

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานและประวัติความเป็นมา

2.1 ความรู้พื้นฐาน

การแลกเปลี่ยนไอออน (อนมูลที่มีประจุ) เป็นปรากฏการณ์ชนิดหนึ่งซึ่งมีการสลับสับเปลี่ยนไอออนกลับไปกลับมา (Reversible Interchange) ระหว่างตัวกลางสองชนิดคือ ตัวกลางของเหลว (Liquid Phase) กับตัวกลางของแข็ง (Solid Phase) โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางค่านโครงสร้างของตัวกลางของแข็ง

การแลกเปลี่ยนไอออนได้รับการประยุกต์ให้ใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เช่น Softener, Demineralizer, Organic Removal.

ตัวอย่างการแลกเปลี่ยนไอออนสำหรับ Softener อาจเขียนสมการเคมีได้ดังนี้.-



เมื่อ R^- คือตัวกลางของแข็งซึ่งเดิมอยู่ในรูปของโซเดียม ต่อมามันจะจับอนมูลแคลเซียมออกจากน้ำกระด้างแล้วปล่อยโซเดียมไปอยู่ในน้ำในปริมาณที่สมมูลกันสำหรับตัวกลางของแข็งที่เป็นรูปของแคลเซียม เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเกลือแกงซึ่งมีโซเดียมไอออนอยู่เป็นจำนวนมากก็จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกลับมาเป็นตัวกลางที่อยู่ในรูปของโซเดียมอีก ทำให้สามารถนำกลับไปใช้กำจัดความกระด้างใหม่ได้อีก โดยสารละลายเกลือแกงนี้จะต้องมีความเข้มข้นในปริมาณมากเพื่อให้สมมูลของปฏิกิริยากลับทิศทาง

2.1.1 โครงสร้างของตัวเรซิน

มีโครงสร้างคล้ายเป็นตาข่ายสามมิติหรือตะกร้อ โดยมีกลุ่มอะตอมที่มีประจุอยู่ตามตำแหน่งต่าง ๆ บนตาข่ายตัวโครงสร้างนี้เรียกว่า Matrix ส่วนกลุ่มอะตอมที่มีประจุอยู่ตามตำแหน่งต่าง ๆ บนตาข่ายเรียกว่า Functional Group ถ้าส่วนโครงสร้าง Matrix มีประจุลบอนมูลอิสระ Functional Group จะมีประจุบวกเรียกว่าเป็น

Cation Exchanger คือเป็นสารแลกเปลี่ยนประจุบวก ถ้า **Matrix** มีประจุบวก
Functional Group มีประจุลบเรียกว่าเป็น **Anion Exchanger** คือเป็นสารแลกเปลี่ยนประจุลบ

เรซินที่นิยมใช้กันแพร่หลายในปัจจุบัน จะมีโครงร่างเป็นสารพวกโพลีสไตรีน (**Polystyrene**) ที่รวมตัวอยู่ร่วมกับไดไวนิลเบนซีน (**DVB**) โดย **Functional Group** ของ **Cation Exchanger** จะเป็นพวกซัลโฟนิก บางทีก็เป็นพวกคาร์บอกซิลิก ฟอสฟอนิกหรือฟอสฟินิก ส่วนสารเรซินที่นำไปใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนอนุสรประจุลบหรือ **Anion Exchange** จะเป็นพวกที่มี **Functional Group** เป็นพวกควอเตอร์นารี แอมโมเนียม ซึ่งจัดเป็นสารเรซิน ทรงแกร่ง หรือไม่มี **Functional Group** เป็นพวก อามิโน ซึ่งจัดเป็นสารเรซินชนิดกร่างอ่อน

2.1.2 โครงร่างเรซิน (**Matrix**) อาจแบ่งลักษณะทางฟิสิกส์ได้ 3 ลักษณะคือ

ก) **Gel Type** นิยมคล้ายวุ้นสามารถบรรจุ **Functional Group** ได้มากแต่พอรุนจะเล็กและถี่มาก (เป็น **Membrane**) เป็นเหตุให้เกิดการอุดตันได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าเป็น **Strong Anion**.

ข) **Macroporous Type** มีความพรุนมากกว่าคือ มีพื้นที่ผิวมากถึง 100 ม²/กรัม ทำให้ไม่ค่อยอุดตัน ผู้ผลิตมักจะทำให้แข็งแรงดีแม้จะโปร่งโคขมากจะเป็นพวก **Polystyrene Divinylbenzene** แชนโครงร่างมี **DVB 8-12 %** โดยทั่วไปใช้ 8 % แต่บางบริษัทอ้างว่าของตนใช้ 12 % ทำให้มีความแข็งแรงของเม็ดเรซินมากกว่าแต่โดยทั่วไปถ้า % **DVB** มากการอุดตันก็จะมีได้ง่าย แม้ความแข็งแรงจะมาก การพองตัวและหดตัวก็จะน้อยด้วย ถ้า % **DVB** น้อยการพองตัวหดตัวจะมาก การวิ่งเข้าออกของไอออนผ่านเรซินจะสะดวก แต่ความแข็งแรงก็จะน้อยลง

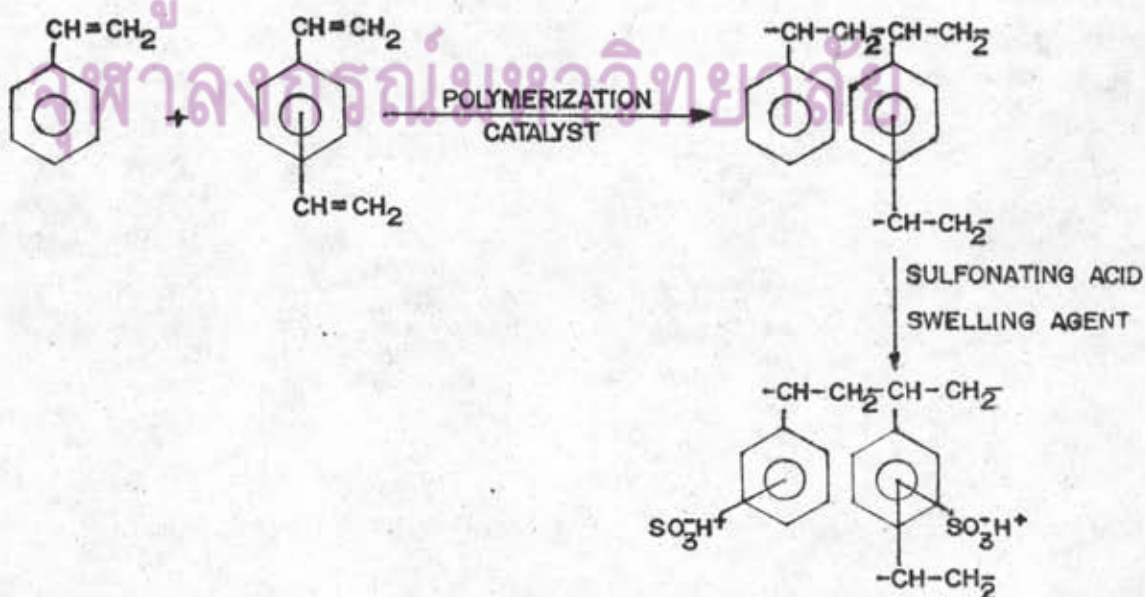
ค) ในระยะหลังมีการค้นคิดโครงร่างที่เรียกว่า **Opaque Gel** คือ มีโครงร่างที่แข็งแรงแต่ก็สามารถรับ **Functional Group** ได้มากพอสมควรและยืดหด

ตัวโคม่ากพอสมควรรคือ เอาข้อค้ของห้ง ก) และ ข) มารวมกันคือ สามารถบรรจุ **Functional Group** ได้น้อยกว่า **Gel Type** เล็กน้อยแต่ก็มีความแข็งแรงใกล้เคียง กับ **Macroporous Type**.

2.1.3 การสังเคราะห์สารเรซิน

เป็นการรวมปฏิกิริยาการแทนที่ทางเคมี (**Chemical Substitution**) ของส่วนที่จะทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอนุมูล (**Functional Group**) กับส่วนโครงร่าง (**Matrix**) และปฏิกิริยาการรวมตัวให้สารพหิโมเลกุลใหญ่ขึ้น (**Polymerization**) ปฏิกิริยาเคมีทั้งสองปฏิกิริยานี้ล้่าค้บค้จะเกิดก่อนหรือหลังก็ได้ เช่น **Dowex-30** สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาการรวมตัวทางเคมีแบบ **Condensation** ของสารฟีนอลซัลโฟนิค แอซิด กับสารฟอร์มมาลดีไฮด์ ส่วน **Amberlite IR - 100** สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้โพลีเมอร์ของ ฟีนอล-ฟอร์มมาลดีไฮด์มาทำปฏิกิริยาเติมกรดซัลโฟนิคแอซิด (**Sulfonation**) เข้าไปในโพลีเมอร์ **Amberlite IR-1** สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาการรวมตัวในสภาพความเป็นด่าง (**Alkaline Condensation**) โดยใช้สารโซเดียมฟีนอกไซด์, โซเดียมซัลไฟต์ และฟอร์มมาลดีไฮด์ จะเห็นได้ว่าแม่จะเป็นสารเรซินที่อยู่ในกลุ่มเดียวกันแต่มีวิธีการและลำดับการสังเคราะห์ขึ้นที่ต่างกันค้งนี้

ก) การสังเคราะห์สารเรซินชนิดกรดแก่ สมการการสังเคราะห์ เช่น **Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Copolymer** เช่น **Amberlite IR-120** **Dowex 50**, **Duolite C - 20**, **Ionac C-250**จะมีสมการการสังเคราะห์เป็น



ข) การสังเคราะห์สารเรซินชนิดที่เป็นกรอ่อน เช่น Amberlite IRE-50, Duolite CS-101, Ionac C-270 นิยมสังเคราะห์ขึ้นโดยการ Cross linking กรดคาร์บอกซิลิกของสารอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัว กรดอะคริลิก, เมทาคริลิก หรือมาลลิก แอซิด (Acrylic, Methacrylic, Marlieic Acid) ด้วยสารที่เป็นตัว Crosslink เช่น ไคโวนีโอเบนซีน หรือเอทธีอินโคเมทาโครเอค ตามปกติแล้วแทนที่จะใช้กรชนิดนั้น ๆ โดยตรงก็จะใช้สารเอสเทอร์ของกรชนิดนั้นแทนโดยใส่เข้าไปให้เกิดเป็นปฏิกิริยา Suspension Polymerization และจึงนำไปไฮโดรไลซ์ต่อไป



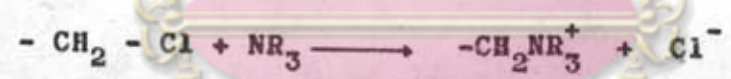
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ก) การสังเคราะห์สารเรซินชนิดต่างแ่จะอาศัยปฏิกิริยาการเติมคลอโรเมทิลเข้าไปในโคโพลิเมอร์ที่อยู่ในลักษณะทรงกลม ทั้งนี้โดยการใช้อีเทอร์ พวก คอโรเมทิล เมทิลอีเทอร์ และมีสารพวก $AlCl_3$, $SnCl_4$, $FeCl_3$ หรือ $ZnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีนี้มีชื่อเรียกเป็นทางการว่า **Friedel - Crafts Condensation** หลังจากนั้นจึงทำให้พองตัวด้วยอีเทอร์ สมการเขียนดังนี้



จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับ Tertiary Amine ในตัวทำละลายที่เป็น Polar Solvent เช่นน้ำซึ่งจะทำให้ได้เกลือควอเทอร์นารีแอมโมเนียม



ซึ่งจากความพยายามทดลองในการที่จะใช้ Tertiary Amine ชนิดต่าง ๆ แล้วพบว่ามียูเพียงสองชนิดเท่านั้นที่โคยล็คคือ ชนิดแรกใช้ไทรเมทิลีนเอมีน เช่น Amberlite IRA-400, Amberlite IRA-900, Duolite A-101D, Ionac A-540 ส่วนอีกชนิดหนึ่งใช้โคเมทิลเอทธานอลามีน $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, เช่น Amberlite IRA-410, Amberlite IRA-911, Duolite A-102D, Ionac A-550.

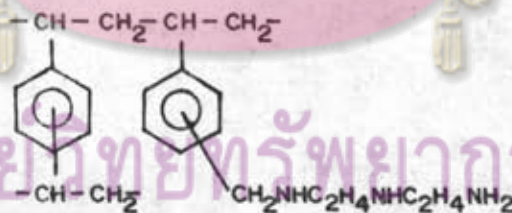
สารเรซินที่ได้จากการใช้โคเมทิลเอทธานอลามีนจะเรียกว่า **Type II** จะมีข้อดีที่ได้ประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อพื้นสภาพด้วย โซคาไฟ ทำให้ค่าใช้จ่ายในการพื้นสภาพต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากมันมีความชอบที่จะบีดจับคอลลอยด์สูงกว่า ส่วนสารเรซินที่ได้จากการใช้ไทรเมทิลีนเอมีน จะเรียกว่า **Type I** จะมีส่วนที่ค้ำที่มีความคงทนทางค้ำเคมีดีกว่า

โดยเฉพาะที่ค่าพีเอชสูง และยังมีแนวโน้มไปในทางที่จะได้น้ำที่มีคุณภาพดีกว่ามีอนุสรณ์
ไหลน้อย หนืดหนึบมีค่าสูงกว่า อย่างไรก็ตามความก้าวหน้าใหม่ ๆ ทำให้สามารถปรับปรุง
Type I Resin ให้มีประสิทธิภาพในการฟื้นฟูสภาพได้ใกล้เคียงกับ **Type II Resin**

ง) การสังเคราะห์สารเรซินชนิดข้างอ่อนจะมีส่วนที่ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยน
เปลี่ยนอนุมูลเป็นพวกอมีนไม่ว่าจะเป็น **Primary, Secondary and/or Tertiary Amine**
ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นลักษณะผสมผสานกันทั้งสามอย่าง จะทำให้มีความหลากหลายมากสำหรับ
เรซินชนิดนี้โดยทั่วไปการสังเคราะห์จะทำขึ้นจากปฏิกิริยาการรวมตัวเข้าด้วยกันของสาร
พวก **Aliphatic Polyamine** กับฟอรัมาลดีไฮด์หรือกับ **Alky/Dihalides** เช่น
เอทิลีนไดคลอไรด์หรือกับสารอีพิคลอโรไฮดริน (**Epichlorohydrin**)

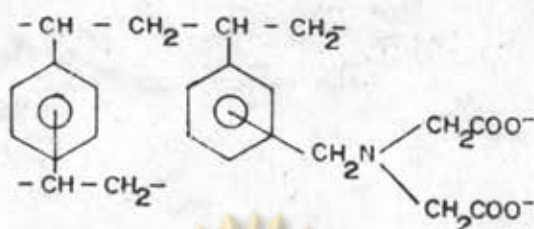


ตัวอย่างสารเรซินชนิดนี้เช่น **Duolite A-7, Amberlite IRA68** ถ้าหากเป็นกลุ่มอื่น
จะสังเคราะห์ขึ้นโดยการอาศัยปฏิกิริยาของอามีนหรือโพลีอามีนกับ **Chloromethylated**
Styrene Divinyl Benzene Copolymer ซึ่งจะได้สารเรซินออกมาเป็น

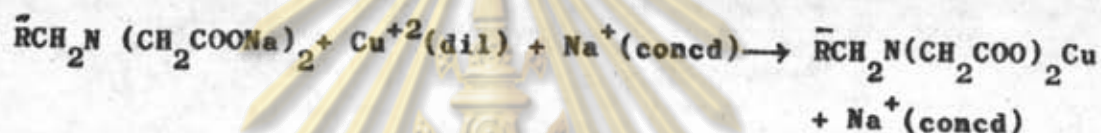


ตัวอย่างเช่น **Amberlite IRA-93, Duolite A-14** เป็นต้น ซึ่งมีกลุ่มอนุมูลอามีนที่ยัง
ไม่เกิดปฏิกิริยาและยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้

จ) สำหรับเรซิน ชนิดสุดท้ายคือ พวกผสมผสานมีลักษณะเฉพาะตัวเรียกว่า
Chelating Resin เช่น **Dowex A-1** ซึ่งมีกลุ่มอนุมูลอิมิโนโคโนะซีเตดจับเกาะอยู่
บนโพลีเมอร์และก่อให้เกิด **Metal Chelate Complexes** ที่มีค่าคงตัวของความอยู่ตัว
(**Stability Constant**) เหมือนกันมากกับสารที่เกิดจากกรโคอิมิโนอะซิติกแอซิด มีลักษณะ



การก่อให้เกิด **Metal Chelates** กับสารเรซินที่เหมาะสมทำให้สามารถนำไปใช้กำจัด
อนุผลที่มีประจุของโลหะเหล่านั้นออกจากสารละลายได้แม้ว่าสารละลายนั้นจะมีไอออนของ
สารที่ไม่เกิดการ **Complexing** อยู่ในระดับความเข้มข้นสูงก็ตาม



จะเห็นได้ว่าสามารถจับ **Cu** ที่เจือจางได้แม้ **Na** จะมีความเข้มข้นก็ตาม

2.1.4 ความชอบในการเลือกจับอนุผล (Selectivity)

จากการศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอนุผลของตัวกลางของแข็งพบว่าสาร
ตัวกลางของแข็งมีความโน้มเอียงที่จะชอบทำปฏิกิริยาหรือเลือกทำปฏิกิริยากับไอออน
บางชนิดมากกว่าชนิดอื่น ซึ่งขึ้นอยู่กับ จำนวนประจุ, น้ำหนักโมเลกุล และยิ่งขึ้นอยู่กับ
ปริมาณความเข้มข้นของไอออนนั้น ๆ ในตัวกลางของเหลวด้วย ระดับความโน้มเอียงที่
จะชอบเลือกทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน สามารถจัดระดับจากมากไปหาน้อยได้คือ สำหรับ
เรซินที่จับไอออนพวกที่มีกลุ่มอะตอมโครสร้างเป็นซิลโพนิก อาจจะจัดลำดับได้คือ
แบเรียม > ตะกั่ว > แคลเซียม > นิกเกิล > ทองแดง > สังกะสี > แมกนีเซียม > โปแตสเซียม >
แอมโมเนีย > โซเดียม > ไฮโดรเจน > ลิเทียม สำหรับเรซินที่จับไอออนลบชนิดที่มีกลุ่ม
อะตอมในโครสร้างเป็นควอเตอร์นารี แอมโมเนียอาจจะจัดระดับความโน้มเอียงที่จะ
เลือกทำปฏิกิริยาจากมากไปน้อยได้คือ ไอโอดีน > ไนเตรต > โบรไมด์ > คลอไรด์ >
อะซิเตต > ไฮดรอกไซด์ > ฟลูออไรด์ (The Dow Chemical Co., 1971)

2.1.5 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุผล (Capacity)

ก) ความสามารถทั้งหมด (Total Capacity) หมายถึงความสามารถ

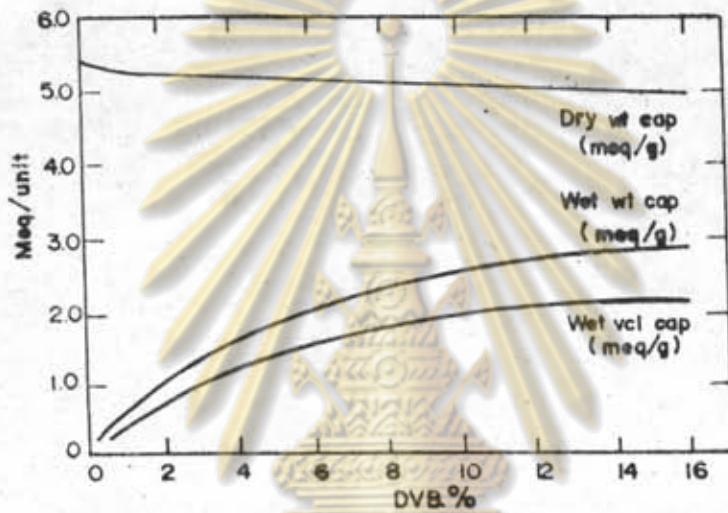
ทั้งหมดในการแลกเปลี่ยนอนุพลโดยพิจารณาจากจำนวนทั้งหมดของส่วนที่มีไว้สำหรับแลกเปลี่ยนอนุพลในโครงร่างตาข่ายโมเลกุลของสารเรซิน โดยนำสารเรซินมาพ่นกำลังด้วยสารเคมีเพื่อเปลี่ยนรูปให้อยู่ในรูปของอนุพลมีประจุก่อนแล้วแยกเอาอนุพลมีประจุดังกล่าวออกจากสารเรซินแล้วนำไปหาปริมาณด้วยการวิเคราะห์หาปริมาณทางเคมี เช่น นำสารเรซินที่ใช้แลกเปลี่ยนอนุพลมีประจุไว้ในรูปของไฮโดรเจนด้วยกรด แล้วแยกเอาอนุพลไฮโดรเจน ออกโดยการใส่สารละลายเกลือแองไคโดยเก็บรวบรวมอนุพลไฮโดรเจนที่แยกออกมาทั้งหมดแล้วนำไปไตเตรทหาปริมาณอนุพลไฮโดรเจนด้วยการใส่สารละลายทังมาทรานที่รู้ความเข้มข้นแน่นอน ค่าCapacity ส่วนมากมักเรียกเป็น มิลลิกรัมสมมูลย์/กรัมของเรซิน หมายถึงจำนวนอนุพลที่แลกเปลี่ยนได้เป็น มิลลิกรัมสมมูลย์ของสารเรซินในสภาพแห้ง 1 กรัม เช่น อยากรู้ขอบเขตของการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เรซินชนิดหนึ่ง ซึ่งมีกลุ่มกรดซัลโฟนิคกลุ่มเดียวต่อหนึ่งกลุ่มเป็นซินริง และมี 8 % คี.วี.บี ซึ่งเมื่อนำมาหาความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุพลพบว่ามีค่า 5.35 มิลลิกรัมสมมูลย์ต่อสารเรซิน ในสภาพแห้ง 1 กรัม เราหาได้โดย นำหนักโมเลกุลของ สไตรีนมีค่า 104 ไคไวเนลเบนซิน มีค่า 130 ส่วนซัลโฟนิคมีค่า 60 สารเรซินตัวนี้จะมี

$$\begin{aligned}
 (2 \times \text{Styrene}) + (8 \% \text{ DVB}) + (2 \times \text{Sulfonic}) &= 2 \text{ eq.} \\
 (2 \times 104) + \left(\frac{8}{100} \times 130\right) + (2 \times 60) \text{ gm} &= 2,000 \text{ meq.} \\
 378.4 \text{ gm} &= 2,000 \text{ meq.} \\
 1 \text{ gm} = \frac{2,000}{378.4} &= 5.3 \text{ meq.}
 \end{aligned}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นั่นคือ โคยทางทฤษฎีแล้ว สารเรซินนี้ 1 กรัมจะแลกเปลี่ยนอนุพลได้ 5.3 มิลลิกรัมสมมูลย์ ซึ่งจากค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุพลที่หาได้ทางการทดลองมีค่าเท่ากับค่าทางทฤษฎีนั่นคือ การสังเคราะห์สารเรซินนี้สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ 100 % เต็มตามทฤษฎี ส่วนในกรณีความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุพลต่อกรัม ในสภาพเปียกนั้น

จะมีค่าไม่ละเอียดเพราะขึ้นอยู่กับว่า จะให้สารเรซินดูดซับตัวทำละลายไว้มากน้อยเท่าไร เป็นมาตรฐานในการกำหนดค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุลจะแปรผันไปตามปริมาณ **Crosslinkage** ของสารเรซินด้วยและเนื่องจากสารที่ใช้เป็นตัว **Crosslink** มักใช้ **DVB** ดังนั้นจึงมักแสดงเป็นว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุลของสารเรซินจะผันแปรไปตามปริมาณ **DVB** ซึ่งความสัมพันธ์จะแสดงเป็นกราฟตัวอย่างได้ดังนี้

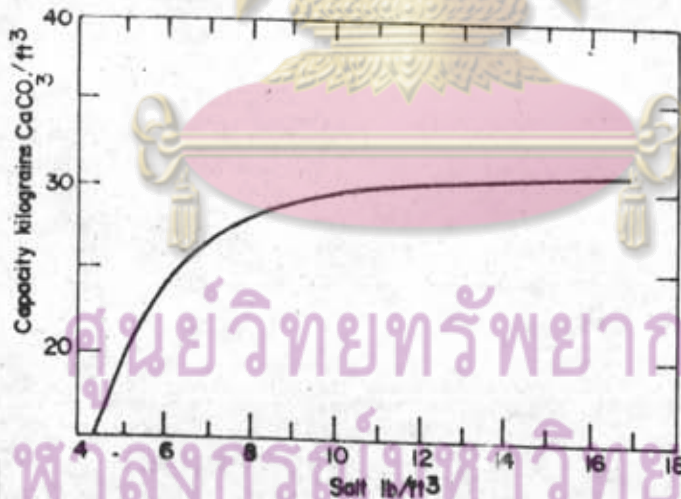


รูปที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Total Capacity ของเรซิน กับ DVB (R.M. Wheaton 1966)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข) ความสามารถใช้งาน (Operating Capacity)

เป็นค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุผลที่ใช้ประโยชน์จริงและเกิดจริงในการใช้งานโดยบรรจุน้ำเรซินไว้ในหม้อกรอง แล้วทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอนุผลจริง ๆ ภายในเงื่อนไขข้อจำกัดต่าง ๆ ของงานนั้น ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุผลนี้ขึ้นอยู่กับระดับปริมาณสารเคมีที่ใช้ที่นั่นกำลัง, องค์ประกอบส่วนผสมของสารละลายที่มาแลกเปลี่ยนอนุผลกับสารเรซินนั้น, ความสามารถเฉพาะในการเลือกแลกเปลี่ยนอนุผลนั้น ๆ กับอนุผลอื่นในสารละลาย, อัตราการไหลของสารละลายผ่านเรซิน, อุณหภูมิ, ขนาดของเม็ดเรซิน และอื่น ๆ อีกมากมาย ตัวอย่างเช่น ในการกำจัดความกระด้างของน้ำโดยใช้สารเรซินพวกซัลโฟนิคมาทรฐาน เมื่อใช้ระดับปริมาณสารเคมีในการที่นั่นกำลังที่แตกต่างกัน พบว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุผลที่ใช้งานจริงของสารเรซินจะแตกต่างกันไปโดยแสดงเป็นกราฟได้ดังนี้.-



Operating capacity vs regenerant level; sulfonic acid resin, softening cycle. Regenerant is 10% NaCl.

รูปที่ 2.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Capacity กับอัตราการไหลของน้ำลงเรซิน (R.M. Wheaton 1966)

ในกรณีนี้ใช้เกลือแกงเป็นสารเคมีในการที่นํากําลัง โดยทำให้เป็นสารละลาย แล้วให้ไหลผ่านชั้นสารเรซิน โดยให้มีปริมาณเกลือแกงที่ใช้ที่นํากําลังตามแสดงในกราฟ่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุมูลที่แสดงเป็นหน่วยกิโลเกรน ของแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสารเรซิน ปริมาตร 1 ลูกบาศก์ฟุต นั้นหมายถึง เปลี่ยนปริมาณอนุมูลมีประจุบวกทั้งหมดที่แลกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปแคลเซียมคาร์บอเนต ที่สมมูลย์กัน เช่น อนุมูลโซเดียม 23 กรัม จะเทียบเท่ากับแคลเซียมคาร์บอเนต 49.5 กรัม

2.1.6 สมดุลยการพองตัว (Swelling equilibria)

หมายถึงความสามารถของสารเรซินในการที่จะเก็บกักสารตัวทำละลายเอาไว้ภายในตัว ตัวทำละลายที่ถูกเก็บกักนี้สามารถถูกปลดปล่อยออกไปแล้วถูกเก็บกลับใหม่ได้ ปริมาณสารตัวทำละลายซึ่งจะถูกเก็บกักที่จุดสมดุลย์นั้น จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุมูลมีประจุ, รูปแบบอนุมูลมีประจุที่อยู่ในสารเรซินที่จะใช้แลกเปลี่ยน, ชนิดของสารตัวทำละลาย, องค์ประกอบส่วนผสมของสารละลายที่มาทำปฏิกิริยากับสารเรซิน, ปริมาณ **Crosslinkage** ความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิการพองตัวเนื่องจากเก็บกักน้ำไว้ในตัวของสารเรซินนั้นก็คือการเกิดปฏิกิริยา **Hydration** ของกลุ่มอนุมูลมีประจุในโครงสร้างคาซายของสารเรซิน ดังนั้นปริมาณน้ำที่จะถูกเก็บกักไว้หรือปริมาณการพองตัวจึงเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุมูลของสารเรซิน การเพิ่มปริมาณการพองตัวจะสามารถเพิ่มขึ้นไปได้เรื่อยๆ จนถึงขอบเขตที่ดูยับยั้งไม่ให้เพิ่มต่อไปจากโครงสร้างของโมเลกุล

2.1.7 การแบ่งเรซินตามลักษณะการใช้งานตาม **Functional Group**

ก) เรซินแบบกรดแก่

คือพวกที่มี **Functional Group** เป็นพวกกรดแก่เช่น ซัลโฟนิก แอซิด เรซินพวกนี้สามารถที่จะจับพวกประจุบวกของ **Cation** ได้ทั้งหมดเมื่อพ่นกําลังเรซินด้วยกรดหรือใช้เป็นเครื่องกรองความกระด้างของน้ำเมื่อพ่นกําลังด้วยเกลือแกงและใช้เป็นที่แพร่หลายมาก

ข) เรซินแบบกรดอน

คือพวกที่มี **Functional Group** เป็นพวกกรดอนเช่น กรดคาร์บอกซิลิก, กรดอะคริลิก เรซินตัวนี้ไม่ค่อยเป็นที่แพร่หลายคนส่วนมากไม่รู้จักและไม่ค่อยนำไปใช้งานเนื่องจากมีข้อจำกัดในการใช้งาน กล่าวคือเมื่อพ่นกำลังเรซินด้วยกรดเกลือ เรซินชนิดนี้สามารถใช้จับไอออนประจุบวกที่มีเวเลนซี 1 ขึ้นไป (หรือ **Hardness**) ที่จับคู่ (**Associate**) กับพวกค่างเท่านั้นเช่น $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ คือจับความกระด้างชั่วคราวเท่านั้น ดังนั้นจำนวน **Cation** ที่ถูกขจัดออก (**Ca, Mg**) จะเท่ากับความกระด้างลบจากค่าความเป็นค่างสำหรับกรณีที่มีความกระด้างทั้งหมดมากกว่าความเป็นค่างทั้งหมด ซึ่งจัดว่าเป็นสภาพน้ำที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเรซินชนิดนี้

ในกรณีที่ต้องทราบส่วนของ **Hardness : Alkalinity** มากกว่า 1 แสดงว่าจะต้องมี **Permanent Hardness** จะทำให้เรซินชนิดนี้เริ่มจะไม่ค่อยเหมาะกับการขจัดไอออน เพราะความสามารถในการจับประจุน้อย **Cation Leakage** มากขึ้น ดังนั้นจึงไม่ค่อยเหมาะเมื่อเทียบกับเรซินแบบกรดแก่ ข้อดีของเรซินชนิดนี้คือใช้กรดในการพ่นกำลังเรซินเพียงประมาณ 120 % ของค่า **Stoichiometry** แต่ไม่สามารถพ่นกำลังเรซินได้คล้าย **NaCl** เช่นเรซินแบบกรดแก่

ค) เรซินแบบค่างแก่

เป็นเรซินที่มี **Functional Group** เป็นพวกค่างแก่อันได้แก่พวก **Quaternary Amine** ซึ่งยังแบ่งออกได้เป็นอีก 2 ชนิดคือ แบบ **Type I** และแบบ **Type II** เนื่องจาก **Functional Group** เป็นค่างแก่ ในกรณีที่พ่นกำลังเรซินด้วยโซดาไฟจึงมีความสามารถในการจับกรดได้ทุกชนิด ทั้งกรดแก่และกรดอน ส่วนในกรณีที่พ่นกำลังเรซินด้วยเกลือแอง สามารถใช้กำจัดอนุประจุลบของเกลือได้เช่น ใช้กำจัดโบคาร์บอนเนต, ไนเตรต, ซัลเฟต โดยแลกเปลี่ยนกับคลอไรด์ สำหรับ **Type I** เป็นเรซินที่ทนความร้อนได้ถึง 60°C มีความคงทนดีกว่า **Type II** และมีความสามารถในการจับ **Silica** ได้ดีกว่า **Type II** แต่ **Type II** จะมี **Capacity** ในการใช้งานสูงกว่า **Type I** ประมาณ 20 % ต่อปริมาณการใช้สารเคมีพ่นกำลังที่เท่า ๆ กัน สำหรับการ



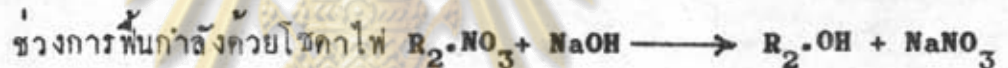
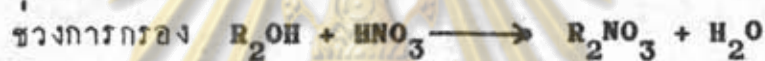
ใช้งานในการกำจัดในเตรทนั้น สามารถใช้ได้ 2 วิธี วิธีแรกคือแบบสองหม้อกรอง คือ ให้นำคัมผ่านหม้อกรองกรดแก่ ซึ่งพื้นกำลังเรซินด้วยกรดและผ่านหม้อกรองค่างแก่ ซึ่งพื้นกำลังเรซินด้วยโซดาไฟหรืออีกวิธีหนึ่งคือ ผ่านหม้อกรองค่างแก่เพียงหม้อกรองเดียว ซึ่งพื้นกำลังเรซินด้วยเกลือแกง ดังสมการ

แบบสองหม้อกรอง

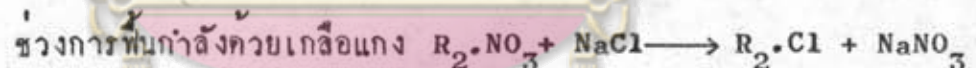
หม้อกรองที่ 1



หม้อกรองที่ 2



แบบหนึ่งหม้อกรอง



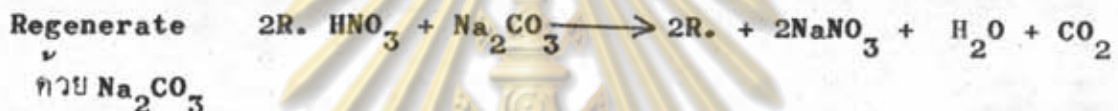
(R_1 เป็นเรซินกรดแก่, R_2 เป็นเรซินค่างแก่)

ศูนย์วิทยทรัพยากร

ง) เรซินแบบค่างอ่อน

Functional Group ของเรซินชนิดนี้จะเป็นพวกค่างอ่อน ได้แก่พวก **Primary, Secondary** และ **Tertiary Amine** ทั้งนี้เมื่อพื้นกำลังด้วยโซดาไฟหรือโซดาแอซ มันจึงสามารถใช้จับพวกกรดแก่ได้เช่นพวก HCl , H_2SO_4 , HNO_3 แต่เนื่องจากเป็นค่างอ่อนกำลังในการยึดจับไม่แข็งแรงจึงไม่สามารถจับพวกกรดอ่อน เช่น H_2CO_3 และ H_2SiO_2 แต่เพราะเนื่องจากเป็นเรซินแบบค่างอ่อน ซึ่งแขนจับไม่แข็งแรงนี้เองที่ทำให้การพื้นกำลังเรซิน ก็ใช้ปริมาณสารเคมีที่ใช้พื้นกำลังน้อยกว่าเรซิน

แบบค่างแก่มากคือ ใช้เพียงประมาณ 120 % ของค่า Stoichiometry ในขณะที่เรซินแบบค่างแก่ต้องใช้ถึงประมาณ 300-400 % ของค่า Stoichiometry กลไกการทำงานของเรซินแบบค่างอ่อนนี้จะเป็นลักษณะ Absorption ไม่ใช่ลักษณะของการแลกเปลี่ยนกึ่งสมการ



จ) เรซินแบบผสม (Intermediate Resin)

ได้แก่พวกเรซินที่มี Functional Group ผสมระหว่าง อ่อนและแก่ คือถ้าเป็นพวกจับประจุบวกก็จะมี Functional Group ผสมระหว่างกรคอ่อนและกรคแก่ ถ้าเป็นพวกจับประจุลบก็จะมี Functional Group ผสมระหว่างค่างอ่อนและค่างแก่ แต่ส่วนผสมจะไปทางอ่อนมากกว่าแก่ ทั้งนี้คุณสมบัติของพวกเรซินแบบผสมถือว่า มีลักษณะเป็นเรซินแบบกรคอ่อนหรือค่างอ่อนเช่น Duolite A 378 อันนี้ก็เป็นเรซินแบบผสม ซึ่งมีค่างอ่อนอยู่ 85 % และค่างแก่อยู่ 15 % ที่แทนของ Functional Group.

2.2 กระบวนการกำจัดไนเตรตออกจากน้ำดื่มนี้.-

2.2.1 กระบวนการทางชีววิทยา Nitrification-Denitrification

มักนิยมใช้ในการกำจัดน้ำเสียซึ่งหลักการของระบบก็คือ เริ่มแรกจะออกซิไดซ์แอมโมเนียทั้งหมดให้เป็นไนเตรตก่อน (Nitrification) แล้วจึงทำการรีดิวซ์ไนเตรตเป็นก๊าซไนโตรเจน (Denitrification) ซึ่งไล่ออกจากน้ำในรูปของก๊าซซึ่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นนี้อาศัยแบคทีเรียเป็นตัวกระทำ

2.2.2 การกำจัดในเครกโดยวิธีการออสโมซิสย้อนกลับ หรือวิธีใช้กระแสไฟฟ้า ในการแยกอนุมณีประจุ ซึ่งทั้ง 2 วิธี นี้สามารถลดสารในเครกได้ถึง 40-90 % แต่สำหรับวิทยาการในปัจจุบันนี้ทั้งต้นทุนการก่อสร้าง และค่าดำเนินการยังคงสูงอยู่ โดยเฉพาะการที่ต้องใช้เครื่องสูบน้ำที่มีแรงดันสูงมาก ๆ อีกเข้าผ่านหลอดเยื่อกรองออสโมซิสย้อนกลับ

2.2.3 การกำจัดในเครกโดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถกระทำได้ 3 วิธี ดังนี้.-

2.2.3.1 โดยการกรองด้วยระบบสองหม้อกรอง คือ หม้อกรองกรกแก (พื้นกำลังด้วยกรก) และตามด้วยหม้อกรองค่างอ่อน หรือหม้อกรองค่างแก่ (พื้นกำลังด้วยโซคาไฟหรือโซคาแอซ) ถือว่าเป็นวิธีทำน้ำให้บริสุทธิ์ (Demineralizer) นับว่าเป็นวิธีการใช้ไคกับน้ำในทุกกรณีค่าใช้จ่ายในการพื้นกำลังเรซินสูง อาจทำให้ประหยัดลงได้บ้างโดยการผสมน้ำดิบเข้ากับน้ำที่กรองแล้ว ให้ไคกับที่ผสมกันแล้วไม่เกินข้อจำกัดสูงสุดของมาตรฐานน้ำดื่ม

2.2.3.2 โดยการกรองด้วยระบบหนึ่งหม้อกรองชนิดเรซินค่างแก่และพื้นกำลังด้วยเกลือแกง เป็นวิธีที่ประหยัดและใช้ไคผลดีสำหรับน้ำที่มีสารละลายทั้งหมดไม่สูงนัก และมีคลอไรด์ไม่สูงมาก ทั้งนี้เพราะไม่มีการลดสารละลายในน้ำ แต่จะมีการเปลี่ยนแปลงในเครก และซิลเฟตไปเป็นรูปของคลอไรด์ที่สมดุลกันซึ่งจะมีผลทำให้น้ำที่กรองแล้วมีคลอไรด์สูงขึ้น ซึ่งอาจทำให้เกิดข้อจำกัดสูงสุดของมาตรฐานน้ำดื่มก็ได้ ข้อเสียคือ เรซินแบบค่างแก่อายุการใช้งานไม่นานเมื่อเทียบกับเรซินแบบค่างอ่อน

2.2.3.3 โดยการกรองด้วยระบบหนึ่งหม้อกรองชนิดเรซินค่างอ่อน แล้วล้างด้วยกรกแกเกลือหรือล้างด้วยโซคาไฟแล้วผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นวิธีที่ยังไม่เป็นที่รู้จักกัน น้ำที่กรองแล้วต้องมีการปรับพีเอช และเช่นเดียวกับวิธีที่ 2 คือจำนวนคลอไรด์จะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับอนุมณีประจุลบที่กำจัดออกซึ่งจะได้ทดลองในการวิจัยครั้งนี้

2.3 ประวัติความเป็นมาในการกำจัดไนเตรตและซัลเฟต

Young, Bungay, Brown และ Parsons (1964) ได้ทำการทดลองเพื่อหาทางกำจัดไนเตรตในน้ำด้วยวิธีทางเคมีโดยวิธีรีดักชันไนเตรตด้วยเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์และด้วยเหล็ก ซึ่งเป็นวิธีรีดิวไนเตรตเป็นแอมโมเนียซึ่งระเหยไปในอากาศทั้งสมการ



ซึ่งผลสุดท้ายคณะผู้วิจัยได้สรุปว่าไม่เหมาะจะไปใช้กับงานจริงเพราะค่าพีเอชที่ต่ำและแอมโมเนียที่เกิดขึ้นจำนวนมาก

ต่อมา Evans (1973) ได้หาวิธีกำจัดไนเตรต โดยวิธีกรองด้วยเรซิน ซึ่งตั้งชื่อว่า **DUCOL Process** คือการให้น้ำคืบผ่านเรซินสองหม้อกรอง โดยหม้อกรองแรกใส่เรซินแบบกรดแก่ หลังจากนั้นผ่านหม้อกรองของเรซินแบบค่างอ่อน ซึ่งอนุโมลประจุบวกทั้งหมดจะถูกแลกเปลี่ยนเป็นกรดในหม้อกรองแรก พวกกรดแก่จะถูกกำจัดออกในหม้อกรองหลัง ทำให้ไนเตรตจะถูกกำจัดออกด้วย สารฟันทาลิ่งใช้กรดเกลือสำหรับหม้อกรองแรกและปูนขาวสำหรับหม้อกรองหลัง จะเห็นได้ว่ากรรมวิธีนี้ก็คือการ **Demineralize** นั่นเอง **Sheldon Evans** ได้นำเอาน้ำคืบและน้ำกรองแล้วมาผสมกันเพื่อให้ น้ำที่ออกมาได้ค่าไนเตรตไม่เกินข้อกำหนดของมาตรฐานน้ำดื่มแล้วทำการวิเคราะห์ค่าใช้จ่ายต่าง ๆ ในการกำจัด

ศูนย์วิทยทรัพยากร

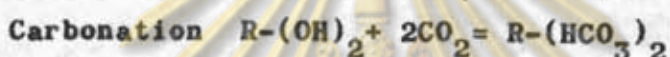
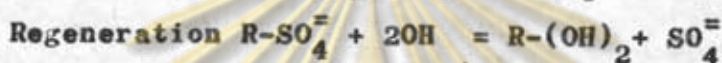
ในปี 1974 บริษัท **Chemical Separation (Gillies ed. 1978)** ได้สร้างโรงกรองน้ำให้แก่ **Garden City Park Water Dist** ในมลรัฐนิวยอร์ก เพื่อกรองน้ำบาดาลที่มีไนเตรตสูง โดยใช้เรซิน (เข้าใจว่าเป็นเรซินแบบค่างแก่) ฟันทาลิ่งด้วยน้ำเกลือซึ่งรายงานแจ้งว่าใช้ได้ผลดีเคมีข้อสังเกตว่าบ่อบาดาลบ่อนั้นมีสารละลายทั้งหมดเพียง 200 มก/ล เท่านั้น

ในปี 1975 Ralph W. Buelow, Kenneth L. Kropp, Jerome Withered และ James M. Symons (Ralph et al. 1975) ได้ร่วมกันทำการวิจัยในหัวข้อว่า Nitrate Removal by Anion-Exchange Resin โดยใช้เรซินแบบค่างแก่เพียงหม้อกรองเดียวล้างด้วยเกลือแล้วผ่านน้ำคิบที่มีความเข้มข้นของสารละลายทั้งหมดสูง ๆ คือสูงทั้งค่าไนเตรคและซัลเฟต จุดมุ่งหมายคือดูความชอบในการเลือกจับไนเตรคของเรซินเมื่อเทียบกับซัลเฟต ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของอนุมูลประจุลบสูงมาก (NO_3^- 1378 มก/ล as N, SO_4^{2-} 5000 มก/ล, Cl^- 3600 มก/ล, HCO_3^- 6100 มก/ล) เรซินชอบที่จะจับไนเตรคมากกว่าซัลเฟต ที่ความเข้มข้นของอนุมูลประจุลบ สูงปานกลาง (NO_3^- 689 มก/ล as N, SO_4^{2-} 2400 มก/ล, Cl^- 1650 มก/ล, HCO_3^- 3050 มก/ล) เรซินก็ยังชอบจับไนเตรคมากกว่าซัลเฟต แต่ในสภาพน้ำโดยทั่วไป (NO_3^- 23.7 มก/ล as N, SO_4^{2-} 107 มก/ล, Cl^- 110 มก/ล, HCO_3^- 111 มก/ล) เรซินชอบจับซัลเฟตมากกว่าไนเตรค

Clifford และ Weber (Gillies ed. 1978) ร่วมกับ Chemical Separation Corp. ได้ทำการวิจัยโดยใช้เรซินแบบค่างแก่ 19 ตัวอย่างและเรซินแบบค่างอ่อน 13 ตัวอย่างที่ผลิตอยู่ในอเมริกา ขณะนั้นมาทำการวิจัยหาค่า Selectivity ในการกำจัดไนเตรคสำหรับระบบแรกใช้สองหม้อกรองคือ ผ่านหม้อกรองเรซินแบบกรกแก่ต้นกำลังด้วยกรก แล้วตามด้วยหม้อกรองเรซินแบบค่างอ่อนล้างด้วยโซดาไฟ อีกแบบหนึ่งใช้หม้อกรองเรซินแบบค่างแก่เพียงหม้อกรองเดียวล้างด้วยเกลือ ซึ่งก็ได้ข้อสรุปว่าถ้า Total Solids เติมไม่เกิน 3000 มก/ล แล้ว Selectivity ในการกำจัดไอออนจะเป็น Sulfate > Nitrate > Chloride > Bicarbonate ระบบหม้อกรองเดียวถูกกว่าระบบสองหม้อกรองทั้งค่าก่อสร้างและค่า Operate ประมาณ 1½-2 เท่า

ปี 1979 Michael S. Johnson และ John L. Musterman (Johnson 1979) ได้ทำการวิจัยในหัวข้อเรื่อง Removal of Sulfate by Ion Exchange โดยใช้เรซินแบบค่างอ่อน Amberlite IRA 68 ซึ่งเป็นแบบ Gel Type Tertiary Amine Functional และมีโครงร่างเป็น Crosslinked Acrylic

พื้นกำลังด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วตามด้วยการผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จาก การทดลองพบว่า ก๊าซซัลไฟต์ และคลอไรด์ได้ แสดงว่า **Selectivity** ของ คลอไรด์ > โบคาร์บอเนตได้ แต่ไม่ได้ออกผลเกี่ยวกับไนเตรตและได้สรุปว่ามีปัญหา เกี่ยวกับตะกอนของ CaCO_3 ที่เกิดขึ้นกับเรซินในหม้อกรองทำให้เกิดตะกอนที่เม้มเรซิน ทำให้เรซินเสื่อมสภาพได้ กลไกการทำงานเป็นไปดังสมการ



ในอิทาลี Catalogue ของ Montedison Industrial Products Division (1979) ได้แนะนำ Resin Kastel A 300 ซึ่งเป็นเรซินต่างแก่ใช้ในการ ซักไนเตรต โดยได้กล่าวถึง พารามิเตอร์ที่มีผลต่อความสามารถในการกำจัดไนเตรต ของเรซิน เมื่อมีการพื้นกำลังเรซินด้วยเกลือแองไวกังนี้

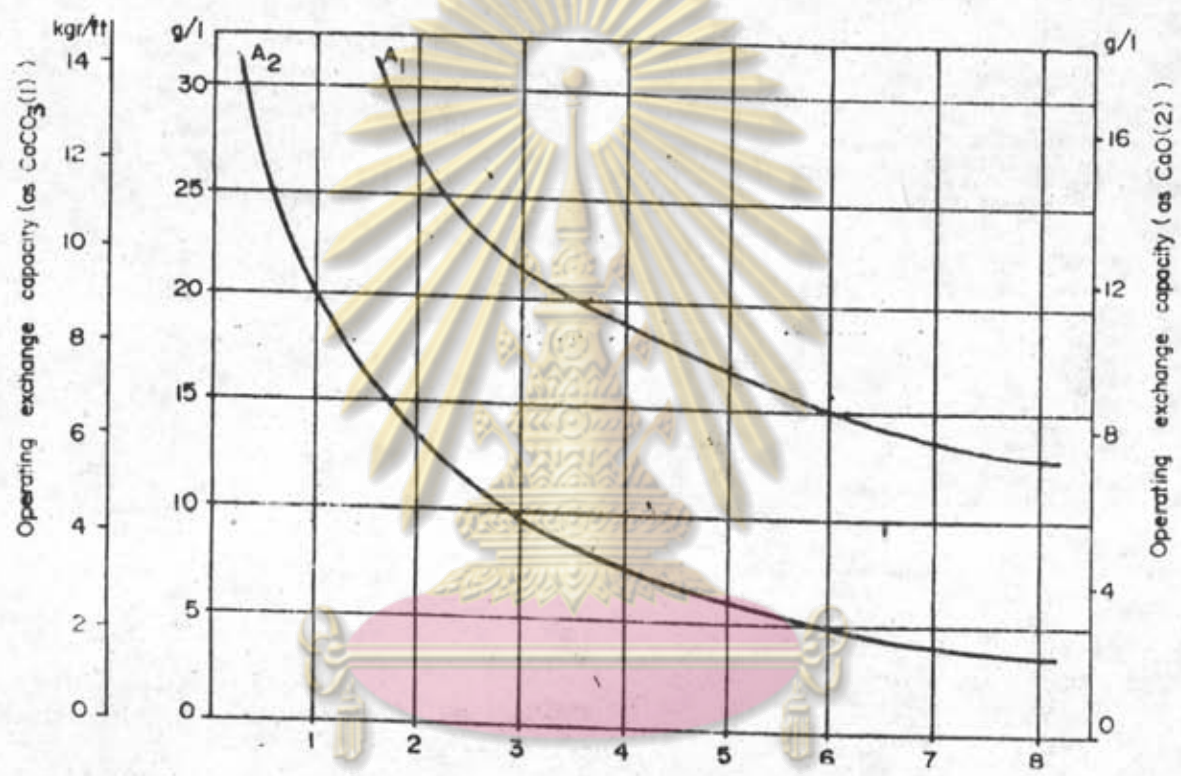
$$R_1 = \frac{\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-}{\text{NO}_3^-} \quad R_2 = \frac{\text{SO}_4^{=2}}{\text{NO}_3^-}$$

$$X_1 = \frac{\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-}{\text{Total Anions}} \quad X_2 = \frac{\text{SO}_4}{\text{Total Anions}}$$

(ความเข้มข้นทั้งหมดเป็นหน่วย mg/l as CaCO_3)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Exchange Capacities C_1 และ C_2 จะขึ้นอยู่กับค่า R_1 และ R_2 โดยจะดูจาก Curve A_1 และ A_2 ของกราฟข้างล่าง
 กราฟ A_1 เมื่อ Plot ระหว่างค่า Capacity (C_1) กับค่า R_1
 กราฟ A_2 เมื่อ Plot ระหว่างค่า Capacity (C_2) กับค่า R_2



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Capacity ของเรซินกับค่า R_1 และ R_2
 (Montedison 1979)

Curve A_1 = Operating exchange capacity versus the $R_1 = \frac{NO_3^- + HCO_3^- + Cl^-}{NO_3^-}$

Curve A_2 = Operating exchange capacity versus the $R_2 = \frac{SO_4^{2-}}{NO_3^-}$

- (1) To express the values as NO_3^- , multiply by 1.24
- (2) To express the values as NO_3^- , multiply by 2.21