย่างง่าย ๆ ของแมงกานีสออกไซด์ก็อยู่ในรูปของแมงกานีสที่ถูกออกซิไดซ์เหมือนกัน คือแมงกานีสประจุ +4 ($\text{Mn}(\text{IV})$) “ $\delta\text{-MnO}_2$ ” มีรูปแบบที่แตกต่างกัน 2 แบบคือ แมงกานีส(III) แมงกานีส(IV), $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ โซเดียมแมงกานีส(III) แมงกานีส(IV), $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ บางที MnOOH อาจประกอบด้วย $\text{Mn}(\text{II})$ และ (IV) หรือ $\text{Mn}(\text{III})$ ก็ได้

1.2 แหล่งที่มาของไฮดรอกไซด์เหล็กและแมงกานีสออกไซด์

ส่วนใหญ่แล้วไอออนของเหล็กและแมงกานีสมักจะอยู่ในน้ำใต้ดินและน้ำผิวดิน ซึ่งในน้ำใต้ดินนั้นไอออนเหล่านี้จะอยู่ในรูปที่ถูกรีดิวซ์เป็นแมงกานีส และเหล็กที่มีประจุ +2 ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ แต่ถ้าอยู่ในน้ำผิวดินที่มีออกซิเจนละลายอยู่ ทั้งเหล็กและแมงกานีสประจุ +2 จะถูกออกซิไดซ์เป็น $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ และ MnO_2 ซึ่งไม่สามารถละลายน้ำได้ และจะเกิดเฉพาะในช่วงพีเอชเป็นค่า

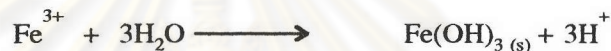
1.3 กระบวนการและปัจจัยที่มีผลต่อไฮดรอกไซด์เหล็กและแมงกานีสออกไซด์

1.3.1 กระบวนการที่มีผลต่อไฮดรอกไซด์เหล็กและแมงกานีสออกไซด์

Stumm and Lee (1960) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้ศึกษาการเกิดออกซิเดชันของเหล็กเฟอร์รัส (ประจุ +2) เป็นเหล็กเฟอร์ริก (ประจุ +3) พบว่าต้องใช้เวลา 2-3 ชั่วโมง ที่พีเอชเท่ากับ 5 ในขณะที่พีเอชประมาณ 7 ใช้เวลาเพียงแค่ 2-3 นาทีเท่านั้น

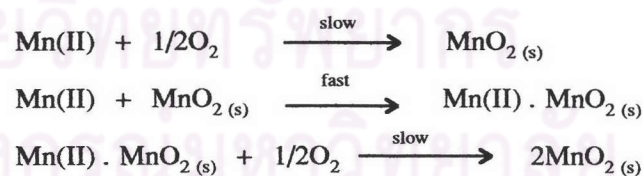


ไฮดรอกไซด์ไอออนชอบที่จะจับกับเหล็กเฟอร์ริก (ประจุ+3) มากกว่าค่างอินทรีย์และค่างอนินทรีย์ โดยเหล็กเฟอร์ริกจะถูกไฮโดรไลซ์ให้อยู่ในรูปที่ไม่ละลายน้ำของเฟอร์ริกออกไซด์ (Stumm & Morgan, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)



แต่ที่สภาวะธรรมชาติของระบบของเหลวหรือน้ำ เหล็กประจุ +3 สามารถจับกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ดีเท่ากับลิแกนด์อื่นๆ เช่น ฟอสเฟตหรือสารประกอบอินทรีย์ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้ และไม่สามารถละลายน้ำได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแมงกานีสประจุ +2 เป็น autocatalytic (Stumm & Morgan, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) และเขียนได้ดังนี้ (ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เกิดสมดุลกันระหว่างน้ำกับโปรตอน)



Morgan (1967) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) รายงานว่าการเกิดออกซิเดชันของแมงกานีสประจุ+2 ด้วยออกซิเจนละลายน้ำมีอัตราส่วนสโตยชิโอเมตริกเท่ากับ $\text{MnO}_{1.9}$ เฉพาะในสภาวะค่างมากๆ เท่านั้น

1.3.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อไฮดรอกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ มีดังนี้

1.3.2.1 เหล็กถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนละลายน้ำเป็นเหล็กเฟอร์ริกในช่วงพีเอชสูงกว่า 7 เล็กน้อย แต่ในกรณีของแมงกานีสต้องใช้พีเอชที่สูงกว่านั้นถ้าต้องการให้เกิดอัตราการเกิดออกซิเดชันที่เท่ากัน (Stumm & Lee, 1960 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

1.3.2.2 การเกิดออกซิเดชันทางเคมีของแมงกานีสเกี่ยวข้องกับไอออนของสารอนินทรีย์ อย่างเช่น ไบคาร์บอเนต และซัลเฟต (Hem, 1964 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) จากการทดลองของ Schweisfurth (1972) ซึ่งอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) แสดงให้เห็นว่าอโรฟอสเฟตที่มีความเข้มข้นประมาณ 50 มิลลิกรัมต่อลิตรทำให้เกิดออกซิเดชันของแมงกานีสได้ ในขณะที่ไพโรฟอสเฟตต้องใช้มากกว่า 50 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ถ้าเป็นโพลีฟอสเฟตใช้ในปริมาณน้อยๆ ก็มีผลแล้ว

1.3.2.3 สารประกอบอินทรีย์โดยเฉพาะพวกที่ประกอบด้วยกลุ่มไฮดรอกโซและคาร์บอกซิลิก นอกจากจะช่วยในการรีดิวซ์เหล็กเฟอร์ริกและแมงกานีสไดออกไซด์แล้ว ยังช่วยเร่งอัตราการเกิดออกซิเดชันอีกด้วย Stumm & Morgan (1970) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) แสดงให้เห็นว่าเฟอร์รัสและเฟอร์ริกจะเป็นแค่เพียงตัวเร่งอัตราการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ด้วยออกซิเจน

1.3.2.4 ไฮดรอกไซด์ออกไซด์กับโลหะหนักจะส่งผลกระทบต่อซึ่งกันและกัน ซึ่งไม่ใช่เฉพาะแต่ไฮดรอกไซด์และแมงกานีสออกไซด์เท่านั้นที่มีอิทธิพลต่อโลหะหนัก แต่โลหะหนักอย่างเช่น ทองแดง ก็มีผลต่อไฮดรอกไซด์เหล่านี้ด้วย (Lee, 1975 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) ยกตัวอย่างโดย Stumm & Lee (1961) ซึ่งอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) พบว่า ทองแดงเป็นตัวเร่งอัตราการเกิดออกซิเดชันของเฟอร์รัสซัลเฟตด้วยออกซิเจนละลายน้ำ ซึ่งสามารถยืนยันเหตุผลนี้ด้วยการเกิดออกซิเดชันของแมงกานีสระหว่างการบำบัดน้ำดี (Jenne, 1968 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

1.3.2.5 คอลลอยด์ของเหล็กออกไซด์ หรือไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) สามารถดูดซับบนแร่ดินเหนียวได้ถ้าความสามารถในการรวมตัวของไอออน (ionic product) ของ Fe^{3+} และ 3OH^- มีค่าเกินกว่าค่าการละลายได้ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (solubility product) (Follet, 1965 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) Subramanian and Gibbs (1972) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) พบว่าถ้าขนาดของแร่ดินเหนียวยิ่งเล็ก เหล็กออกไซด์หรือเหล็กไฮดรอกไซด์จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวกับแร่ดินเหนียวมากยิ่งขึ้น เปรียบเสมือนเคลือบ (coating) อยู่บนผิวของธาตุนั้นๆ

2. การเคลือบผิวแร่ดินเหนียวด้วยไฮดรอกไซด์

(Hydroxidic coating on clay minerals)

การศึกษาถึงการเคลือบผิวแร่ดินเหนียวด้วยเหล็กจะต้องทราบสถานะของแร่ดินเหนียวกับเหล็กออกไซด์พวก geothite, lepidocrocite, hematite และเหล็กออกไซด์อื่นๆ ที่ไม่สามารถนิยามได้ เหล็กออกไซด์ที่กล่าวถึงทั้งหมดนี้เป็นผลึกที่ไม่สมบูรณ์ เรียกได้ว่า poor crystallinity มีสีเหลือง น้ำตาล หรือสีแดงของดิน สามารถสัมผัสกับแร่ดินเหนียวโดยฟิล์มออกไซด์ของเหล็กจะเคลือบอยู่บนผิวของธาตุนั้นๆ

Fripiat & Gastuche (1952) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) พบว่า ปริมาณของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนคาโอลิน (kaolinite) เท่ากับ 10 เท่าของความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก เช่น คาโอลินที่แลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ 5 มิลลิอิควิวเลนซ์ (meq) ต่อ 100 กรัม สามารถที่จะเก็บสะสมเหล็กไว้บนผิวได้ประมาณ 50 มิลลิอิควิวเลนซ์ของเหล็กเฟอร์ริก (meq Fe^{3+}) ต่อ 100 กรัม

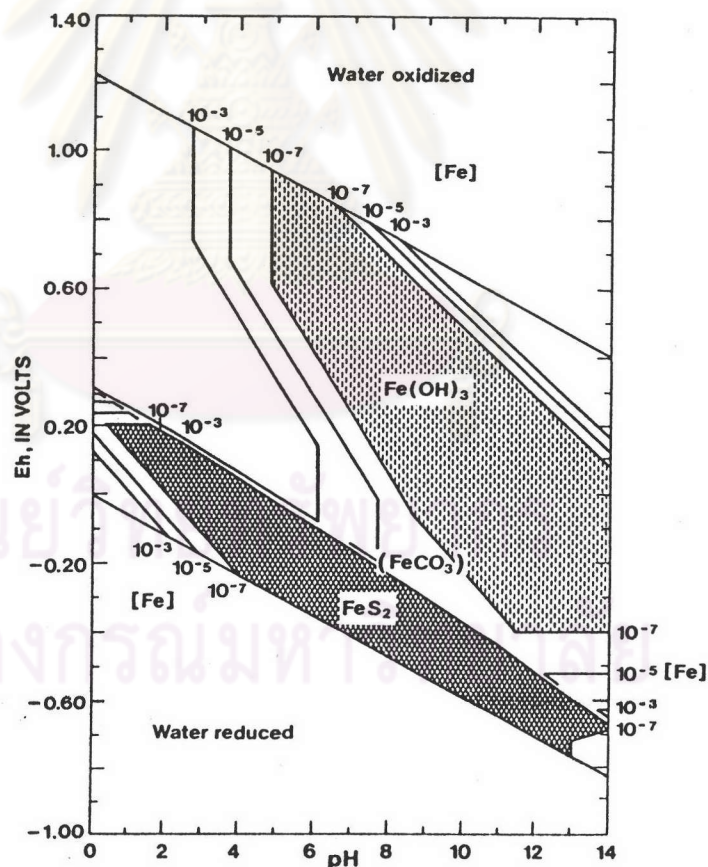
ไฮดรอกไซด์ของเหล็ก แมงกานีส อลูมิเนียม และโครเมียม มักจะมีประจุบวกและไม่มีรูปร่างที่แน่นอน (amorphous) เมื่อเวลาผ่านไปจะกลายเป็นผลึก (crystalline) และเปลี่ยนเป็นประจุลบอย่างช้าๆ (Rutherford, 1977 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) เหล็กออกไซด์ชอบที่จะดูดซับบนผิวเรียบ (มีประจุลบ) มากกว่าที่ชอบของผลึกคาโอลินโดยจะเกิดที่พีเอชต่ำกว่าค่าไอโซอิเล็กทริก (isoelectric) ของเหล็กออกไซด์เล็กน้อย (Follet, 1965 ; Jenne, 1976 อ้างจาก Forstner and Wittman , 1981) และ Follet (1965) ซึ่งอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้แนะนำว่า การดูดซับของเหล็กออกไซด์ที่มีประจุบวกนั้นเกิดเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างคู่ออมบ์ (การดูดซับทางกายภาพ) มากกว่าแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ความสามารถในการละลายของเหล็กและแมงกานีส

ส่วนใหญ่แล้วเหล็กในสถานะของแข็ง (solids phase) แบ่งออกเป็น 3 เฟส ในรูปของ FeS , FeS_2 และ Fe(OH)_3 ตามปกติในแหล่งน้ำธรรมชาติจะประกอบด้วยซัลเฟตประมาณ 96 มิลลิกรัมต่อลิตร ไบคาร์บอเนตประมาณ 61 มิลลิกรัมต่อลิตร และเหล็กละลายน้ำประมาณ 5.6 ไมโครกรัมต่อลิตร (Forstner and Wittman , 1981) แต่ในกรณีที่มีความเข้มข้นของไบคาร์บอเนตสูงกว่าค่าดังกล่าว ทำให้เกิดสถานะของแข็งของเหล็กเป็นเฟสที่ 4 คือ FeCO_3 ซึ่งขอบเขตของแต่ละเฟสแสดงดังรูปที่ 3.3 แสดงค่าการละลายของเหล็กเป็นโมลต่อลิตร กับขอบเขตความคงตัวของเหล็กในสถานะของแข็ง (พื้นที่แรเงา)

จากรูปที่ 3.3 แสดงสถานะของแข็งของเหล็กภายในขอบเขตระหว่างเส้นแสดงค่าการละลายที่ 10^{-7} โมลต่อลิตร สำหรับ Fe(OH)_3 นั้น จะอยู่ภายใต้สภาวะออกซิไดซิง (เหล็กประจุ +3) และ FeS_2 จะอยู่ภายใต้สภาวะรีดิวซิง (เหล็กประจุ +2)

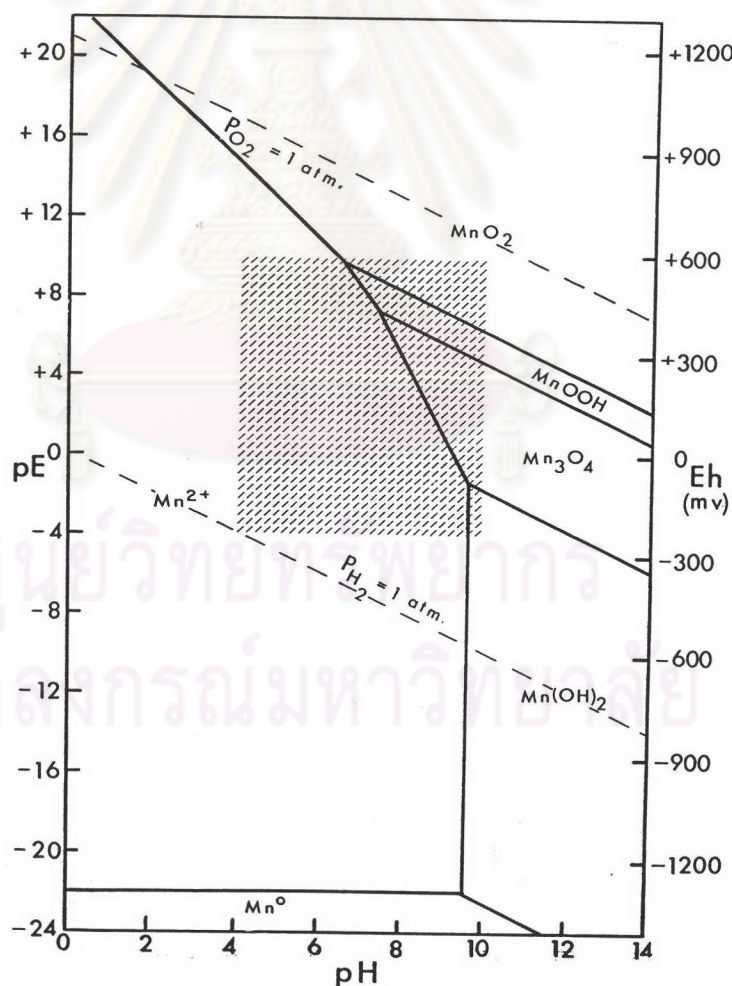


รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงขอบเขตความคงตัวของเหล็ก

(Hem, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

จากรูป 3.3 สามารถเห็นได้ชัดเจนว่าความสามารถในการละลายของเหล็กจะมีค่าต่ำมาก ระหว่างค่า Eh-pH ที่ต่างกัน 2 ค่า ค่าแรกอยู่ในสภาวะรีดิวซิ่งอย่างเหนียวแน่นครอบคลุมช่วงพีเอช ที่กว้างมาก และคงตัวในรูปของ pyrite (FeS_2) ค่าที่สองเป็นสภาวะออกซิไดซ์ปานกลางพีเอชมากกว่า 5 อยู่ในสภาวะคงตัวของ $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ระหว่างขอบเขตทั้งสองนี้เหล็กสามารถละลายน้ำได้ที่พีเอชต่ำๆ และสามารถเห็นได้จากไดอะแกรมแสดงค่าการละลายว่า ถ้าค่า Eh หรือ pH เพิ่มขึ้นเพียงนิดเดียวจะมีผลอย่างมากต่อความสามารถในการละลายของเหล็ก ในกรณีของเหล็กถ้าความสามารถในการรวมตัวไอออน $[(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)_3]_{\text{soln}}$ (ionic product) มีค่ามากกว่าค่าการละลายได้ของผลิตภัณฑ์ (solubility product) ที่เกิดขึ้นแล้ว เหล็กจะตกผลึกเป็น $\text{Fe}(\text{OH})_3$

ในกรณีของแมงกานีส (แสดงดังรูปที่ 3.4) ในสภาวะที่มีออกซิเจนสูงๆ ($\text{pE} > 11$) แมงกานีสจะอยู่ในรูปของแมงกานีสไฮดรอกไซด์ (ประจุ +4) หรือแมงกานีสออกไซด์ มักจะเกิดในช่วงพีเอชสูง ๆ แต่ถ้าในกรณีที่ออกซิเจนลดลง ค่า pE ก็จะลดลงด้วย ทำให้แมงกานีสอยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงขอบเขตความคงตัวของแมงกานีส

(Jenne , 1968)

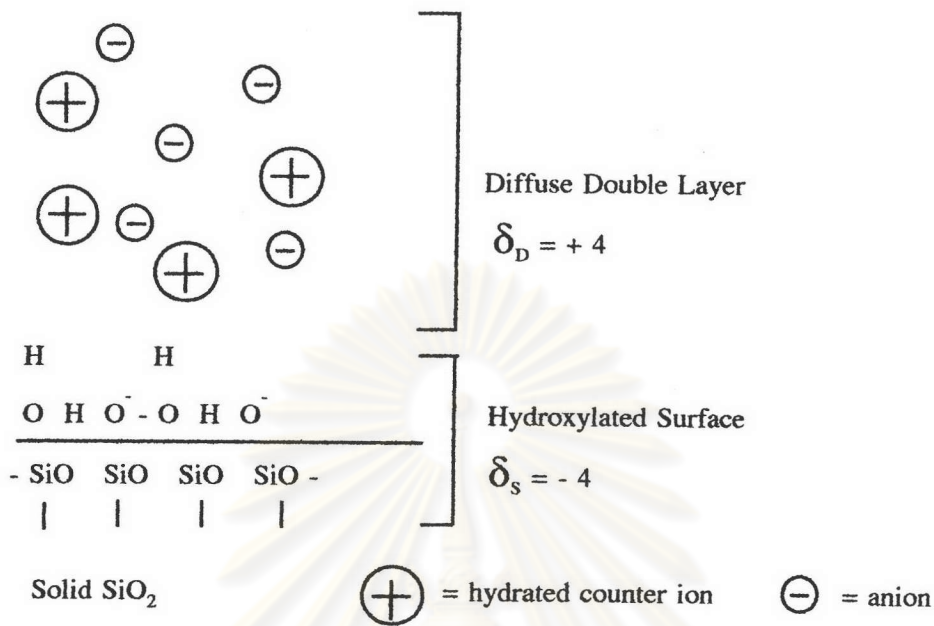
การดูดซับผิวของไอออนบวกบนไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์

(Cation adsorption by hydrous metal oxides)

จากการเริ่มศึกษาเคมีของไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์และได้นำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ในการแยกธาตุหรือโลหะต่างๆ ออกจากสารละลาย ซึ่งกลไกนี้มีความซับซ้อนมาก และยากที่จะนิยามเคมีของระบบ ดังนั้นในทางทฤษฎีจึงมักจะสนใจเฉพาะพฤติกรรมของระบบออกไซด์และไอออนบวกมากกว่าที่จะเข้าใจกลไกภายใต้พฤติกรรมนั้น

ส่วนใหญ่แล้วแร่ธาตุต่างๆ ที่อยู่ในรูปตะกอนและมีพื้นที่ผิวใหญ่มากๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกดินเหนียว ผลึกเหล็กไฮดรอกไซด์ที่บริสุทธิ์ กรดซิลิซิกที่มีรูปร่างไม่แน่นอน หรืออาจจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ สารต่างๆ เหล่านี้สามารถดูดซับไอออนบวกและปล่อยไอออนบวกตัวอื่นออกมาในปริมาณเท่ากัน เรียกได้ว่าการแลกเปลี่ยนไอออน (cation exchange) ถ้าจะกล่าวถึงกลไกซึ่งส่งผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออนบวกนั้น จะต้องศึกษาถึงความสามารถในการดูดซับของพื้นผิวประจุลบ (charged anion sites) ที่สามารถดูดซับไอออนบวกได้ อย่างเช่น SiOH^- , AlOH_2^- และ AlOH^- groups ในแร่ดินเหนียว FeOH -groups ในเหล็กไฮดรอกไซด์ คาร์บอกซิลและฟีนอลิก OH-groups ในสารประกอบอินทรีย์ เป็นต้น ในโครงสร้างที่เป็นผลึกนั้นจะต้องเกิดสมดุลของประจุลบถือว่าเป็นกระบวนการเลือก (selective process) คือการเลือกที่จะดูดซับไอออนบวกตัวใดก็ได้และปล่อยไอออนบวกตัวอื่นออกมา จากนั้นจะเกิดสะสมไอออนโลหะไว้ที่ผิวระหว่างของแข็งและของเหลว (solid-liquid interface) ทำให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุล เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การดูดซับผิว (adsorption) ในกรณีที่ไม่เจาะจงและไม่เลือกที่จะดูดซับไอออนใด การดูดซับผิวอาจเกิดเนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าเพียงอย่างเดียวหรือแรงดึงดูดทางไฟฟ้านั้นอาจเกิดมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรเจนหรือแรงแวนเดอร์วาลส์ และอาจกล่าวได้ว่า ปรากฏการณ์ดูดซับผิวเกิดเนื่องจากความเข้มข้นของตัวละลาย (solutes) บนผิวของของแข็ง

ปรากฏการณ์พื้นผิวที่อธิบายได้ดีที่สุดคือ electrical double layer model ตัวอย่างสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 3.5 จากงานวิจัยของ Parks (1967) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981)



รูปที่ 3.5 แสดง electrical double layer model : รูปแบบของพื้นผิว silicate in an electrolyte (from Parks, In: equilibrium concepts in natural water systems, 1967 ซึ่งอ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

จากรูปที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของแข็งของซิลิกา (silica) ที่มีประจุไฟฟ้าอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบ เมื่อสัมผัสกับไอน้ำทำให้ไอออนและประจุที่ผิวของแข็งถูกเปลี่ยนกลับไปอยู่ที่ผิวของไฮดรอกไซด์ (MOH-groups) และการดูดติดผิวของไอน้ำจะเกิดขึ้นที่ coherent layer ของพันธะไฮโดรเจนของน้ำเป็นจุดแรก น้ำในส่วนนี้จะถูกแยกตัวออกจากน้ำทั้งหมด (ทั้งก้อน) (Fripiat, 1965 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) เมื่อความหนาของชั้นน้ำที่ถูกดูดติดเพิ่มขึ้นทำให้ชั้นน้ำนี้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำทั้งหมด (ทั้งก้อน) และที่สภาวะนี้ไฮโดรเจนไอออนซึ่งเคลื่อนตัวระหว่างผิวของภาซและของแข็งจะแพร่กระจายอย่างอิสระเข้าไปในระบบของเหลว ทั้งหมดนี้ถูกจัดให้อยู่ในรูปของไฮดรอกซิลเลท (hydroxylate) ซึ่งมีประจุลบที่ผิวนอก (surface layer) และมีประจุบวกที่ผิวชั้นใน (diffuse layer) โดยชั้นตอนต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นจะเกิดขึ้นในกรณีที่มีประจุถูกข่มลงในน้ำซึ่งเปรียบได้กับการดูดติดของไอออนจากสารละลายบนผิวของแข็ง

นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่า ถ้าพื้นที่ผิวใหญ่มากๆ ได้มีการประยุกต์ใช้ทฤษฎีของ electrical double layer ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยประจุไฟฟ้าที่สัมผัสอยู่กับผิวของแข็ง Parks (1967) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้แนะนำหลักการของ zero point of charge (ZPC) หรือ isoelectric point of the solid ($IEP_{(s)}$) ทั้งสองค่านี้ใช้เพื่อเป็นตัวแปรหลัก ซึ่ง ZPC เป็นค่าพีเอชที่ประจุไฟฟ้าที่ผิวของแข็งจากทุกแหล่งกำเนิดเท่ากับศูนย์ ถ้าประจุเกิดขึ้นเนื่องจาก ไฮโดรเจนไอออน (H^+) ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และสารประกอบที่เกิดจากไฮโดรเจนไอออน ไฮดรอกไซด์ไอออนและน้ำทำปฏิกิริยากันและอยู่ในรูปผลึกของแข็ง ค่า ZPC จึงถูกเรียกว่า $IEP_{(s)}$ แสดงถึงพฤติกรรมการดูดติดของสารต่างๆ ในสิ่งแวดล้อมของน้ำ ยกตัวอย่างเช่นไฮดรอกไซด์ จะแลกเปลี่ยนไอออนบวกในสถานะต่างเมื่อพื้นผิวมีประจุลบ ในทางกลับกันถ้าอยู่ในสถานะกรด และประจุที่พื้นผิวเป็นบวกจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนลบ ตัวอย่างค่า ZPC ของ สารดูดติดผิว (adsorbent) ที่ใช้กันทั่วไปสำหรับไอออนโลหะหนักในน้ำธรรมชาติ ดังตารางที่ 3.3 ดังนี้

ตารางที่ 3.3 แสดงค่า ZPC หรือ IEP ของไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์

(Stumm and Morgan, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

Oxides	Zero point of charge
α -quartz , SiO	2.5 (1.5-3.5)
SiO gel	1.0-2.5
Mn(II) manganite	1.8
α - MnO ₂	2-4.5
Gothite , α -FeOOH	6.7 (6.1-6.7)
Fe ₂ O ₃ . XH ₂ O	8.5
Gibbsite , α -Al(OH) ₃	9 (9.1-9.3)
and all oxides and hydroxides	
Kaolin	3.5 (< 2-4.6)
Montmorillonite	< 2.5

เนื่องจากในกระบวนการดูดติดผิวนั้นได้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกด้วย ซึ่งผลรวมของไอออนบวกที่มีการแลกเปลี่ยน (รวมทั้งไฮโดรเจนไอออน) จะเรียกว่า ชีตความสามารถในการแลกเปลี่ยน “ exchange capacity “ มีหน่วยเป็น มิลลิอิควิวาเลนต์ (meq) ต่อ 100 กรัม ซึ่งได้กล่าวไว้ในตอนต้นแล้วว่า ไฮดรอกไซด์ของโลหะต่างๆที่เคลือบบนผิวของแข็งนั้นจะต้องทราบปริมาณไอออนที่จะแลกเปลี่ยนได้บนพื้นผิวนั้น ทำให้ทราบถึงปริมาณไอออนที่จะถูกดูดติดและสะสมอยู่บนพื้นผิว ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของสารดูดติดผิวต่างๆ แสดงได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงค่า specific surface area และ exchange capacity ของสารดูดติดผิวต่างๆ

Material	Specific surface area (m ² /g)	Exchanges capacity (meq/100'g)
Calcite (<2 μm)	12.5	-
clay minerals:		
Kaolinite	10 - 50	3 - 15
Illite	30 - 80	10 - 40
Chlorite	-	20 - 50
Montmorillonite	50 - 150	80 - 120
Freshly precipitated Fe-hydroxide	300	10 - 25
Amorphous silicic acid	-	11 - 34
Humic acid from solis	1900	170- 590

จากตารางที่ 3.6 จะเห็นได้ว่า ในกรณีของแร่ดินเหนียว ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดของสารที่จะต้องลดลง ส่วนในกรณีของสารอินทรีย์นั้นความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจะสูงมาก โดยเฉพาะกรดฮิวมิก (Forstner & Wittman ,1981)

นอกจากจะขึ้นกับค่า ZPC หรือ IEP แล้ว สภาวะสมดุลของการดูดซับก็ยังเป็นสิ่งสำคัญต่อกระบวนการดูดซับด้วย สภาวะสมดุลนี้เกิดขึ้นระหว่างปริมาณของไอออนบวกที่สะสมอยู่บนผิวของสารดูดซับกับความเข้มข้นของไอออนนั้นในสารละลาย ถ้าปริมาณของไอออนโลหะหนักในสารละลายมากขึ้น ปริมาณของไอออนบวกที่ถูกดูดซับก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วย และจะมีการคายสารออกมาเมื่อความเข้มข้นของสารละลายลดลง จนกระทั่งเกิดสภาวะสมดุลใหม่ขึ้นมา

กระบวนการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยสมการต่อไปนี้

$$\frac{x}{m} = kC_{eq}^{1/n} \quad \text{----- (1)}$$

$$\frac{C_{eq}}{x/m} = \frac{C_{eq}}{s} + \frac{I}{ks} \quad \text{----- (2)}$$

เมื่อ x/m = ปริมาณของไอออนที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับผิว

(mol metal / 100 g adsorbent)

C_{eq} = ความเข้มข้นของโลหะที่สภาวะสมดุลที่ยังเหลืออยู่ในสารละลาย

(mol metal)

k, n, s = ค่าคงที่

สมการที่ (1) เรียกว่า Freundlich isotherm

สมการที่ (2) เรียกว่า Langmuir adsorption isotherm

การประมาณค่า C_{eq} ของ Langmuir equation นั้นลดรูปเป็น Freundlich equation ด้วยเหตุผลที่ว่า Freundlich equation เป็นพาราโบลา ดังนั้นถ้าจะกล่าวถึงการดูดซับในเชิงคณิตศาสตร์ จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัดตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น นั่นคือจะไม่มี การดูดซับที่มากที่สุด ในทางตรงข้าม Langmuir equation จะเป็นเส้นตรงผ่านจุดเริ่มต้น และจะมีค่าการดูดซับผิวที่มากที่สุดที่ทราบค่าแน่นอน Guy & Chakrabarti (1975) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้ทดลองศึกษาการดูดซับของโลหะหนัก เช่น Cu, Pb, Cd และ Zn บนแร่ดินเหนียวตาม Freundlich isotherms ในขณะที่เขาศึกษาการดูดซับบนกรดฮิวมิก และ hydrous Fe/Mn oxides โดยใช้ Langmuir isotherms

ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ไอออนสามารถจะเลือกได้ว่าจะแลกเปลี่ยนกับไอออนใดก็ได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับลำดับความชอบของไอออน (affinity) ตามปัจจัยดังนี้ (scheffer & schachtschabel, 1966 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

1. ผลของวาเลนซ์และไฮเดรชัน ลำดับความชอบจะเพิ่มขึ้นตามเลขออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น เรียกว่า valence effect ดังนี้ $Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+}$ และจะลดลงตามเส้นผ่านศูนย์กลางของไอออนบวกที่ถูกไฮเดรต ซึ่งความหนาแน่นของประจุใน alkali และ alkaline earth จะเพิ่มมากขึ้น เรียกว่า hydration effect ดังนี้ $Ba < Sr < Ca < Mg < Cs < Rb < K < Na < Li$

2. ความเข้มข้นของสารละลาย ถ้าความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น จำนวนไอออนบวกที่ถูกแลกเปลี่ยนก็จะเพิ่มขึ้นด้วย และในสถานะสมดุลตัวแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนบวกที่มีวาเลนซ์ต่างกัน แสดงให้เห็นถึงลำดับความชอบของไอออนที่มีประจุมากกว่า ดังได้กล่าวแล้วในข้อ (1)

3. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไอออนบวก การเพิ่มความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไอออนบวกที่จะแลกเปลี่ยน อย่างเช่น hydroxy complex ($CuOH^+$, $FeOH^{2+}$ etc.) จะถูกดูดซับโดยของแข็งมากกว่าไอออนบวกที่ไม่ใช่สารประกอบเชิงซ้อน (เช่น Cu^{2+} , Fe^{3+} etc.)

ตัวอย่างแสดงกลไกการดูดซับโลหะหนักบนไฮดรอกไซด์ศึกษาโดย Hildebrand & Blum (1974) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) จากตัวอย่างของตะกั่ว (Pb) ประจุ +2 ทำปฏิกิริยากับเหล็กไฮดรอกไซด์ โดยตะกั่วจะถูกดูดซับใน stem layer ของโครงสร้างของไฮดรอกไซด์ และแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนไอออนออกมาจนกระทั่งตะกั่วแสดงความชอบที่จะยึดเหนี่ยวกับกลุ่มไฮดรอกซิลของผลึก $FeO(OH)$ ต่อจากนั้น Gadde & Laitinen (1973) ซึ่งอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้ศึกษาเพิ่มเติมว่า การดูดซับของตะกั่วประจุ +2 ที่พีเอชประมาณ 5-7 จะลดลงอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งในช่วงพีเอชนี้ $FeOOH$ จะมีประจุบวก

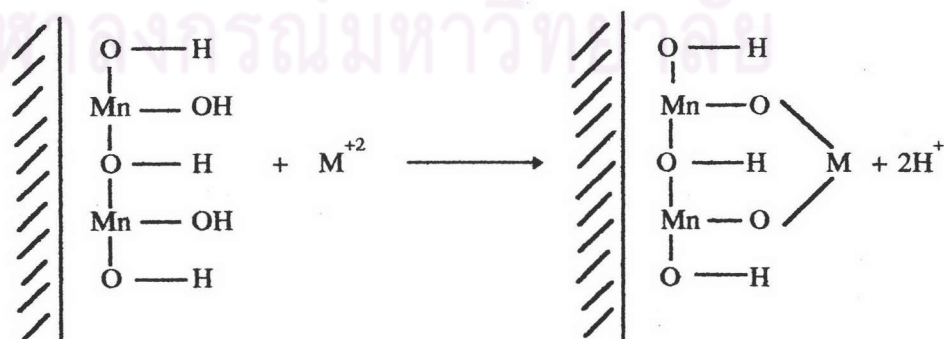
อาจกล่าวได้ว่า การดูดซับผิวของโลหะหนักต้องขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโลหะที่ถูกดูดซับ ความเข้มข้นของโลหะอื่นที่ปนอยู่ในสารละลาย พีเอช และรูปแบบของไอออนเชิงซ้อน

การดูดติดของโลหะบนผิวของแมงกานีสออกไซด์

โลหะออกไซด์ อย่างเช่น แมงกานีสออกไซด์ (ประจุ +4) และเหล็กออกไซด์ (ประจุ +3) สามารถที่จะดูดติดโลหะต่างๆ ออกจากสารละลายได้ ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการดูดติดโลหะบนผิวของแมงกานีสออกไซด์อย่างเดียว ความสามารถในการดูดติดผิวจะได้ผลดีมากยิ่งขึ้น ถ้าใช้โลหะออกไซด์ที่บริสุทธิ์ตลอดเวลา จากที่กล่าวมาแล้วว่า ออกไซด์ของแมงกานีสมักจะเกิดได้เองตามแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยอาจจะเกิดจากออกซิเดชันของแมงกานีส (ประจุ +2) หรือจากการรีดักชันของแมงกานีส (ประจุ +7)

กระบวนการเกิดแมงกานีสออกไซด์ถือว่าเป็นกระบวนการที่สำคัญในเคมีของน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการทำความสะอาดน้ำ (การทำน้ำให้บริสุทธิ์) สารละลายแมงกานีสจะถูกกำจัดออกจากน้ำโดยการออกซิเดชันเป็นแมงกานีสออกไซด์ด้วยออกซิเจนหรือสารช่วยในการออกซิไดซ์ เช่น คลอรีน หรือ โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต จากนั้นทำการแยกสารแขวนลอยที่เป็นโลหะออกไซด์ออกก่อนเข้าสู่ระบบกรอง

ผลึกของแมงกานีสออกไซด์ที่บริสุทธิ์ มีพื้นที่ผิวใหญ่มาก ประมาณ 300 ตารางเมตรต่อกรัม (ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น) ออกไซด์ที่ถูกไฮโดรไลซ์จะแสดงผลออกมา 2 รูปแบบคือ แบบที่หนึ่ง ปล่อยโปรตอนออกมาทำให้พื้นผิวมีประจุลบ และแบบที่สอง โปรตอนจะเกาะอยู่กับออกไซด์นั้นทำให้พื้นผิวมีประจุบวก ค่า ZPC ของไฮดรอกไซด์แมงกานีสออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโปรตอนที่ผิวเท่ากับความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนที่ผิวนั้น (เมื่อพื้นผิวนั้นไม่มีประจุ) ค่า ZPC ของแมงกานีสออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อพีเอชประมาณ 2.8-4.5 (ตามตารางที่ 3.5) ส่วนใหญ่พีเอชในน้ำธรรมชาติมักจะมีค่าเกิน 4.5 เป็นผลให้คอลลอยด์ของไฮดรอกไซด์แมงกานีสออกไซด์มีประจุลบ และมักจะเรียกพื้นผิวของคอลลอยด์พวกนี้ว่าไฮดรอกซิเลท (hydroxylated)



รูปที่ 3.6 แสดงปฏิกิริยาระหว่างการดูดติดของไอออนโลหะประจุ +2 บนผิวของแมงกานีสออกไซด์

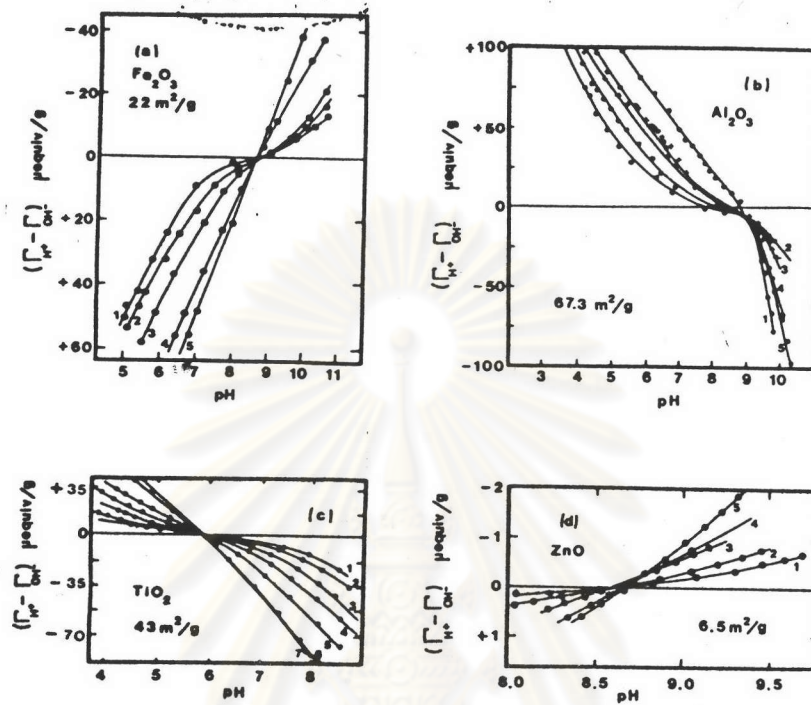
ผลของพีเอชต่อการดูดซับ

จากการศึกษาในช่วงแรกๆ ในปี 1951 โดย Kurbatov et al. สรุปได้ว่า กระบวนการดูดซับต้องขึ้นกับพีเอช ต่อจากนั้นได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางขึ้นและพบว่า พีเอชเป็นตัวแปรหลักสำคัญที่กำหนดความสามารถของการดูดซับ ซึ่งพอจะอธิบายได้ดังนี้ ที่พีเอชต่ำๆ จะไม่เกิดการดูดซับเลย แต่เมื่อพีเอชเริ่มเพิ่มขึ้นถึงแม้จะเป็นช่วงแคบๆ แค่ 1-2 หน่วยก็ตาม ที่จุดนั้นการดูดซับเริ่มเกิดมากขึ้นเรื่อยๆ จาก 0 จนเกือบจะถึง 100 % แต่ถ้าพีเอชยังคงเพิ่มต่อไปเรื่อยๆ จะทำให้เกิดการคายสารที่ดูดซับออกมา ดังนั้นช่วงของพีเอชที่น่าสนใจจึงแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือช่วงพีเอชที่ทำให้เกิดการดูดซับมากที่สุดและช่วงพีเอชที่ทำให้เกิดการคายสาร ซึ่งทั้งสองช่วงนี้จะเกิดที่พีเอชสูงๆ นอกจากจะขึ้นกับพีเอชแล้ว จำนวนประจุของไอออนบวกก็มีผลต่อพีเอชด้วย (David & Marion, 1976) ดังนี้

1. ไอออนบวกหนึ่ง (Monovalent cations)

มีงานวิจัยหลายชิ้นได้ให้ความสำคัญต่อพีเอชเสมือนเป็นปัจจัยควบคุมความสามารถของการดูดซับไอออนบวกบนไฮดรอกไซด์ โลหะออกไซด์ ส่วนใหญ่แล้วการดูดซับของไอออนบวกหนึ่งอย่างเช่น โลหะไอออนบวกประเภทอัลคาไลน์จะขึ้นกับประจุที่ผิวของออกไซด์โดยตรง ซึ่งจะพิจารณาจากจำนวนของไฮดรอกซิลไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนที่ดูดซับ โดยจะอธิบายคร่าวๆ ดังนี้ การดูดซับของไอออนบวกจะเกิดน้อยมากที่ ZPC แต่ถ้ามากกว่าค่า ZPC ขึ้นไป ไอออนบวกจะถูกดูดซับในปริมาณที่เท่ากับประจุลบทั้งหมดที่พื้นผิว และในส่วนของประจุลบที่พื้นผิวจะเกิดสมดุลได้โดยการคัดเลือกไอออนลบบางตัวออกไป แต่จะเป็นเพียงส่วนน้อยถ้าเทียบกับประจุทั้งหมด และจะเกิดในกรณีที่มีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์สูงมากๆ

จากการที่กล่าวถึงความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ จึงได้มีการทำการทดลองเพื่อสร้างกราฟระหว่างประจุไฟฟ้าและพีเอช ซึ่งเป็นวิธีทางอ้อมในการวัดความหนาแน่นของไอออนที่ electrical double layer ที่พีเอชและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่กำหนดโดยการไตเตรทสารแขวนลอยออกไซด์ด้วยกรดหรือเบสก็ได้ที่ความเข้มข้นต่างๆกันของอิเล็กโทรไลต์ตัวเดียวกัน และที่จุดตัดของ titration curve หลายๆ เส้น จะแสดงค่า ZPC ซึ่งกราฟของออกไซด์ต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.7 และจะเห็นได้ว่าการดูดซับของไอออนบวกเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของพีเอช และความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 3.7 กราฟระหว่างประจุกับพีเอชสำหรับออกไซด์ต่างชนิดกันที่ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ (David & Marion , 1976)

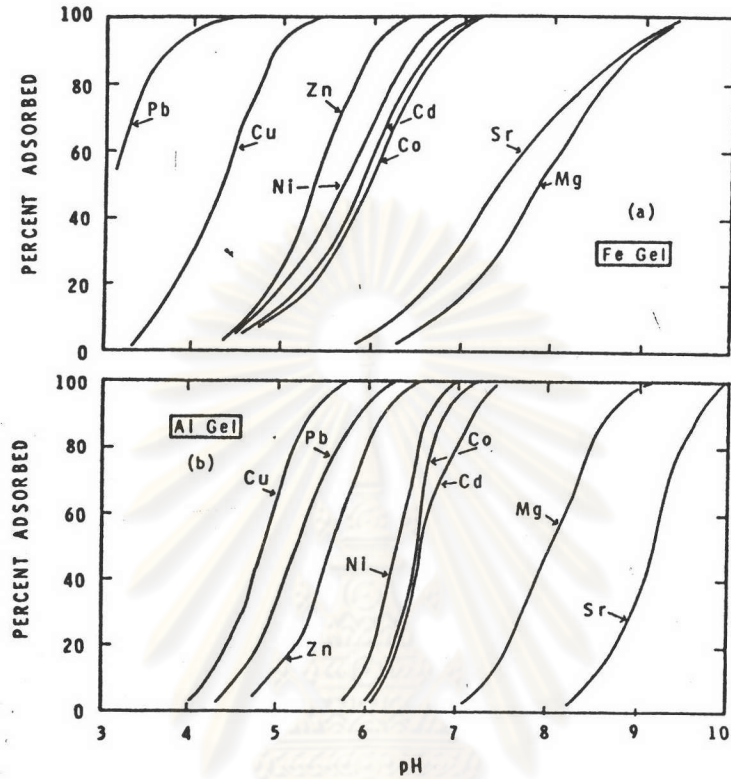
(a) Fe_2O_3 (hematite) in KNO_3 : 1= 10^{-4} M ; 2= 10^{-3} M ; 3= 10^{-2} M ; 4= 10^{-1} M ; 5=1M

(b) Al_2O_3 in KCl : 1= 10^{-4} M ; 2= 10^{-3} M ; 3= 10^{-2} M ; 4= 10^{-1} M ; 5=1M

(c) TiO_2 (rutile) in NaNO_3 : 1= 10^{-3} M ; 2= 3×10^{-3} M ; 3= 10^{-2} M ; 4= 3×10^{-2} M ; 5= 10^{-1} M ; 6=M ; 7=2M

(d) ZnO in NaNO_3 : 1= 3×10^{-4} M ; 2= 2×10^{-3} M ; 3= 1.3×10^{-2} M ; 4= 3.5×10^{-2} M ; 5= 9.7×10^{-2} M

และค่าจุดตัดของแต่ละกราฟเทียบได้กับค่า ZPC ตามตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์โลหะที่ถูกดูดติดกับพีเอชสำหรับไอออนประจุบวกสอง
ต่างกัน 8 ชนิด (David & Marion, 1976)

แต่ละชนิดมีความเข้มข้น 1.25×10^{-4} M และมีการเติมอิเล็กโทรไลต์ 1 M NaNO_3

(a) fresh Fe gel (0.093 M Fe) ; (b) fresh Al gel (0.093 M Al)

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ในกรณีที่พื้นผิวจะจงจะดูดซับเฉพาะไอออนประจุบวกหนึ่งนั้น การดูดซับผิวออก จากจะขึ้นกับพีเอชแล้วยังขึ้นกับกลไกของการดูดซับด้วย แต่ในกรณีที่การดูดซับผิวไม่เจาะจงว่าจะ ต้องเป็นไอออนประจุบวกเท่าใดการดูดซับผิวของไอออนประจุบวกหนึ่งจะเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น แต่การดูดซับผิวก็ยังเกิดขึ้นไม่มากเท่ากับในกรณีของไอออนประจุบวกมากกว่าหนึ่ง (multivalent cations)

2. ไอออนประจุบวกสอง (Divalent cations)

ส่วนใหญ่แล้วการดูดซับผิวของไอออนประจุบวกสองบนผิวของแข็งมักจะเป็นการแยก สารไม่บริสุทธิ์ออกจากสารละลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อผิวของแข็งเป็นไฮดรอกไซด์ พวกเหล็ก อลูมิเนียม และแมงกานีส ประสิทธิภาพการกำจัดไอออนจากสารละลายจะไม่แตกต่างกัน มากนัก แต่จะขึ้นอยู่กัพีเอชเหมือนกัน การดูดซับของไอออนโลหะจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแม้จะ เกิดในช่วงพีเอชที่แคบๆ ก็ตาม (ดังรูปที่ 3.8) และอาจเกิดขึ้นจริงกับไอออนบวกที่ถูกไฮโดรไลซ์ การดูดซับผิวเสมือนเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน $H^+ - M^{2+}$ กับโปรตอนซึ่งได้มาจาก OH-group ที่ผิว

3. ไอออนประจุบวกสามและประจุบวกสี่ (Tri and Quardivalent cations)

ปกติแล้วการศึกษาปริมาณการดูดซับผิวของไอออนบวกบนไฮดรอกไซด์ มักจะ รวมถึงการดูดซับทั้งไอออนประจุ +1, +2, +3 และ +4 ซึ่งจะถูดูดซับได้เกือบทั้งหมด นอกจาก กระบวนการดูดซับผิวแล้วยังมีกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนมาเกี่ยวข้องด้วย ซึ่งจะขึ้นกับพีเอช เป็นส่วนใหญ่ สามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับผิวของไอออนบวกประจุ +n (n-valent cations) จะ ต้องมีการปล่อยไฮโดรเจนไอออนจำนวน n-1 ตัว $((n-1)H^+)$ ออกมา ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวอาจ จะไม่ง่ายเสมอไป แต่ผลที่เกิดขึ้นแปรความหมายออกมาได้ในเทอมของการดูดซับของโลหะที่ถูก ออกซิไดซ์, $M(OH)_{(n-1)}^-$ สำหรับการดูดซับ M^{n+} แต่ละตัวนั้น พื้นผิวของแข็งจะได้รับประจุบวก อย่างน้อย 1 ตัว ซึ่งอาจจะมีค่าน้อยเกินไป แต่เมื่อรวมทั้งพื้นผิวแล้วมีค่ามากทีเดียว

ผลของความแข็งแรงของไอออน (ionic strength) ต่อการดูดซับผิว

ถ้าความแข็งแรงของไอออนของสารละลายเพิ่มขึ้นการดูดซับผิวจะเพิ่มมากขึ้นที่พีเอชสูง กว่า ZPC แต่ถ้าพีเอชต่ำกว่า ZPC การดูดซับผิวจะลดลงด้วยเหตุผลที่ว่าถ้าเพิ่มความแข็งแรงของ ไอออนจะเพิ่มประจุบวกที่พื้นผิวที่พีเอชต่ำกว่า ZPC ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุบวก แต่ใน กรณีตรงกันข้าม ที่พีเอชสูงกว่า ZPC การเพิ่มความแข็งแรงของไอออนจะเพิ่มประจุลบของพื้นผิว ทำให้เกิดแรงดูดของไอออนบวก (David & Marion, 1976)

กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

เรซินในที่นี้หมายถึงเรซินแลกเปลี่ยนไอออนหรือสารแลกเปลี่ยนไอออน โครงสร้างของเรซินเป็นตัวกำหนดสมรรถภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินมีไฮโดรคาร์บอนหลายโมเลกุลประสานต่อกันเป็นโครงร่างคล้ายตาข่ายสามมิติเรียกว่า matrix โดยมีหมู่ไอออนซึ่งทำให้เรซินมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนประจุเกาะอยู่ตามตำแหน่งต่างๆ บนตาข่ายเรียกว่า functional group แต่ส่วนที่ทำให้เรซินมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนของน้ำได้นั้นเป็นหมู่ไอออนซึ่งมีส่วนหนึ่งเกาะติดอยู่กับโครงร่างและไม่เคลื่อนที่ อีกส่วนหนึ่งเป็นไอออนที่เคลื่อนที่ได้และเป็นส่วนที่ใช้แลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในน้ำ (มันสิน , 2527)

1. หน้าที่ของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน มี 2 ประการ ดังนี้

1.1 กำจัดไอออนต่างๆ ออกจากน้ำ เช่น Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{2-} , Cl^- เป็นต้น นอกจากนี้ในบางครั้งเรซินอาจใช้กำจัดโลหะพิษต่างๆ ออกจากน้ำได้อีกด้วย แต่ทั้งนี้จำเป็นต้องใช้เรซินที่สังเคราะห์เป็นพิเศษ โลหะพิษที่ใช้เรซินกำจัดออก เช่น อาร์เซนิก แบเรียม แคดเมียม โครเมียม โคบอลต์ ทองแดง ทอง ตะกั่ว โมลิบดีนัม เซเลเนียม เงิน แวนนาเดียม สังกะสี

1.2 ทำให้ไอออนต่างๆ มีความเข้มข้นสูงมากขึ้น ส่วนนี้จะเกิดหลังจากได้น้ำสะอาดแล้ว กล่าวคือไอออนที่ถูกกำจัดออกจากสารละลายจะหลุดออกมาพร้อมกับสารละลายรีเจนเนอแรนต์ (regenerant) ในระหว่างการทำรีเจนเนอแรชัน (regeneration) เนื่องจากปริมาณของสารละลายรีเจนเนอแรนต์ต่ำกว่าปริมาณของสารละลายซึ่งเป็นที่อยู่เดิมของไอออน ดังนั้นความเข้มข้นใหม่ของไอออนจึงสูงมาก ลักษณะเช่นนี้เท่ากับเป็นการทำให้ไอออนซึ่งเดิมเจือจางมากมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นหลายเท่า

โดยปกติสารแลกเปลี่ยนไอออน มักออกแบบเพื่อกำจัดสารละลายที่อยู่ในรูปไอออนเท่านั้น และไม่ใช้ในการกรองคอลลอยด์หรือโมเลกุลขนาดใหญ่ที่อยู่ในรูปไอออน (มีประจุ) อันที่จริงแล้ว สารแลกเปลี่ยนไอออนมีความเหมาะสมในการเป็นเครื่องกรองอย่างดี แต่ถ้าใช้กรองแล้วหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนอาจด้อย หรือสูญเสียประสิทธิภาพ แล้วแต่ว่าจะกรองมากหรือน้อย ถ้าหากการกรองอยู่ในระดับต่ำ สารแลกเปลี่ยนไอออนอาจทำหน้าที่ได้ทั้งสองอย่างพร้อมกัน การใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนให้ทำหน้าที่อื่นๆ นอกเหนือจากที่กล่าวมา เช่น สารแลกเปลี่ยนไอออนอาจเป็นสารเกาะติดผิว (adsorbent) หรือเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นต้น มีโอกาสเกิดขึ้นน้อย (มันสิน, 2527)

2. วัฏจักรการทำงานของระบบแลกเปลี่ยนไอออน

ระบบแลกเปลี่ยนไอออนอาจทำงานแบบทีละเท (batch) หรือแบบต่อเนื่องก็ได้ ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการทำงานต่อเนื่องแบบธรรมดาที่น้ำไหลผ่านชั้นเรซิน (อยู่กับที่) จากข้างบนลงข้างล่าง การทำงานแบบต่อเนื่องนี้ หมายถึงการทำงานแบบคอลัมน์ซึ่งมีชั้นเรซินบรรจุอยู่ในถังและปล่อยให้ น้ำดิบไหลผ่านชั้นเรซินอย่างต่อเนื่อง ทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นตลอดเวลาเมื่อใช้งานไปนานๆ เรซินจะหมดประสิทธิภาพ (exhausted resin) จะต้องฟื้นฟูประสิทธิภาพโดยใช้สารละลายกรด หรือด่างแล้วแต่ชนิดของเรซิน การทำงานแบบคอลัมน์นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการ โดยกำหนดขนาดของคอลัมน์ให้มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความสูงอยู่ในช่วง 1:10 ถึง 1:20 (Konrad, 1977)

ถังเรซินมีการทำงาน 4 ขั้นตอนต่อเนื่องกัน ดังนี้ (มันสิน, 2527)

2.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (service) ขั้นตอนนี้ถือเป็นหน้าที่หลักของเรซิน กล่าวคือ ไอออนอิสระ (ที่เคลื่อนที่ได้อย่างเสรี) ในเรซิน จะถูกแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นๆ ในน้ำดิบให้ได้น้ำสะอาดตามต้องการ ขั้นตอนนี้จะยุติลงเมื่อมีไอออนอิสระในเรซินเหลือน้อย จนกระทั่งไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ ในน้ำดิบได้อีก ทำให้น้ำที่ได้มีไอออนที่ไม่ต้องการในปริมาณเข้มข้นกว่าระดับที่ยอมรับได้ อายุในแต่ละวัฏจักรของเรซินขึ้นอยู่กับปริมาณไอออนในน้ำดิบและขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

2.2 การล้างย้อน (backwash) หลังจากเรซินหมดอำนาจแล้ว (แต่ยังไม่เสีย) ต้องทำการล้างย้อนเพื่อให้ชั้นเรซินมีการขยายตัวเกิดขึ้น และทำลายการจับตัวเป็นก้อนของเรซินซึ่งอาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างการแลกเปลี่ยนไอออน ช่วยล้างความขุ่นหรือตะกอนแขวนลอยที่ติดอยู่ในชั้นเรซิน และยังช่วยกำจัดฟองอากาศที่อาจเกิดขึ้นและค้างอยู่ในชั้นเรซิน นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการเรียงตัวใหม่ของเรซิน ซึ่งช่วยให้การกระจายน้ำผ่านชั้นเรซินเกิดได้อย่างสม่ำเสมอ ในระหว่างการแลกเปลี่ยนไอออน

2.3 การฟื้นฟูอำนาจ (regeneration) หมายถึง การทำให้เรซินที่หมดอำนาจไปแล้ว กลับฟื้นตัวขึ้นมาใช้อำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนใหม่ได้อีก การที่เรซินหมดอำนาจ (ชั่วคราว) เป็นเพราะว่าไอออนอิสระส่วนใหญ่ในเรซิน ถูกนำไปแลกกับไอออนอื่นในน้ำจนหมดสิ้น การฟื้นฟูอำนาจ ได้แก่ การขับไล่ไอออนในเรซินที่แลกมาจากน้ำ และเติมไอออนอิสระให้กับเรซิน ทำให้เรซินกลับคืนสู่สภาพเดิม และมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนอีกครั้งหนึ่ง สารเคมีที่ใช้เติมไอออนอิสระให้กับเรซินที่เสื่อมอำนาจไปแล้ว เรียกว่า สารรีเจนเนอแรนต์ (regenerant) โดยปกติ

อัตราไหลในการทำรีเจนเนอเรชัน มักมีค่าอยู่ระหว่าง 0.25-1 แกลลอน/นาที่-ลบ.ฟุต (2.8ปริมาตรเรซินต่อชั่วโมง)

วิธีการทำรีเจนเนอเรชันมีอยู่ 2 ลักษณะ คือ

- 1) การทำรีเจนเนอเรชันแบบไหลตาม (co-current regeneration) เป็นการทำรีเจนเนอเรชันที่มีทิศทางเดียวกับการแลกเปลี่ยนไอออน
- 2) การทำรีเจนเนอเรชันแบบไหลสวนทาง (counter-current regeneration) เป็นการทำรีเจนเนอเรชันที่มีทิศทางตรงกันข้ามกับการแลกเปลี่ยนไอออน

2.4 การชะล้างสารเคมี (rinse) หลังจากผ่านขั้นตอนรีเจนเนอเรชันแล้ว ย่อมมีสารรีเจนเนอเรนต์ตกค้างอยู่ในชั้นเรซิน จึงต้องใช้น้ำสะอาดชะล้างเรซิน เพื่อขจัด หรือแทนที่สารรีเจนเนอเรนต์ให้หลุดออกจากชั้นเรซิน การชะล้างเรซินมี 2 ขั้นตอน คือ การชะล้างอย่างช้า (slow rinse หรือ displacement rinse) และการชะล้างอย่างรวดเร็ว (fast rinse) การชะล้างอย่างช้าจะทำก่อนโดยปล่อยให้ น้ำประมาณ 1 เท่าของปริมาตรชั้นเรซิน (bed volume) ไหลผ่านชั้นเรซินในอัตราเดียวกับการทำรีเจนเนอเรชัน น้ำล้างในขั้นตอนนี้ถือเป็นน้ำเสีย เพราะมีสารละลายรีเจนเนอเรนต์ที่ใช้แล้วปนอยู่มาก และต้องนำไปกำจัดพร้อมกับสารรีเจนเนอเรนต์ที่ใช้แล้ว การชะล้างอย่างรวดเร็วกระทำเพื่อขจัดสารรีเจนเนอเรนต์ที่ยังตกค้างอยู่ให้หลุดออกจากชั้นเรซินให้หมด เนื่องจากมีสารรีเจนเนอเรนต์ตกค้างอยู่น้อย จึงอาจชะล้างเร็วขึ้นได้ อัตราเร็วของการชะล้างอย่างเร็วมักเป็นอัตราเดียวกับอัตราไหลของการแลกเปลี่ยนไอออน

3. ขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange capacity)

ในการออกแบบระบบแลกเปลี่ยนไอออน หรือคัดเลือกชนิดของเรซินให้เหมาะสมกับงาน สิ่งที่ต้องพิจารณาคือ ขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน ทั้งนี้เพราะพารามิเตอร์นี้มีบทบาทอย่างสำคัญต่อประสิทธิภาพ และราคาของระบบ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน หมายถึง ปริมาณไอออนที่เรซินแยกมาจากน้ำ (มักมีหน่วยสมมูลย์หรือวัตในหน่วยกิโลเกรนของหินปูน) ต่อหน่วยน้ำหนักหรือหน่วยปริมาตรของเรซิน หน่วยแสดงขีดความสามารถของเรซิน จึงอาจเป็นได้หลายแบบดังนี้

- ก. หน่วยสมมูลย์ต่อปริมาตรของเรซิน เช่น meq/ml , eq/ml
- ข. หน่วยสมมูลย์ต่อน้ำหนักเรซิน เช่น meq/g
- ค. หน่วยน้ำหนัก ในเทอมหินปูนต่อปริมาตรของเรซิน เช่น กิโลเกรนต่อลิตร หรือ กิโลเกรนต่อลูกบาศก์ฟุต

ขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน แบ่งออกเป็นขีดความสามารถสูงสุด (ultimate or total capacity) และขีดความสามารถใช้งาน (operating or breakthrough capacity)

3.1 ขีดความสามารถสูงสุด หมายถึง ความสามารถทั้งหมดในการแลกเปลี่ยนประจุ โดยพิจารณาจากจำนวนทั้งหมดของส่วนที่มีไว้สำหรับแลกเปลี่ยนประจุในโครงร่างตาข่ายโมเลกุลของเรซิน โดยการนำเรซินมาพื้นอำนาจด้วยสารเคมีเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปไอออนที่มีประจุก่อนแล้วแยกเอาไอออนที่มีออกมาจากเรซิน เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณทางเคมี ปริมาณไอออนทั้งหมดที่สามารถแลกเปลี่ยนโดยเรซินมีค่าเท่ากับจำนวนหมู่ไอออน (functional group) ที่จับอยู่กับโครงร่างของเรซิน เช่น นำเรซินที่ใช้แลกเปลี่ยนประจุบวกให้อยู่ในรูปของไฮโดรเจนด้วยกรด แล้วแยกเอาไฮโดรเจนไอออนออกมาโดยใช้สารละลายเกลือแกง โดยเก็บรวบรวมไฮโดรเจนไอออนที่แยกออกมาจากทุกส่วนให้หมด แล้วนำไปไตเตรทหาปริมาณไฮโดรเจนไอออน ด้วยการใส่สารละลายมาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นแน่นอน ค่า capacity ส่วนมากมักเรียกเป็น มิลลิกรัมสมมูลย์/กรัมของเรซิน หมายถึง จำนวนไอออนที่แลกเปลี่ยนได้เป็นมิลลิกรัมสมมูลย์ของสารเรซินในสภาพแห้ง 1 กรัม เรซินมักสามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้น้อยกว่าค่าสูงสุด เนื่องจากสภาวะแวดล้อมในการใช้งานจริงมักไม่อำนวยให้

3.2 ขีดความสามารถใช้งาน หมายถึง ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้ประโยชน์จริง และเกิดจริงในการใช้งาน โดยบรรจุเรซินไว้ในคอลัมน์แล้วทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนกระทั่งถึงจุดยุติที่กำหนด หรือเมื่อเริ่มปรากฏไอออนที่ไม่ต้องการในน้ำออก ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนี้แปรผันตามอัตราการไหล ความสูงของชั้นเรซิน ขนาดของเม็ดเรซิน ระดับรีเจนเนอเรชัน อุณหภูมิ ความเข้มข้น ชนิดของไอออนในน้ำที่ต้องการกำจัดออก และลักษณะสมบัติที่ต้องการของน้ำออก ขีดความสามารถนี้ใช้ตรวจสอบประสิทธิภาพการทำงานและสภาพเรซิน

ในระบบที่ต้องการทำน้ำหรือสารละลายให้บริสุทธิ์ จะแลกเปลี่ยนไอออนจนถึงขีดความสามารถ breakthrough เท่านั้น แต่ระบบที่นำไอออนกลับมาใช้ใหม่ (recovery) จะแลกเปลี่ยนไอออนจนถึงขีดความสามารถสูงสุด

การวิจัยที่ผ่านมา

Aoki และ Munemori , 1982 ศึกษาการนำกลับของ Cr(VI) จากน้ำเสียด้วยเหล็ก (III) ไฮดรอกไซด์ โดยพิจารณาเฉพาะกลไกการดูดติดของ Cr บนเหล็กไฮดรอกไซด์

ผลสรุปว่า ความสามารถในการดูดติดผิวที่มากที่สุดของ Cr(VI) บนเหล็กไฮดรอกไซด์ จะเกิดขึ้นในช่วงพีเอชต่ำกว่า 8.5 เล็กน้อย ความสามารถในการดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชลดลง และที่พีเอชมากกว่า 8.5 จะไม่มีการดูดติดผิวเกิดขึ้น ที่ pH_{ZPC} ของเหล็กไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 8.5 ประจุที่พื้นผิวเป็นบวก $HCrO_4^-$ จะแลกเปลี่ยนกับ OH^- ของเหล็กไฮดรอกไซด์ ซึ่งถือว่าการแลกเปลี่ยนไอออนลบ

William และ คณะ , 1988 ได้ศึกษาการกำจัดสารละลายแมงกานีส บนตัวกลางกรองแบบผสมเคลือบออกไซด์ คือ ทั้งทราย และถ่านแอนทราไซต์เคลือบด้วยแมงกานีสออกไซด์ สารออกซิแดนซ์ที่ใช้ช่วยในการเกิดออกไซด์เคลือบบนผิวตัวกลางมี โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต ไฮโปคลอไรต์ โอโซน และคลอรีนอิสระ

สรุปได้ว่า ประสิทธิภาพการกำจัดแมงกานีสจะดีที่สุดเมื่อกระทำที่สภาวะต่าง สารออกซิแดนซ์ที่ใช้ทุกตัว ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดได้ดีที่สุด การทดลองที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิต่ำๆ ประมาณ 14-17 °C ไม่มีผลยับยั้งต่อการกำจัดแมงกานีส

Edwards และ Benjamin ,1989 ศึกษาการกรองแบบดูดติดผิวโดยใช้ทรายเคลือบเปรียบเทียบกับ ทรายธรรมดาและสารดูดติดผิวที่เรียกว่า ferrihydrite และได้ศึกษาลักษณะสมบัติของทรายเคลือบด้วยกระบวนการเคลือบทราย 2 วิธี คือ การเคลือบโดยการตกผลึก และการเคลือบโดยการให้ความร้อน สรุปว่า การเคลือบทรายโดยการให้ความร้อน ต้องใช้ปริมาณเหล็กมากกว่า แต่สามารถเพิ่มพื้นผิวในการดูดติดได้มากกว่า และมีความคงทนมากกว่าเมื่อสัมผัสกับสารละลายกรด สารที่เคลือบอยู่ก็ไม่สามารถละลายออกไปได้ง่ายๆ

การศึกษาการกรองแบบดูดติดผิว โดยเปรียบเทียบตัวกลาง 3 ชนิด ใช้น้ำเสียสังเคราะห์โลหะต่างๆ เช่น Pb Cu Ni Cd และ Cr(III) ไหลผ่านคอลัมน์ ขนาด 2 ซม. ความสูงชั้นตัวกลาง 15 ± 0.5 ซม. แต่ละคอลัมน์ทำงาน 4 เฟส คือ การบำบัด การล้างย้อน การฟื้นฟูอำนาจตัวกลาง และการเตรียมตัวกลางสำหรับการบำบัดครั้งต่อไป

ผลสรุปว่า ทรายเคลือบมีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดีกว่าตัวกลางอีก 2 ชนิด และสามารถกำจัดโลหะที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ ในขณะที่ตัวกลางทรายธรรมดาไม่สามารถทำได้ โลหะที่ถูกกำจัดสามารถนำกลับได้จากการล้างและการฟื้นฟูอำนาจด้วยสารละลายกรด ประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะต้องขึ้นกับพีเอชของน้ำเข้าด้วย ซึ่งจะดีที่สุดเมื่อพีเอชเท่ากับ 8.5-10

Edwards and Benjamin , 1989 ได้ศึกษาการฟื้นอำนาจและการนำกลับมาใช้ใหม่ของ สารดูดติดผิวที่เป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ ในการบำบัดน้ำเสียจาก metal-bearing wastes การทดลอง นี้ได้เปรียบเทียบกระบวนการบำบัดน้ำเสียจาก metal-bearing waste สองกระบวนการด้วยกัน คือ การตกผลึกของไฮดรอกไซด์ และการดูดติดบน ferrihydrite

ผลสรุปว่า การดูดติดบน ferrihydrite สามารถที่จะกำจัดโลหะต่างๆ ออกจากน้ำเสียได้ ทุกค่าของพีเอช และจะมีประสิทธิภาพการกำจัดที่ดีที่สุด ที่พีเอชประมาณ 8-12.5 ขณะที่กระบวนการ ตกผลึกไม่สามารถจะกำจัดได้ไม่ว่าพีเอชจะเป็นเท่าใด ferrihydrite สามารถที่จะนำมาฟื้น อำนาจและใช้ใหม่ได้ถึง 50 ครั้ง โดยไม่มีการสูญเสียใดๆ เกิดขึ้น โดยจะใช้กับน้ำเสียจริงหรือน้ำเสีย สังเคราะห์ก็ได้ และเหมาะที่จะนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรมจริง

Bailey และคณะ , 1992 ศึกษาการดูดติดและการนำกลับของ Cr(VI) โดยใช้ทราย เคลือบเหล็กออกไซด์ การเคลือบทรายสามารถเตรียมได้จากสารทั้ง 2 ชนิด คือเฟอร์ริกไนเตรทและ เฟอร์ริกคลอไรด์ แต่ที่นิยมใช้จะเป็นเฟอร์ริกไนเตรท น้ำเสียที่ใช้เป็นน้ำเสียสังเคราะห์ Cr(VI) เข้ม ขัน 20 มก./ล. ผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราไหล 2 มล./นาที และทำการฟื้นอำนาจด้วยรีเจนเนอเรนต์ 2 ชนิด เปรียบเทียบกัน คือสารละลายที่พีเอช 9.5 และ NaOH 1.0 M

ผลสรุปว่า การเคลือบทรายโดยใช้เฟอร์ริกคลอไรด์สามารถดูดติด Cr ได้ดีกว่ากรณีของ การเคลือบโดยใช้เฟอร์ริกไนเตรทเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และการฟื้นอำนาจด้วยสารละลายที่พีเอช 9.5 จะทำได้ช้ากว่าวิธีที่ใช้ NaOH 1.0 M แต่ตัวกลางทรายจะมีอายุการใช้งานนานกว่าเมื่อฟื้นอำนาจ ด้วยสารละลายที่พีเอช 9.5

Satpathy และ คณะ, 1995 ใช้ทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ซึ่งเตรียมจาก การระเหยสาร ละลายเฟอร์ริกไนเตรทในส่วนผสมของทราย สำหรับบำบัดน้ำเสียจริงจากน้ำเสียชุมชนโลหะ 2 ชนิดคือ น้ำเสียชุมชนแคดเมียมและโครเมียม

ผลสรุปว่าทรายเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถกำจัด Cr(III) ได้ดีกว่า Cr(VI) ประสิทธิภาพ ในการกำจัดเพิ่มขึ้นตามพีเอช และมีประสิทธิภาพดีที่สุดที่พีเอชเท่ากับ 8.5 ส่วนน้ำเสียชุมชน แคดเมียม (pH 11.5-11.8 $Cd = 3.60-3.75 \text{ mg Cd/l}$ และ $CN^- = 0.85-1.06 \text{ mg CN}^-/l$) ไชยาไนต์ อยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของแคดเมียม หลังจากผ่านคอลัมน์แล้ว น้ำออกมีไชยาไนต์เข้มข้น 0.24, 0.50, 0.62, 0.94 และ 1.06 mg CN^-/l ที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ

Chawakitcharoen และ คณะ , 1995 ศึกษาความจรรวมจากการกำจัดโลหะหนักด้วยเรซินที่ผ่านการล้างกรด , หมู่คาร์บอกซีเมทิล , หมู่ซัลโฟเอทิล และครอสลิงค์-แซนเทต ที่ทำจาก ผักตบชวาและชานอ้อย โลหะหนักที่ศึกษาได้แก่ ทองแดง นิกเกิล และสังกะสี คอลัมน์ทดลอง บรรจุชั้นเรซินสูง 20 ซม. น้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักปรับพีเอชเท่ากับ 5 ที่ความเข้มข้น 5, 10, 20 และ 50 มก./ล. อัตราไหลเท่ากับ 3 ปริมาตรชั้นเรซิน/ชั่วโมง ตัวแปรที่ศึกษาคือ วิธีทางเคมีในการเตรียมเรซิน และความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเข้า

ผลการทดลองสรุปว่า ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินที่ทำจาก ผักตบชวาที่ผ่านการล้างกรด , หมู่คาร์บอกซีเมทิล , หมู่ซัลโฟเอทิล และครอสลิงค์-แซนเทต เท่ากับ 0.686-0.809 meq/g , 0.330-0.496 meq/g , 0.233-0.503 meq/g และ 0.279-0.595 meq/g ตามลำดับ และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ทำจากชานอ้อย ซึ่งล้างด้วยกรดและหมู่คาร์บอกซีเมทิล เท่ากับ 0.065-0.086 meq/g และ 0.052-0.056 meq/g ปริมาณทองแดงที่แลกเปลี่ยนได้มีค่าสูงกว่าสังกะสีและนิกเกิลสำหรับเรซินที่ล้างด้วยกรด และหมู่คาร์บอกซีเมทิล สำหรับเรซินหมู่ซัลโฟเอทิลและครอสลิงค์-แซนเทต สามารถแลกเปลี่ยนปริมาณสังกะสีได้มากกว่า นิกเกิลและทองแดง การฟื้นฟูอำนาจตัวกลางด้วยรีเจนเนอเรนต์ 0.5 นอร์มัล สามารถนำกลับโลหะหนักที่ 2-3 ปริมาตรชั้นเรซิน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย