

สมดุลวิภูภากระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของน้ำ/กรดไค-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก/  
สารตัวทำละลายอินทรีย์ สำหรับการสกัดนิกเกิลไอออน



นายวันเฉลิม ศรีระชาติ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Ternary liquid-liquid equilibrium system of water/di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid/organic diluents for nickel ion extraction

Mr. Wanchalerm Srirachart



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 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ  
ของน้ำ/กรดไค-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก/สารตัวทำ  
ละลายอินทรีย์ สำหรับการสกัดนิกเกิลไอออน

โดย

นายวันเฉลิม ศรีระชาติ

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร ไพศาล กิตติศุภกร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอม)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โศรดา กนกพานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. นิตี สันแสนดี)

วันเฉลิม ศรีระชาติ : สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของน้ำ/กรดไโด-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก/สารตัวทำละลายอินทรีย์ สำหรับการสกัดนิกเกิลไอออน (Ternary liquid-liquid equilibrium system of water/di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid/organic diluents for nickel ion extraction) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. สุรเทพ เขียวหอม, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ศ. ดร. อูรา ปานเจริญ, 131 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการละลายได้สำหรับสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + กรดไโด-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก(D2EHPA) + สารตัวทำละลายอินทรีย์ ในช่วงอุณหภูมิ 303.15–333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เลือกศึกษามีค่าคงตัวไดอิเล็กตริกต่างกัน ได้แก่ เคโรซีน(1.8) นอร์มัลเฮกเซน(1.9) คลอโรเบนซีน(5.6) และ 1-ออกทานอล(10.3) ระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบทั้งหมดมีพฤติกรรมการละลายได้เป็นแบบที่สองโดยที่การละลายได้เพิ่มขึ้นตามค่าคงตัวไดอิเล็กตริกและอุณหภูมิ ค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ถูกทำนายด้วยสมการ Apelblat และมีผลความแม่นยำในช่วง 0.01-4.09 %RAD ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของพลังงานกิบส์ เอนทัลปี และเอนโทรปีที่ได้จากสมการ van't Hoff ชี้ให้เห็นว่าการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์เป็นกระบวนการดูดพลังงานไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ และถูกขับเคลื่อนด้วยเอนโทรปี นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความหนาแน่นและความหนืดในวัฏภาคสารอินทรีย์ของสารผสมระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบระหว่าง D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์ ค่าปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความเบี่ยงเบนความหนืดในเชิงลบแสดงให้เห็นว่าแรงกระทำระหว่างโมเลกุลมีความแข็งแรงที่สุดในสารผสม D2EHPA + เคโรซีน สารละลายสกัดที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิดนี้เป็นระบบการสกัดแยกที่มีประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับการแยกนิกเกิล(II) ไอออนจากบ่อน้ำล้างในกระบวนการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าได้ 87.7% ที่ความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน 3.5 กรัม/ลิตร pH 5.4 ความเข้มข้น D2EHPA 0.5 โมล/ลิตร อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน อัตราส่วนโดยปริมาตรของวัฏภาคน้ำต่อวัฏภาคสารอินทรีย์ (A:O) เท่ากับ 1:3

ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....
ปีการศึกษา	2558	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5671014421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: PHASE EQUILIBRIUM / TERNARY LIQUID SYSTEMS / TERNARY LIQUID SYSTEMS / DENSITY / VISCOSITY / ELECTROLESS NICKEL PLATING

WANCHALERM SRIRACHART: Ternary liquid-liquid equilibrium system of water/di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid/organic diluents for nickel ion extraction. ADVISOR: ASSOC. PROF. SOORATHEP KHEAWHOM, Ph.D., CO-ADVISOR: PROF. URA PANCHAROEN, Ph.D., 131 pp.

This research was investigated the solubility for phase equilibrium of the ternary liquid-liquid systems of water + di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA) + organic solvents at temperature range of 303.15–333.15 K and 0.1 MPa. Organic solvents having different dielectric constants of kerosene(1.8), *n*-heptane(1.9), chlorobenzene(5.6) and 1-octanol(10.3) were studied. All ternary liquid-liquid systems exhibited the solubility behavior as a type II, and their solubility increased with the polarity and temperatures. The solubility of water in the organic phases were predicted using the modified Apelblat equation and the precision results were shown in a range of 0.01-4.09 %RAD. The thermodynamic parameters of Gibbs energy, enthalpy and entropy obtained by the van't Hoff equations indicated that the dissolution of water in the organic phases was endothermic, non-spontaneous process and driven by entropy. Furthermore, density and viscosity of the organic phase of binary liquid-liquid mixtures of D2EHPA + organic solvent were also studied. The negative values of excess molar volume and viscosity deviation show that the molecular interaction is the strongest in the mixture of DEHPA + kerosene. The extracting solution composed of these two components was the most efficient extraction system for removal of nickel(II) ion from rinse water bath in electroless nickel plating process with 87.7% at initial concentration of nickel(II) ion 3.5 g/L, pH 5.4, concentration of D2EHPA 0.5 mol/L, temperature of 333.15 K and volumetric ratio of aqueous to organic phase (A:O) 1:3.

Department: Chemical Engineering      Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Engineering      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2015      Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้เกิดขึ้นได้จากความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือจากหลายฝ่ายซึ่งข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งในพระคุณเป็นอย่างยิ่งจึงขอกล่าวขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้คอยสั่งสอน ตักเตือน และเมตตาข้าพเจ้าตลอดจนคำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการทำวิจัย ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไศรดา กนกพานนท์ และ ดร. นิตติ สันแสนดี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำชี้แนะซึ่งช่วยให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. กษิติศ หนูทอง ที่ได้อนุเคราะห์ค่าใช้จ่ายสำหรับจัดซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนอุดหนุนการทำวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท ขอขอบคุณฝ่ายวิเคราะห์คุณภาพ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ได้อนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์และสถานที่ในการปฏิบัติงานวิจัย ขอขอบคุณ บริษัท ไทยปาร์คเกอร์ไรซิ่ง จำกัด ที่ได้อนุเคราะห์สารละลายนิเกิลที่หมดอายุจากกระบวนการชุบโลหะ

ขอขอบพระคุณ ดร. ธิดารัตน์ วงศ์สวา รวมทั้งรุ่นพี่ และเพื่อนๆทุกคนจากทีมวิจัย Separation Technology รวมถึงเพื่อนๆในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยช่วยเหลือ คอยให้กำลังใจ และให้คำปรึกษาในเรื่องต่างๆ

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่ได้ให้กำเนิด คอยเลี้ยงดู อบรมสั่งสอน ปลูกฝังความคิดต่างๆ ตลอดจนสนับสนุนทุนในการศึกษาของข้าพเจ้า

## สารบัญ

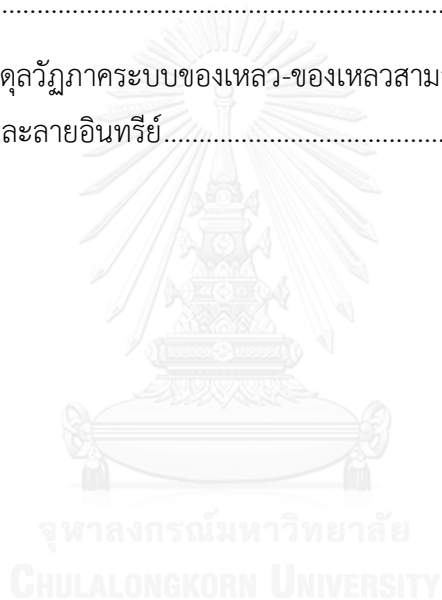
หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	1
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ .....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
1.2.1 การละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน.....	6
1.2.2 การละลายของสารสกัดอินทรีย์ในวัฏภาคน้ำ .....	7
1.2.3 อิทธิพลของน้ำต่อประสิทธิภาพของสารสกัดอินทรีย์ .....	10
1.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อการละลายของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ .....	14
1.2.5 อิทธิพลของความหนืดต่อประสิทธิภาพการแยกสาร .....	16
1.2.6 ข้อมูลความหนาแน่นและความหนืดของระบบ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์	18
1.2.7 การนำกลับนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายซุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า .....	23
1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	27
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	28
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	29
1.6 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	30
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	31
2.1 สมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ .....	31

2.2 การสกัดด้วยตัวทำละลายในเชิงอุตสาหกรรม.....	39
2.3 การไทเทรตหาจุดขุ่น.....	44
2.4 สารละลายอุดมคติและสารละลายจริง .....	46
2.5 ความหนาแน่นและความหนืด.....	49
2.6 สารละลายซูบไลเซนิกเกิดแบบไม่ใช่ไฟฟ้า.....	55
บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง .....	57
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	57
3.2 การทดลองหาค่าการละลายได้ในสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสาม องค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์.....	58
3.3 การทดลองหาค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์.....	61
3.4 การทดลองหาค่าความหนืดของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์.....	63
3.5 การทดลองการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายซูบนิกเกิดแบบไม่ใช่ไฟฟ้า ด้วย วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย.....	65
3.6 การคำนวณ.....	69
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	79
4.1 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำ ละลายอินทรีย์.....	79
4.2 ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำ ละลายอินทรีย์.....	94
4.3 ความหนืดของระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลาย อินทรีย์.....	104
4.3 การสกัดนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายซูบนิกเกิดแบบไม่ใช่ไฟฟ้าด้วยวิธีการสกัดด้วย ตัวทำละลาย.....	109



บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	112
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	112
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	115
รายการอ้างอิง .....	116
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	117
รายการอ้างอิง .....	116
ภาคผนวก.....	130
ภาคผนวก ก ข้อมูลสมดุส่วภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์.....	131



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างระบบการแยกสารที่ใช้ D2EHPA เป็นสารสกัด .....	2
ตารางที่ 2.1 ประเภทของสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลวสามองค์ประกอบ [64].....	34
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างระบบของเหลวสามองค์ประกอบที่แยกด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายในเชิงอุตสาหกรรม [73].....	42
ตารางที่ 2.3 ตัวแปรไร้มิติที่เกี่ยวข้องกับความหนืดและความหนาแน่น .....	53
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง .....	57
ตารางที่ 3.2 คุณลักษณะของสารละลายจากบ่อน้ำล้างชิ้นงานที่ใช้เป็นสารละลายป้อน.....	66
ตารางที่ ก-1 การละลายได้ที่สภาวะสมดุลของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของน้ำ (1) + D2EHPA (2) และ น้ำ (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล (เปรียบเทียบผลระหว่างงานวิจัยนี้และรายการอ้างอิง) <sup>a</sup> .....	131
ตารางที่ ก-2 การละลายได้ที่สภาวะสมดุลของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของน้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล .....	132
ตารางที่ ก-3 ข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล <sup>a</sup> .....	134
ตารางที่ ก-4 พารามิเตอร์การละลายได้ของ Hansen ของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน .....	138
ตารางที่ ก-5 ค่าคงตัว A และ B ของสมการ Bachman สำหรับระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) .....	138
ตารางที่ ก-6 ค่าคงตัว a, b และ c ของสมการ Apelblat สำหรับระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) <b>ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก</b>	
ตารางที่ ก-7 ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีของการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ <b>ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก</b>	

**ตารางที่ ก-8** ค่าพลังงานกิบส์ของการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ **ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-1** ข้อมูลความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล (เปรียบเทียบผลระหว่างงานวิจัยนี้และรายการอ้างอิง)<sup>a</sup> .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-2** ข้อมูลความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล<sup>a</sup> .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-3** สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และผลการวิเคราะห์การถดถอยของสมการเส้นตรง (3.21) และสมการโพลีโนเมียล (3.22) .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-4** พารามิเตอร์ที่ขึ้นกับความดันไอปรับบนพื้นฐานของ PSRK EOS [140] สำหรับแบบจำลองของ Nasrifar & Moshfeghian .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-5** พารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองของ Grain .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-6** สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และผลการวิเคราะห์การถดถอยของสมการสารละลายอุดมคติ(3.28) และสมการเส้นตรง (3.39).....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-7** สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และผลการวิเคราะห์การถดถอยของสมการเส้นตรง (3.30).....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-8** ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล<sup>a</sup> .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-9** ปริมาตรโมลาร์ปรากฏของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล<sup>a</sup> .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ข-10** สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-323.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล .....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ค-1** ข้อมูลค่าความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล (เปรียบเทียบผลระหว่างงานวิจัยนี้และรายการอ้างอิง)<sup>a</sup>.....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ค-2** ข้อมูลค่าความหนืดไดนามิกส์และความหนืดโคเนมาติกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล<sup>a</sup>.....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ค-3** สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และผลการวิเคราะห์การถดถอยของสมการ Ridel และ VFT สำหรับการทำนายความหนืดไดนามิกส์ของของเหลวบริสุทธิ์.....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ค-4** สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์และผลการวิเคราะห์การถดถอยของ Grunberg-Nissan และ Hind สำหรับการทำนายความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลวสององค์ประกอบ<sup>a</sup>.....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ค-5** ค่าความหนืดเบี่ยงเบนสำหรับระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2)<sup>a</sup>.....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ค-6** ค่าคงตัวของการสหสัมพันธ์ของค่าความหนืดเบี่ยงเบนด้วยสมการโพลีโนเมียลของ Redlich-Kister และสมการของ Hwang เทียบกับค่าจากการทดลอง**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ง-1** ร้อยละการสกัดของนิกเกิล(II) ไอออน สำหรับตัวทำละลายแต่ละชนิด ณ เวลาต่างๆ (อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน A:O = 1:1).....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ง-2** ร้อยละการสกัดและสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออน ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน สำหรับตัวทำละลายแต่ละชนิด (เวลา 90 นาที A:O = 1:1)**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

**ตารางที่ ง-3** ร้อยละการสกัดและสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออน ที่ค่า A : O ต่างๆ สำหรับตัวทำละลายแต่ละชนิด (อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที)**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดบู๊คมาร์ก**

## สารบัญภาพ

รูปที่ 1.1	โครงสร้างของกรดกรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (D2EHPA).....	2
รูปที่ 1.2	ภาพประกอบการละลายของกรดซัลฟิวริกและน้ำในวัฏภาคที่สาม (ตรงกลาง) [40].....	6
รูปที่ 1.3	อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41].....	7
รูปที่ 1.4	อิทธิพลของความเข้มข้นของสารสกัด (%ปริมาตร) ต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41].....	7
รูปที่ 1.5	อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวทำละลาย (%ปริมาตร) ต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41].....	8
รูปที่ 1.6	อิทธิพลของระยะเวลาการสกัดต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41].....	8
รูปที่ 1.7	อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่อการละลายได้ของ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41].....	8
รูปที่ 1.8	สถานะของการละลายของสารสกัด (A/O =1.0; 10 นาที/contact): (a) 50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ที่ 343.15 K (b) 6 N HCl ที่ 293.15 K [16].....	9
รูปที่ 1.9	อิทธิพลของระยะเวลาการสกัดต่อการละลายได้ของสารสกัด D2EHPA และ OPAP ในวัฏภาคน้ำ [16].....	9
รูปที่ 1.10	การสลายตัวระยะยาวของสารสกัด OPAP และ D2EHPA ในสารละลายป้อน (AF) (A/O = 1.0; AF = 25 g/L Fe <sup>3+</sup> , 90 g/L Zn <sup>2+</sup> , 50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) สถานะของการละลายของสารสกัด (A/O =1.0; 10 นาที/contact): (a) 293.15 K (b) 343.15 K [16].....	10
รูปที่ 1.11	ภาพประกอบแบบจำลองโครงสร้างรีเวิร์สไมเซล [44].....	11
รูปที่ 1.12	การละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์โดยสารสกัด D2EHPA ที่ความเข้มข้นต่างๆ และสัดส่วนของน้ำต่อสารสกัด (R) [44] .....	11

- รูปที่ 1.13** โครงสร้างไดเมอร์ของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์ และการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมกุลของน้ำ [46] .....12
- รูปที่ 1.14** การสกัดสังกะสี โคบอลต์ และนิกเกิล ด้วย D2EHPA ความเข้มข้น 20 %โดยปริมาตร อุณหภูมิ 298 เคลวิน ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะไอออน 5 กรัม/ลิตร [47] .....14
- รูปที่ 1.15** อธิพลของอุณหภูมิต่อค่าการละลายได้ (สัดส่วนมวล) ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + เมทานอล + อะคริโลไนไตรล์ : \_\_\_ = 288.15 K, .... = 298.15 K, - - = 313.15 K [51] .....15
- รูปที่ 1.16** อธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของเอทานอลระหว่างวัฏภาคน้ำและวัฏภาคสารอินทรีย์ (สัดส่วนมวล) ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + เอทานอล (2) + ไลนาลิลอะซีเตท (3) :  $\diamond = 298.2$  K,  $\square = 308.2$  K,  $\triangle = 318.15$  K [52] .....15
- รูปที่ 1.17** อธิพลของอุณหภูมิต่อการละลายได้ของสาร (สัดส่วนโมล) ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ เอทิลลิโนลีเอท (1) + เอทานอล (5) + กลีเซอรอล (6) : (a) 323.15 K, (b) 353.15 K [53] .....16
- รูปที่ 1.18** (a) ความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 298.15 K (b) อัตราส่วนของสัมประสิทธิ์การกระจายตัวต่อความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ที่สัดส่วนมวลต่างๆของ OA : ความเข้มข้นของกรดบิวทริก (BA)  $\bullet = 0.00$  kmol m<sup>-3</sup>,  $\square = 0.06$  kmol m<sup>-3</sup>,  $\circ = 0.12$  kmol m<sup>-3</sup>,  $\blacktriangle = 0.20$  kmol m<sup>-3</sup>,  $\blacktriangledown = 0.19$  kmol m<sup>-3</sup>,  $\blacksquare = 0.37$  kmol m<sup>-3</sup>,  $\bullet = 0.46$  kmol m<sup>-3</sup> [35] .....17
- รูปที่ 1.19** เปรียบระยะเวลาการแยกตัวของวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ อะซีโตไนไตรล์ (58%) + น้ำ (38%) + โทลูอิน (4%) ที่อุณหภูมิ 308.15 K : Case 1 ไม่เติมสาร CMC, Case 2 เติมสาร CMC [54] .....18
- รูปที่ 1.20** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + เบนซีน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $x_1 =$  สัดส่วนโมลของ D2EHPA .....19
- รูปที่ 1.21** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + โทลูอิน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $x_1 =$  สัดส่วนโมลของ D2EHPA .....20

- รูปที่ 1.22** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ออร์โธไซลีน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA .....20
- รูปที่ 1.23** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + เคโรซีน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-343.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $\phi_1$  = สัดส่วนปริมาตรของ D2EHPA.....21
- รูปที่ 1.24** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + กรดอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA [57] .....22
- รูปที่ 1.25** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายไม่มีขั้ว (2) ที่อุณหภูมิ 313.16 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล ;  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA [58] .....23
- รูปที่ 1.26** อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่อการนำกลับนิกเกิล (2 g/L Ni<sup>2+</sup>, 1 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 5 mm cathode granule diameter, 325 A/m<sup>2</sup>) [60] .....23
- รูปที่ 1.27** อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการนำกลับนิกเกิล (2 g/L Ni<sup>2+</sup>, 1 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  $\phi$  5 mm, pH = 5.45-5.55, 325 A/m<sup>2</sup>) [60] .....24
- รูปที่ 1.28** อิทธิพลของระยะเวลาการสกัดต่อความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออนในวัฏภาคน้ำขาออก ( $C_{out}$ ) ( $Q_w = Q_o = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) [62].....25
- รูปที่ 1.29** อิทธิพลของอัตราการไหลที่มีต่อประสิทธิภาพการสกัด ( $Q_w = Q_o$ ) (O = วัฏภาคน้ำขาออกอินทรีย์, W = วัฏภาคน้ำ) [62].....25
- รูปที่ 1.30** อิทธิพลของสัดส่วนปริมาตรของวัฏภาคน้ำขาออกอินทรีย์ต่อวัฏภาคน้ำขาออกและจำนวนรอบของการสกัดที่มีต่อประสิทธิภาพการสกัด ( $Q_w = Q_o = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) [62].....26
- รูปที่ 1.31** อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่สภาวะสมดุลต่อประสิทธิภาพการสกัดและการกระจายตัวของนิกเกิล ([D2EHPA] = 0.5 โมล/ลิตร) เปรียบเทียบระหว่างการเจือจางและไม่เจือจางสายป้อย [63].....26
- รูปที่ 1.32** อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่สภาวะสมดุลต่อประสิทธิภาพการสกัดและการกระจายตัวของนิกเกิล ([D2EHPA] = 0.5 โมล/ลิตร) เปรียบเทียบระหว่างสารเสริมฤทธิ์ [63] ..27

รูปที่ 2.1 ตัวอย่างแผนภูมิสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ [64] .....	32
รูปที่ 2.2 การหาเส้นเชื่อมวัฏภาคโดยอาศัยเส้นคอนจูเกต [64].....	34
รูปที่ 2.3 (a) – (e) รูปแบบแผนภูมิสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ [64].....	35
รูปที่ 2.4 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ คลอโรฟอร์ม + น้ำ + กรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [65].....	36
รูปที่ 2.5 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ โทลูอิน + น้ำ + กรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 298.2 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [67] .....	37
รูปที่ 2.6 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ DIPE + น้ำ + กรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [68].....	37
รูปที่ 2.7 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ อะนิลีน (1) + เมทานอล (2) + ไซโคลเฮกเซน (3) ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [69].....	38
รูปที่ 2.8 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ เดคเคน (1) + น้ำ (2) + ไตรอะซิติก (3) ที่อุณหภูมิ 296.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [70] .....	38
รูปที่ 2.9 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ เฮปเทน (1) + ฟีนอล (2) + น้ำ (3) ที่อุณหภูมิ ● = 313.15 เคลวิน และ ■ = 333.15 K ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [71].....	39
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างแผนภูมิวัฏภาคสำหรับการสกัดตัวถูกละลาย A ออกจากตัวทำละลาย B ด้วยตัวทำละลาย C สำหรับสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลวสามองค์ประกอบ Type I [72].....	40
รูปที่ 2.11 แผนผังอย่างง่ายสำหรับหน่วยปฏิบัติการการสกัดด้วยตัวทำละลาย [72] .....	41
รูปที่ 2.12 อุปกรณ์อย่างง่ายสำหรับการไทเทรตหาจุดขุ่นในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ .....	45
รูปที่ 2.13 อุปกรณ์สำหรับการไทเทรตหาจุดขุ่น [74] .....	45
รูปที่ 2.14 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความหนืดเบี่ยงเบนในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ เอทิลีนไดเอมีน (1) + น้ำ (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [37] .....	48



รูปที่ 2.15 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความหนืดเบี่ยงเบนในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ 2-บิวทานอล (1) + NMP (2) ในช่วงอุณหภูมิ 288.15-323.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [77].....	48
รูปที่ 2.16 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความหนืดเบี่ยงเบนในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ คลอโรเบนซีน (1) + แอลคานอล (2) ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [78].....	49
รูปที่ 2.17 โครงสร้างของพิคโนมิเตอร์สำหรับวัดความหนาแน่นของของเหลว .....	50
รูปที่ 2.18 การอ่านค่าระดับตัวเลขบนไฮโดรมิเตอร์ (a) ของเหลวใส (b) ของเหลวขุ่น.....	51
รูปที่ 2.19 หลักการทำงานของเครื่องวัดความหนืดชนิดหมุนสำหรับการวัดความหนืดไดนามิกส์ .....	52
รูปที่ 2.20 การวัดความหนืดโคเนมาติกส์โดยการจับเวลาการไหลภายใต้แรงโน้มถ่วง.....	52
รูปที่ 2.21 แผนผังกระบวนการชุบเคลือบโลหะ นิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนพื้นผิวโลหะอลูมิเนียม.....	56
รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของชุดเครื่องมือทดลองการไทเทรตหาจุดขุ่น; (1) คือ หลอดทดสอบขนาด 40 มิลลิลิตร ล้อมรอบด้วยน้ำ, (2) คือ ภาชนะบรรจุน้ำสำหรับแลกเปลี่ยนความร้อน, (3) คือ เซนเซอร์วัดอุณหภูมิของสารละลายชนิด Pt-100 ซึ่งเชื่อมต่อกับระบบควบคุมแบบป้อนกลับ, (4) คือ เทอร์โมมิเตอร์แบบแท่งแก้ว, (5) คือ ปลายเข็มสำหรับหยดสารไทแทรนต์ (titrant) โดยจุ่มอยู่ในสารละลาย, (6) คือ กระบอกฉีดยาขนาด 5.0 มิลลิลิตร, (7) คือ แท่งแม่เหล็กกวนสาร 2 แท่ง, (8) คือ หน้าจอแสดงผลอุณหภูมิและอัตราเร็วในการหมุน .....	59
รูปที่ 3.2 เครื่องหาปริมาณน้ำในตัวอย่างด้วยวิธีการไทเทรตแบบคาร์ลฟิชเชอร์ (Metrohm, 756 KF).....	60
รูปที่ 3.3 แผนผังการทดลองตอนที่ 1 (หัวข้อ 3.2).....	61
รูปที่ 3.4 เครื่องวัดความหนาแน่นแบบอัตโนมัติที่ใช้ในการทดลอง (Anton Paar, DMA 4500).....	62
รูปที่ 3.5 แผนผังการทดลองตอนที่ 2 (หัวข้อ 3.3).....	63
รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความหนืดแบบอัตโนมัติที่ใช้ในการทดลอง (Cannon, CAV-2000) .....	64

รูปที่ 3.7 แผนผังการทดลองตอนที่ 3 (หัวข้อ 3.4).....65

รูปที่ 3.8 แผนผังการทดลองตอนที่ 4 (หัวข้อ 3.5) .....68

รูปที่ 4.1 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■).....80

รูปที่ 4.2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + เคโรซีน (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล .....81

รูปที่ 4.3 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + นอร์มัลเฮปเทน (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล .....82

รูปที่ 4.4 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + คลอโรเบนซีน (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล .....83

รูปที่ 4.5 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + 1-ออกทานอล (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล .....84

รูปที่ 4.6 ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน; น้ำ (□) [81], นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■) [112, 113]...85

รูปที่ 4.7 ผลต่างของค่าพารามิเตอร์การละลายได้ของ Hansen ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน .....86

รูปที่ 4.8 สหสัมพันธ์ของสมการ Bachman กับข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค สำหรับสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล88

รูปที่ 4.9 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการ Apelblat ทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์.....89

รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ของสมการ van't Hoff สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■).....91

รูปที่ 4.11 ค่า R-Square สำหรับการใส่สมการ van't Hoff ทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์.....92

รูปที่ 4.12 (a) ค่า  $\Delta H_d$  และ (b) ค่า  $\Delta S_d$  สำหรับการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■).....92

รูปที่ 4.13 ค่า  $\Delta G_d$  สำหรับการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล .....93

รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ; D2EHPA (◇), เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■), เส้นตรง (-) สหสัมพันธ์ด้วยสมการที่ 3.21 .....95

รูปที่ 4.15 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใส่สมการคณิตศาสตร์ทำนายค่าความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....95

รูปที่ 4.16 ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน, เส้นตรง (-) สหสัมพันธ์ด้วยสมการที่ 3.29 .....97

รูปที่ 4.17 ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิต่างๆ;  $x_1 = 0.10$  (◆),  $x_1 = 0.20$  (▲),  $x_1 = 0.30$  (●),  $x_1 = 0.40$  (■),  $x_1 = 0.50$  (◇),  $x_1 = 0.60$  (△),  $x_1 = 0.70$  (○),  $x_1 = 0.80$  (□),  $x_1 = 0.90$  (◆) เส้นตรง (-) สหสัมพันธ์ด้วยสมการที่ 3.30 .....98

รูปที่ 4.18 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใส่สมการสารละลายอุดมคติทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2).....99

รูปที่ 4.19 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใส่สมการเส้นตรงทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2).....99

รูปที่ 4.20 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใส่สมการเส้นตรงทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ..... 100

- รูปที่ 4.21** ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล; D2EHPA (◇), เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)..... 101
- รูปที่ 4.22** ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน..... 102
- รูปที่ 4.23** ความหนืดไดนามิกส์ของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ; D2EHPA (◇), เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■),เส้นตรง (-) แบบจำลองของ Riedel ..... 104
- รูปที่ 4.24** ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 เคลวิน (■), แบบจำลองของ Grunberg-Nissan ..... 105
- รูปที่ 4.25** ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการคณิตศาสตร์ทำนายค่าความหนืดของของเหลวบริสุทธิ์..... 106
- รูปที่ 4.26** ความหนืดเบี่ยงเบนของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล; D2EHPA (◇), เคโรซีน (◆),นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■), แบบจำลองโพลีโนเมียลของ Redlich-Kister (—)..... 107
- รูปที่ 4.27** ความหนืดเบี่ยงเบนของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน, แบบจำลองโพลีโนเมียลของRedlich-Kister (—)..... 108
- รูปที่ 4.28** ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน A : O = 1 : 1 ณ เวลาต่างๆ; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)..... 110
- รูปที่ 4.29** ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที A : O = 1 : 1; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■) ... 110
- รูปที่ 4.30** ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ที่สัดส่วน A : O ต่างๆ อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■).... 111

**รูปที่ 4.31** สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออน ที่สัดส่วน A : O ต่างๆ อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)..... 111

**รูปที่ ก-1** แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของน้ำ (1) + D2EHPA (2) + เคโรซีน (3) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล; งานวิจัยนี้ (□), รายการอ้างอิง [125] (△), รายการอ้างอิง [47] (◇).....**ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดดัชนีมาร์ก**



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

กระบวนการแยกไอออนโลหะออกจากวัฏภาคที่เป็นน้ำ (aqueous phase) นิยมอาศัยกลไกทางปฏิกิริยาเคมีระหว่างไอออนโลหะกับสารสกัดที่ละลายอยู่ในวัฏภาคสารอินทรีย์ (organic phase) ส่งผลให้เกิดการถ่ายโอนมวลสารของไอออนโลหะจากวัฏภาคที่เป็นน้ำมายังวัฏภาคสารอินทรีย์ หลักการดังกล่าวนี้ถูกประยุกต์ใช้ในเทคนิคการแยกหลากหลายประเภท เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) การแยกด้วยระบบเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง (hollow fiber supported liquid membrane) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การสัมผัสกันระหว่างวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์ในขณะถ่ายโอนมวลสารของไอออนโลหะนั้นส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสารสกัดและสารตัวทำละลายอินทรีย์มายังวัฏภาคน้ำ รวมทั้งการเคลื่อนที่ของโมเลกุลน้ำไปยังวัฏภาคสารอินทรีย์ ผลกระทบที่ตามมาคือ 1) ประสิทธิภาพการแยกไอออนโลหะลดลง 2) การสิ้นเปลืองสารเคมี [1-3] จากการสูญเสียสารสกัด สารอินทรีย์ และ 3) การขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะกับสารสกัดโดยโมเลกุลของน้ำ ดังนั้นการออกแบบกระบวนการแยกสารจำเป็นต้องคำนึงถึงความเข้ากันได้ของสารสกัด ตัวทำละลายอินทรีย์ และน้ำ โดยอาศัยข้อมูลเบื้องต้นจากการศึกษาความสามารถในการละลายได้ของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ (ternary liquid-liquid system) ซึ่งประกอบด้วย สารสกัด ตัวทำละลายอินทรีย์ และน้ำ เพื่อใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาเลือกชนิดสารสกัดและตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการออกแบบกระบวนการแยกไอออนโลหะไอออนเพื่อให้เกิดความคุ้มค่าและได้ประสิทธิภาพการแยกสูงสุด [4-6]

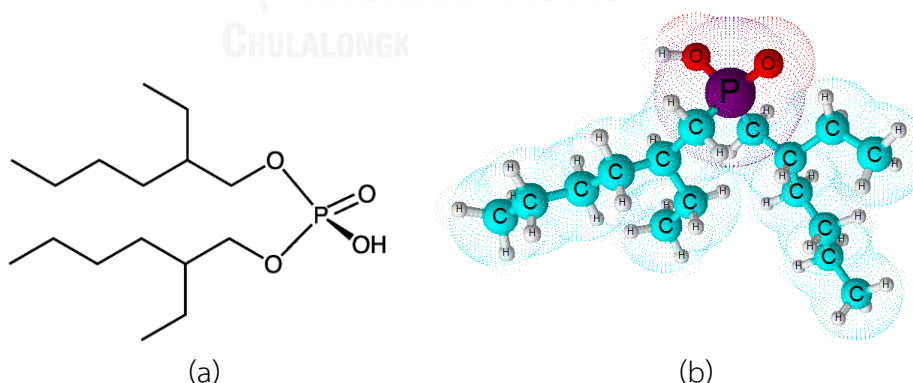
กรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, D2EHPA) เป็นสารสกัดชนิดหนึ่งที่น่าสนใจอย่างมากสำหรับกระบวนการแยกไอออนโลหะในภาคอุตสาหกรรมเคมี โลหะวิทยาการละลาย (hydrometallurgical) และการแยกธาตุหายากหรือธาตุกัมมันตรังสี เป็นต้น [7-10] ดังแสดงในตารางที่ 1.1 โครงสร้างของ D2EHPA ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน P=O และ P-OH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว และสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของ 2-เอทิลเฮกซิลที่ไม่มีขั้ว จำนวน 2 สาย [11] ดังแสดงในรูปที่ 1.1 จึงทำให้สารสกัดชนิดนี้สามารถละลายได้ทั้งในวัฏภาคน้ำและวัฏภาคสารอินทรีย์ โดยความสามารถในการละลายของสารสกัด D2EHPA ในวัฏภาคทั้งสองจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น สัดส่วนปริมาตรระหว่างวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์ ความเข้มข้นของสารสกัดในวัฏภาคสารอินทรีย์ สภาพขั้วของสารตัวทำละลายอินทรีย์ และอุณหภูมิของระบบ [12-17] เป็นต้น

นอกจากนี้การละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ยังเปลี่ยนแปลงตามสภาพขั้วของตัวทำละลายอินทรีย์และอุณหภูมิของระบบ [18-20] ดังนั้นการศึกษาความสามารถในการละลายของสารด้วยระบบสามองค์ประกอบ ได้แก่ น้ำ D2EHPA และตัวทำละลายอินทรีย์ จะเป็นข้อมูลในการเลือกช่วงสัดส่วนปริมาตรที่เหมาะสมระหว่างสารสกัดกับตัวทำละลายเพื่อใช้เป็นค่าสภาวะสำหรับศึกษาการแยกไอออนโลหะ

**ตารางที่ 1.1** ตัวอย่างระบบการแยกสารที่ใช้ D2EHPA เป็นสารสกัด

สารที่ถูกละลาย	ตัวทำละลาย	[D2EHPA], โมล/ลิตร	%การสกัด	วิธี	อ้างอิง
Rare-earths (La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Lu)	เคโรซีน	0.1 1.0	91.9 94.4	LLE	[21]
Cu(II)	น้ำมันมะพร้าว	0.00124	---	SLM	[22]
Cf(III)	เฮปแทน	0.1	99.1	LLE	[23]
(S)-amlodipine	1-เดคานอล	0.004	84	HFLSM	[24]
Ca(II)	1-ออกทานอล (5 %นน.)	1.039	91	LLE	[25]

LLE = Liquid-Liquid Extraction, HFSLM = Hollow Fiber Supported Liquid Membrane, SLM = Supported Liquid Membrane



**รูปที่ 1.1** โครงสร้างของกรดกรดได-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (D2EHPA)

นอกจากนี้ชนิดของตัวทำละลายยังส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกไอออนโลหะ โดยพบว่าตัวทำละลายที่มีขั้วสูงมักจะให้ประสิทธิภาพการแยกสูงกว่าตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำหรือไม่มีขั้ว [26] อย่างไรก็ตาม ตัวทำละลายที่มีขั้วยอมละลายน้ำได้ ซึ่งส่งผลเสียต่อกระบวนการแยกไอออนโลหะ

ดังนั้นการศึกษาความสามารถในการละลายของสารสกัดในน้ำและตัวทำละลายชนิดต่างๆ สามารถเป็นข้อมูลในการพิจารณาเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมควบคู่ไปกับการพิจารณาประสิทธิภาพการแยกของตัวทำละลายแต่ละชนิด

อุณหภูมิเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญต่อกระบวนการแยก เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีโดยมากเป็นแบบดูดพลังงาน ดังนั้นการดำเนินระบบการแยกด้วยอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้องจะทำให้ได้ประสิทธิภาพการแยกสูงขึ้น [27] นอกจากนี้อุณหภูมียังมีผลต่อการละลายของสาร ซึ่งเกี่ยวข้องกับ การคายพลังงานและการดูดพลังงานระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย [28] รวมทั้งยังส่งผลต่อการกระจายตัวของตัวถูกละลายในตัวทำละลายอีกด้วย [29]

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการละลายของสารที่อุณหภูมิต่างๆ เช่น สมการ Apelblat ที่สามารถทำนายค่าการละลายของสารในช่วงอุณหภูมิที่สนใจได้ [30, 31] สมการ van't Hoff สามารถคำนวณพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการละลายของสารอันได้แก่ พลังงานกิ๊บส์ เอนทัลปี และเอนโทรปี [32-34] การศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เหล่านี้จะช่วยทำนายค่าการละลายได้ของสารในระบบนั้นๆ และค่าที่ได้จากสมการที่เหมาะสมสามารถนำไปพิจารณาเลือกอุณหภูมิที่ให้ค่าการละลายตามที่ต้องการได้

ในอุตสาหกรรมเคมี สารที่เกี่ยวข้องในกระบวนการผลิต การจัดเก็บ และการขนส่งทั้งสารตั้งต้น สารตัวกลาง และสารผลิตภัณฑ์มักอยู่ในสถานะของเหลวซึ่งข้อมูลสมบัติทางเคมีกายภาพ (physicochemical property) สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic property) และสมบัติการถ่ายโอน (transport property) ของสารเหล่านี้ล้วนมีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อการดำเนินงาน ยกตัวอย่างเช่น ความหนาแน่นหรือความถ่วงจำเพาะ (density or specific gravity) ความหนืด (viscosity) สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient) ดัชนีหักเห (refractive index) และอัตราเร็วของเสียง (speed of sound) เป็นต้น ข้อมูลเหล่านี้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในเชิงปฏิบัติสำหรับการออกแบบหน่วยปฏิบัติการ (unit operation) อุปกรณ์ระบบท่อ ถึงปฏิกรณ์ การคำนวณตัวแปรไร้มิติ ฯลฯ นอกจากนี้ยังให้ข้อมูลในเชิงทฤษฎีสำหรับการอธิบายแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารต่างชนิดกันในระบบสารผสมโดยพิจารณาจากค่าความหนืดเบี่ยงเบน (viscosity deviation) และปริมาตรโมลาร์ส่วนเกิน (excess molar volume) โดยสมบัติทั้งสองนี้คำนวณได้จากค่าความหนืดและความหนาแน่นของระบบสารผสม ตามลำดับ

จากความสำคัญดังกล่าวข้างต้นล้วนเกี่ยวข้องกับการศึกษาทางด้านการละลายของสาร แต่การศึกษาทางด้านการแยกไอออนโลหะโดยทั่วไปแล้ว พบว่ายังมีปัจจัยที่สำคัญอื่นๆที่เกี่ยวข้องด้วย เช่น ความเป็นกรด-ด่างของวัฏภาคน้ำ ความหนาแน่นและความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ และสัดส่วนปริมาตรของวัฏภาคน้ำต่อวัฏภาคสารอินทรีย์ (A:O ratio) เป็นต้น ปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อประสิทธิภาพการแยกไอออนโลหะโดยตรง [35, 36] การศึกษาความหนาแน่นและความหนืดของวัฏ



ภาคสารอินทรีย์มีความน่าสนใจเนื่องจากในกระบวนการทางวิศวกรรมเคมีจำเป็นต้องเกี่ยวข้องกับสารในสถานะของเหลวทั้งในกระบวนการผลิต การจัดเก็บ รวมถึงการคำนวณและการออกแบบหน่วยการผลิตในอุตสาหกรรม จึงต้องทราบสมบัติทางด้านเคมีกายภาพ เทอร์โมไดนามิกส์ และการถ่ายโอน [37] ข้อมูลความหนาแน่นและความหนืดของระบบสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลสองชนิดที่แตกต่างกันและช่วยให้ได้ข้อมูลในการใช้พิจารณาเลือกตัวทำละลายมากขึ้น

นิกเกิลเป็นโลหะชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาชุบเคลือบผิวโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อนและการสึกหรอของวัสดุได้เป็นอย่างดี ซึ่งเทคนิคที่ใช้ชุบเคลือบผิวนั้นสามารถเลือกชุบได้ทั้งแบบใช้ไฟฟ้าและแบบไม่ใช้ไฟฟ้า การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นการชุบเคลือบผิวโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีโดยตรง นั่นคืออาศัยอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวส์ทำให้ผิวเคลือบที่ได้จะเป็นโลหะผสมที่มีธาตุจากตัวรีดิวส์เข้าเคลือบร่วมและผิวเคลือบที่ได้มีความสม่ำเสมอตลอดชิ้นงานส่งผลให้สมบัติด้านความต้านทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบสูงขึ้น โดยทั่วไปองค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าจะประกอบด้วยแหล่งของนิกเกิล(II) ไอออน ตัวรีดิวส์โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) สารประกอบเชิงซ้อน และสารเพิ่มความเสถียร เมื่อทำการชุบชิ้นงานลงในน้ำยาอย่างต่อเนื่องจะทำให้มีโลหะและสารเจือปนต่างๆ ได้แก่ อลูมิเนียม เหล็ก สังกะสี ซัลเฟต และออร์โธฟอสเฟต ละลายลงไป ในน้ำยาและเมื่อสะสมเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจะส่งผลให้เกิดปัญหาทางด้านสมบัติของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ความหมองคล้ำของชิ้นงาน ความหนาของชั้นเคลือบ และความสามารถในการยึดติด ดังนั้นจึงต้องควบคุมให้อายุการหมุนเวียนของโลหะนิกเกิล (metal turn over, MTO) ไม่เกิน 4.0 แล้วทำการเปลี่ยนน้ำยาชุบใหม่ ในกระบวนการนี้จะก่อให้เกิดน้ำทิ้งจากบ่อชุบที่มีนิกเกิล(II) ไอออน ความเข้มข้น 24.0 กรัม/ลิตร ปริมาตร 1,500 ลิตร/เดือน นอกจากนี้ในแต่ละวันยังมีน้ำทิ้งจากกระบวนการล้างชิ้นงานหลังชุบเสร็จแล้วโดยมีความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน 3.0-5.0 กรัม/ลิตร ปริมาตร 800 ลิตร/วัน นิกเกิล(II) ไอออนสามารถกำจัดได้ด้วยวิธีการตกตะกอนในรูปของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) โดยใช้ปูนขาว (แคลเซียมออกไซด์,  $\text{CaO}$ ) หรือโซดาไฟ (โซเดียมไฮดรอกไซด์,  $\text{NaOH}$ ) เป็นสารช่วยตกตะกอน โดยน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมกำหนดให้มีค่าไม่มากกว่า 1.0 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งมีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น ดังนั้นกระบวนการบำบัดนิกเกิล(II) ไอออนแบบเดิมจึงใช้ระยะเวลาเกินกว่า 14 วัน สิ้นเปลืองสารเคมีและค่าใช้จ่ายอย่างมาก

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการละลายได้ที่สภาวะสมดุลของสารสกัด D2EHPA ในน้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยใช้วิธีการไทเทรตหาจุดขุ่น (cloud point titration) สำหรับบ่งชี้ขอบเขตสุดท้ายที่สารทั้งหมดในระบบยังละลายเข้าด้วยกันได้เป็นเนื้อเดียว (homogeneous) จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ในทุกช่วงความเข้มข้นมาสร้างเป็นแผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบสามองค์ประกอบ (ternary phase diagram) ระบบที่ศึกษาคือระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ +

D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ โดยเลือกศึกษาอิทธิพลของสภาพความถี่ของตัวทำละลายอินทรีย์ ทั้ง 4 ชนิดที่นิยมใช้ในกระบวนการแยกสาร โดยพิจารณาจากค่าคงตัวไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ที่แตกต่างกันของตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ เครโซลีน(1.8) นอร์มัลเฮกเซน(1.9) คลอโรเบนซีน(5.6) และ 1-ออกทานอล(10.3) รวมทั้งศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการละลายได้ของสารในระบบในช่วงอุณหภูมิ 303.15–333.15 เคลวิน และ 0.1 เมกะปาสคาล ข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค (tie line) ที่ได้จากการทดลองจะถูกสหสัมพันธ์ (correlation) กับสมการ Bachman เพื่อยืนยันความถูกต้องของผลที่ได้ จากนั้นใช้ผลการทดลองสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการทำนายค่าการละลายได้ของสารที่แต่ละอุณหภูมิและความเข้มข้น โดยสมการที่นำมาใช้ คือ สมการ Apelblat ทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ สมการ van't Hoff ทำนายค่าการละลายได้ของน้ำและคำนวณพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการละลาย ได้แก่ พลังงานกิบส์ เอนทัลปี และเอนโทรปี ตลอดจนศึกษาความหนาแน่นและความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ ในช่วงอุณหภูมิและความดัน 303.15-333.15 เคลวิน และ 0.1 เมกะปาสคาล ตามลำดับ ความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิถูกสหสัมพันธ์กับสมการพอลิโนเมียล สมการ Nasrifar & Moshfeghian (NM) และสมการ Grain ในขณะที่ความหนาแน่นของสารผสมที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิต่างๆจะถูกสหสัมพันธ์กับสมการพอลิโนเมียล และสมการเส้นตรง ในทำนองเดียวกัน ความหนืดไดนามิกส์ของสารบริสุทธิ์จะถูกสหสัมพันธ์กับสมการ Riedel สมการ Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) สมการ Grunberg-Nissan และสมการ Hind ในการวิเคราะห์เชิงเคมีฟิสิกส์นั้น ค่าความหนืดของสารผสมถูกนำมาใช้ในการคำนวณปริมาตรโมลาร์ส่วนเกิน ปริมาตรโมลาร์ปรากฏ (apparent molar volume) และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ข้อมูลความหนืดถูกใช้ในการศึกษาความหนืดเบี่ยงเบน เพื่อศึกษาอันตรกิริยา (แรงดึงดูดและแรงผลัก) ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้ระหว่างสารสกัด D2EHPA กับตัวทำละลายอินทรีย์ หลังจากได้ข้อมูลการละลายได้ของระบบสารผสมทั้งแบบสององค์ประกอบและสามองค์ประกอบแล้วขั้นต่อมาจะทำการทดลองสกัดแยกโลหะนิกเกิล (อยู่ในรูปนิกเกิล(II) ไอออน) จากกระบวนการชุบเคลือบผิวนิกเกิลบนโลหะอลูมิเนียมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยศึกษาอิทธิพลของสภาพขั้วของตัวทำละลายอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด อุณหภูมิของระบบในช่วง 303.15-333.15 เคลวิน ความเข้มข้นของสารสกัด D2EHPA ต่อจลนศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาการสกัด นอกจากนี้ยังศึกษาประสิทธิภาพการสกัดที่สัดส่วนปริมาตรต่างๆระหว่างวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์ เพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปใช้ออกแบบกระบวนการนำกลับนิกเกิล(II) ไอออน จากน้ำทิ้งในระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานหรือนำนิกเกิล(II) ไอออนกลับไปใช้ใหม่

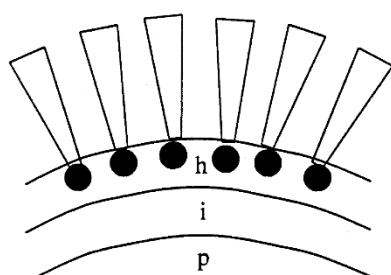
## 1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 1.2.1 การละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

H. M. Widmer [38] ได้ศึกษาการกระจายตัวของกรดเปอร์คลอริก ( $\text{HClO}_4$ ) ระหว่างวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์โดยใช้วิธีการสกัดแยกด้วยตัวทำละลายของระบบสามองค์ประกอบของ  $\text{HClO}_4 + \text{MIBK} + \text{น้ำ}$  ที่อุณหภูมิ 293.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล พบว่า ที่ความเข้มข้นของกรดต่ำกว่า  $10^{-4}$  โมลาร์ กรดเปอร์คลอริกจะกระจายตัวในวัฏภาคสารอินทรีย์ได้มาก นอกจากนี้ยังเกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{HClO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MIBK}$  ในวัฏภาคสารอินทรีย์ แสดงให้เห็นได้ว่าโมเลกุลของน้ำสามารถละลายได้ในตัวทำละลาย MIBK โดย 1 โมเลกุลของ MIBK สามารถจับกับโมเลกุลของน้ำได้ถึง 9 โมเลกุล

W. Liao และคณะ [39] ได้ศึกษาสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ สารสกัด Cyanex 923 + เฮปเทน + (น้ำ/กรดซัลฟิวริก) ในช่วงอุณหภูมิ 287.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล พบว่า เกิดวัฏภาคที่สามซึ่งอยู่ตรงกลางระหว่างวัฏภาคน้ำ (ด้านล่าง) กับวัฏภาคสารอินทรีย์ (ด้านบน) โดยปริมาตรของวัฏภาคที่สามจะขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดซัลฟิวริกในวัฏภาคน้ำและความเข้มข้นของสารสกัด Cyanex 923 (C923) และเมื่อวิเคราะห์วัฏภาคที่สามพบว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{C923} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{C923} \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ส่งผลให้ความเข้มข้นของสารสกัดในวัฏภาคสารอินทรีย์ลดลง อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยลดการเกิดวัฏภาคที่สามได้

X. Fu และคณะ [40] ได้ศึกษาการเกิดวัฏภาคที่สามในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ TBP + เคโรซีน + (น้ำ/กรดซัลฟิวริก) ในช่วงอุณหภูมิ 298 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล พบสารประกอบเชิงซ้อนของ  $(\text{TBP})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  และ  $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ในวัฏภาคที่สาม

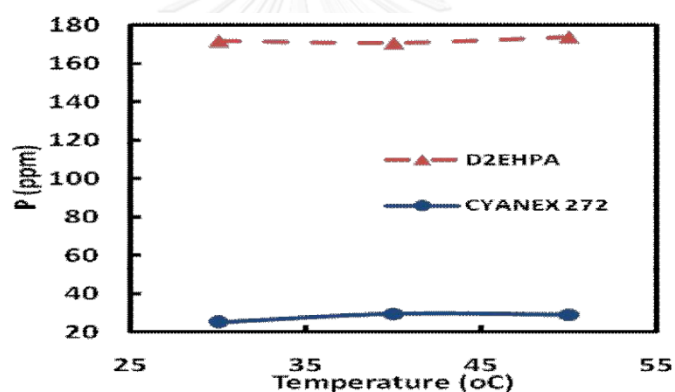


h: outer layer of water composed by  $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$   
 i: middle layer composed by  $\text{HSO}_4^-$   
 p: water pool or polar layer for solubilizing water and acid

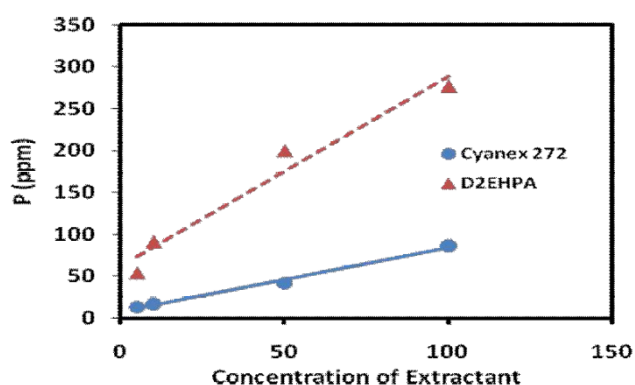
รูปที่ 1.2 ภาพประกอบการละลายของกรดซัลฟิวริกและน้ำในวัฏภาคที่สาม (ตรงกลาง) [40]

### 1.2.2 การละลายของสารสกัดอินทรีย์ในวัฏภาคน้ำ

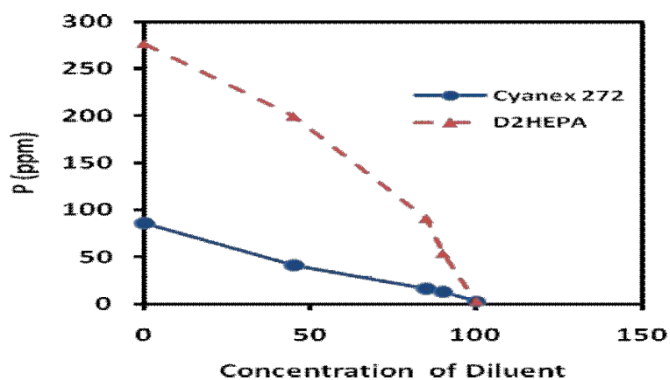
M. A. Azam และคณะ [41] ได้อธิบายและเปรียบเทียบการละลายของสารสกัดฟอสฟอรัสอินทรีย์ประเภทกรดในวัฏภาคน้ำ ได้แก่ D2EHPA และ Cyanex 272 พบว่า การละลายได้ในวัฏภาคน้ำของ D2EHPA (สูงสุด 280 ppm) มีค่าสูงกว่า Cyanex 272 (สูงสุด 90 ppm) โดยการละลายจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารสกัดสูงขึ้น ดังรูปที่ 1.4 และการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลานาน (รูปที่ 1.6) ในทางตรงกันข้ามเมื่อค่า pH ของวัฏภาคน้ำลดลง หรือมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น จะทำให้การละลายของ D2EHPA และ Cyanex ลดลง (รูปที่ 1.7) ในด้านการเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 303.15 – 333.15 เคลวิน (รูปที่ 1.3) จะทำให้ค่าการละลายของสารสกัดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ข้อมูลที่ได้ถูกนำไปใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพของสารสกัดหรือป้องกันการสูญเสียสารสกัดในระหว่างกระบวนการสกัดแยกไอออนโลหะ



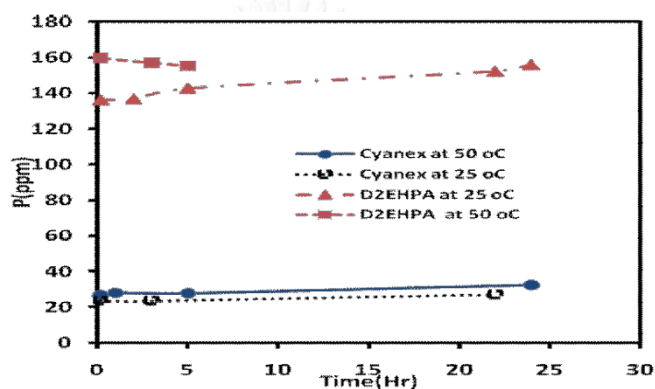
รูปที่ 1.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41]



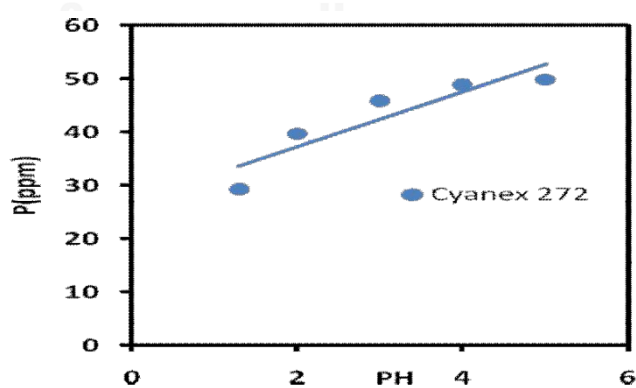
รูปที่ 1.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารสกัด (%ปริมาตร) ต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41]



รูปที่ 1.5 อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวทำละลาย (%ปริมาตร) ต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41]



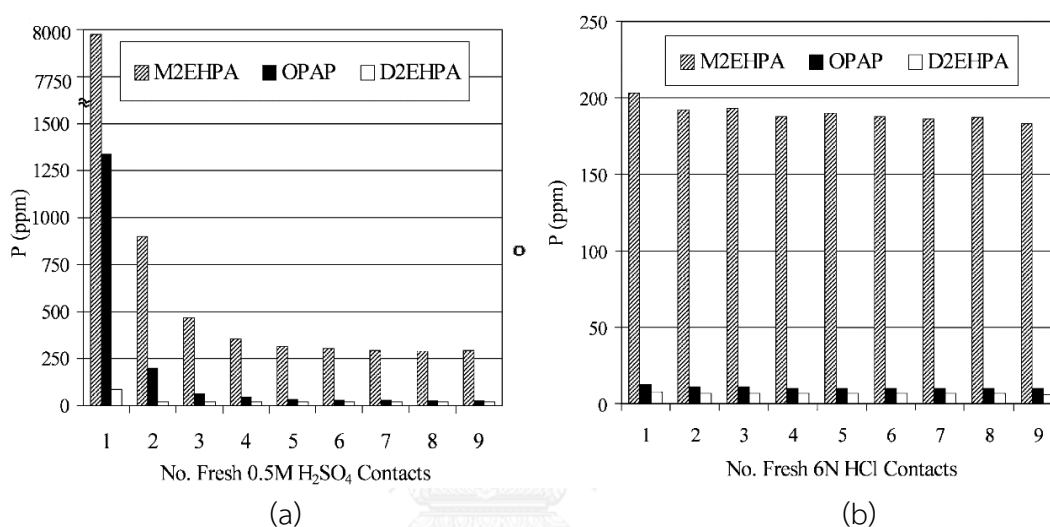
รูปที่ 1.6 อิทธิพลของระยะเวลาการสกัดต่อการละลายได้ของ D2EHPA และ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41]



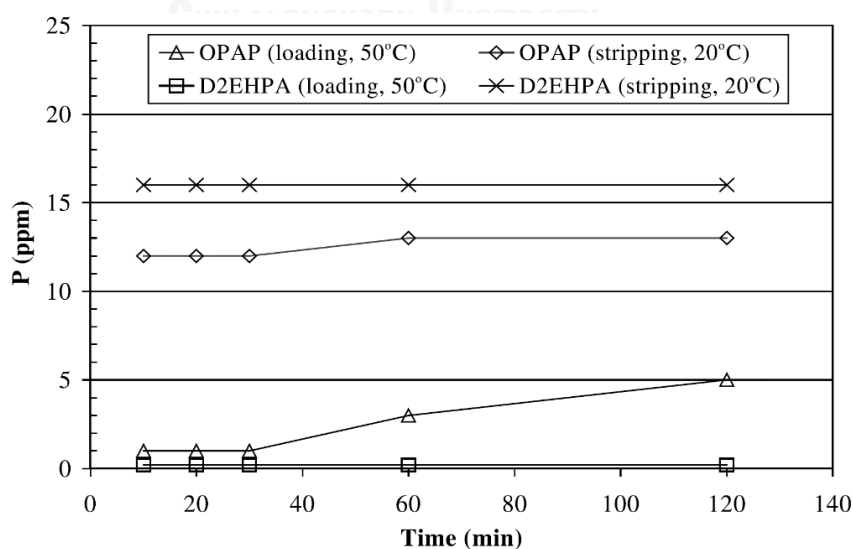
รูปที่ 1.7 อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่อการละลายได้ของ Cyanex 272 ในวัฏภาคน้ำ [41]

G. P. Demopoulos และคณะ [16] ได้ศึกษาการละลายได้และเสถียรภาพสารสกัดฟอสฟอรัสอินทรีย์ประเภทกรด ได้แก่ M2EHPA, OPAP และ D2EHPA เพื่อเลือกชนิดสารสกัดที่เหมาะสมในกระบวนการสกัดแยกเหล็ก(III) ไอออน โดยศึกษาปัจจัยของชนิดของกรดในวัฏภาคน้ำ

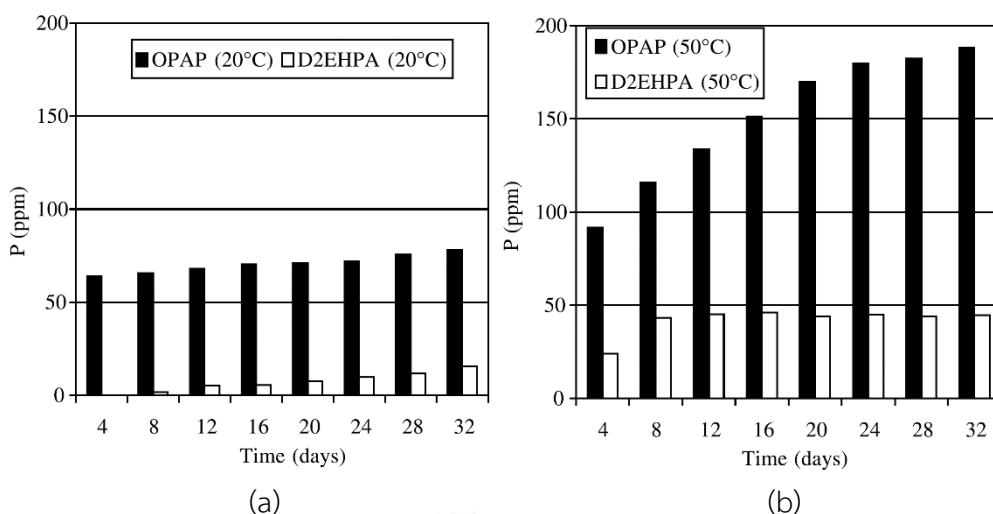
(HCl และ  $H_2SO_4$ ) เกลือของโลหะ ( $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_2$  และ  $FeCl_3$ ) และอุณหภูมิ (293.15 และ 343.15 เคลวิน) สารสกัดถูกละลายในตัวทำละลายโครซีนเป็นวัฏภาคสารอินทรีย์ พบว่า ค่าการละลายได้ในวัฏภาคน้ำและการสลายตัวเป็นดังนี้  $M2EHPA \gg OPAP > D2EHPA$  ดังรูปที่ 1.8 นอกจากนี้ ในสถานะที่ไม่มีเหล็ก(III) ไอออน การละลายได้ของสารสกัดในสารละลาย  $H_2SO_4$  จะมีค่าสูงกว่าในสารละลาย HCl แต่เมื่อมีเหล็ก(III) ไอออนในระบบจะส่งผลให้การละลายของสารสกัดในสารละลาย HCl สูงกว่า



รูปที่ 1.8 สภาวะของการละลายของสารสกัด (A/O =1.0; 10 นาที/contact): (a) 50 g/L  $H_2SO_4$  ที่ 343.15 K (b) 6 N HCl ที่ 293.15 K [16]



รูปที่ 1.9 อิทธิพลของระยะเวลาการสกัดต่อการละลายได้ของสารสกัด D2EHPA และ OPAP ในวัฏภาคน้ำ [16]



**รูปที่ 1.10** การสลายตัวระยะยาวของสารสกัด OPAP และ D2EHPA ในสารละลายป้อน (AF) ( $A/O = 1.0$ ;  $AF = 25 \text{ g/L Fe}^{3+}$ ,  $90 \text{ g/L Zn}^{2+}$ ,  $50 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ ) สภาวะของการละลายของสารสกัด ( $A/O = 1.0$ ; 10 นาที/contact): (a) 293.15 K (b) 343.15 K [16]

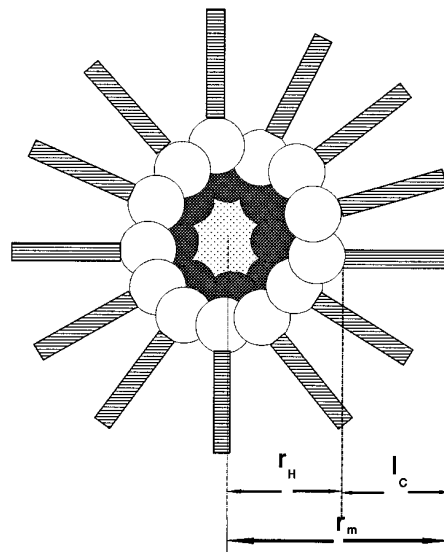
### 1.2.3 อิทธิพลของน้ำต่อประสิทธิภาพของสารสกัดอินทรีย์

Y. R. Rao และคณะ [42] ได้รายงานไว้ว่า สารสกัด D2EHPA สามารถถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำได้ เกิดเป็นสาร M2EHPA และ 2-เอทิลเฮกซานอล ทำให้เกิดปัญหาตามมาเช่น ความสามารถในการสกัดลดลงไม่มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะ และการสูญเสียตัวทำละลาย

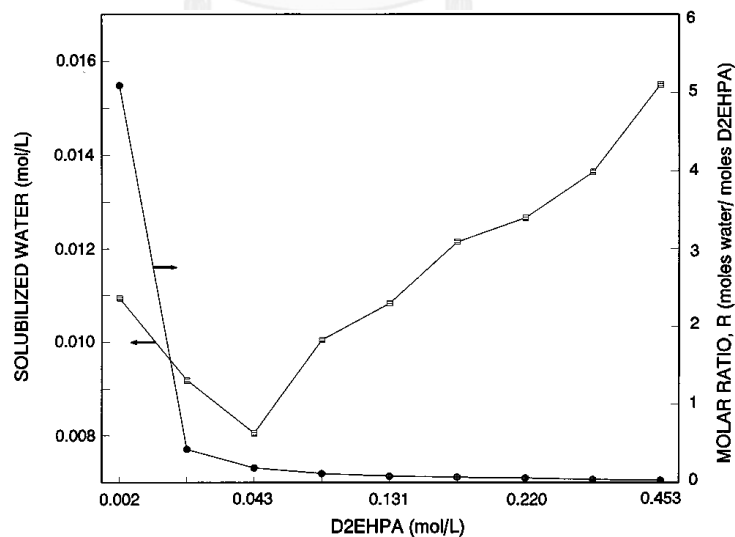
Naganawa และ Tachimori [43] ได้มีการศึกษาสมดุลการละลายของสารสกัดฟอสฟอรัสอินทรีย์ประเภทกลาง Tri-Butyl Phosphate (TBP) ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน และวัฏภาคน้ำเป็นสารละลายกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) โดยพบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกน้อยกว่า 3 โมลาร์ ที่สภาวะสมดุลจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน 3 ชนิดในวัฏภาคน้ำอินทรีย์โตเดคเคน ได้แก่  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{TBP})_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ  $(\text{TBP})_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  ส่งผลให้เกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ-TBP ลดน้อยลง

I. Abou-Nemeh และคณะ [44] ได้ศึกษาอิทธิพลของน้ำในวัฏภาคน้ำอินทรีย์ สำหรับสารสกัด D2EHPA โดยทดลองในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ D2EHPA + โตเดคเคน + น้ำ และ Span 80 + โตเดคเคน + น้ำ ที่อุณหภูมิ 293 เคลวิน พบว่า สารสกัด D2EHPA ไม่เกิดการรวมตัวเป็นโครงสร้างทรงกลมของรีเวิร์สไมเซล (spherical reversed micelle) ในตัวทำละลายโตเดคเคน แต่จะรวมตัวกันเป็นโครงสร้างไดเมอร์ น้ำที่ออสโมซิสผ่านเยื่อแผ่นเหลวเข้าไปสู่วัฏภาคน้ำอินทรีย์ จะรวมตัวกับสารลดแรงตึงผิว Span-80 เกิดเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า โครงสร้างทรงกลม

ของรีเวิร์สไมเซล แต่โมเลกุลของน้ำและ D2EHPA จะไม่เกิดโครงสร้างทรงกลมของรีเวิร์สไมเซลในตัวทำละลายโดดเด่cken เนื่องจากน้ำละลายในสารสกัด D2EHPA ได้น้อยเมื่อเทียบกับใน Span 80 ประกอบกับข้อมูลทางอินฟราเรดและ NMR สเปกตรัม [45] ทำให้คาดได้ว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นคือสารประกอบไฮเดรตของ D2EHPA ในรูปไดเมอร์ที่มีความเสถียร [46] แต่ยังไม่สามารถระบุสัดส่วนโมลที่แน่นอนได้



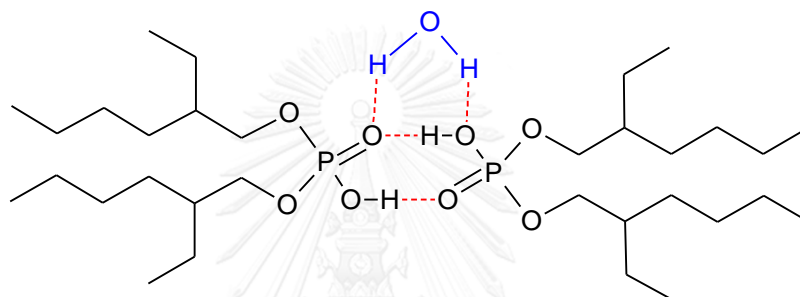
รูปที่ 1.11 ภาพประกอบแบบจำลองโครงสร้างรีเวิร์สไมเซล [44]



รูปที่ 1.12 การละลายของน้ำในวิทยาศาสตร์อินทรีย์โดยสารสกัด D2EHPA ที่ความเข้มข้นต่างๆ และ สัดส่วนของน้ำต่อสารสกัด (R) [44]



D. Darvishi และคณะ [47] ได้ศึกษาดูดซับของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + เคโรซีน ระหว่างการสกัดแยกไอออนโลหะของสังกะสี โคบอลต์ และนิกเกิล พบว่า 1 โมเลกุลของน้ำถูกดูดซับด้วย 2 โมเลกุลของ D2EHPA ซึ่งปรากฏอยู่ในรูปแบบโครงสร้างของไดเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 1.13 ในช่วงความเข้มข้นของ D2EHPA 1-80 %โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิห้อง น้ำจะถูกดูดซับได้ตั้งแต่ 109-16,000 ppm โดยไม่ขึ้นกับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของวัฏภาคน้ำ เมื่อมีไอออนของโลหะในวัฏภาคน้ำจะส่งผลให้การละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ลดลง สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในวัฏภาคสารอินทรีย์ ได้แก่  $0.5\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{RH})\text{R}_2\text{Zn}$  ,  $0.2\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{RH})\text{R}_2\text{Co}$  และ  $0.8\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{RH})\text{R}_2\text{Ni}$

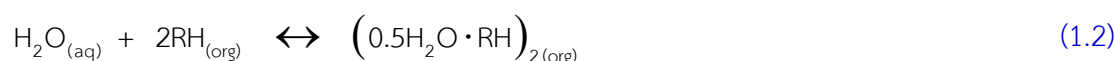


รูปที่ 1.13 โครงสร้างไดเมอร์ของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์ และการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ [46]

ที่มวิจัยของ D. Darvishi ยังได้เสนอปฏิกิริยาเคมีของการดูดซับโมเลกุลของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ ดังแสดงใน สมการที่ 1.1

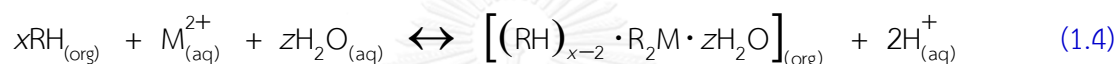
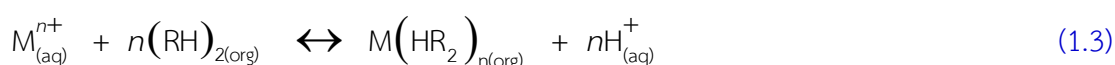


เมื่อ R แทน โมเลกุล D2EHPA และ  $n$  คือ จำนวนโมเลกุล โดยจากการทดลองพบว่า สารประกอบที่เกิดขึ้นในวัฏภาคสารอินทรีย์มีสัดส่วนโมลของน้ำต่อD2EHPA เท่ากับ 1 ต่อ 2 และดังแสดงในสมการที่ 1.2



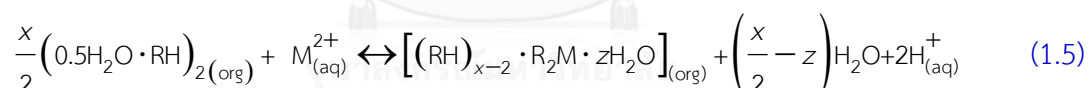
จากสมการที่ 1.2 เป็นการยืนยันผลเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เสนอว่าโครงสร้างของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์จะอยู่ในรูปของไดเมอร์ (dimer) [48-50] และน้ำสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนโมเลกุลของไดเมอร์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.13 ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของ D2EHPA สูงขึ้น ปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย

เมื่อพิจารณาการดูดซับโมเลกุลของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์จากสมการที่ 1.1 ควบคู่กับปฏิกิริยาการสกัดไอออนโลหะในสมการที่ 1.3 จะสามารถเขียนสมการรวมสำหรับไอออนโลหะที่มีประจุ  $+2 (M^{2+})$  ได้ดังสมการที่ 1.4



เมื่อ  $x$  และ  $z$  แทนจำนวนโมเลกุลของ D2EHPA และน้ำ ตามลำดับ

แทนสมการที่ 1.2 ซึ่งทราบสัดส่วนโมลหรือโมเลกุลของน้ำ และ D2EHPA ลงในสมการที่ 1.4 จะได้



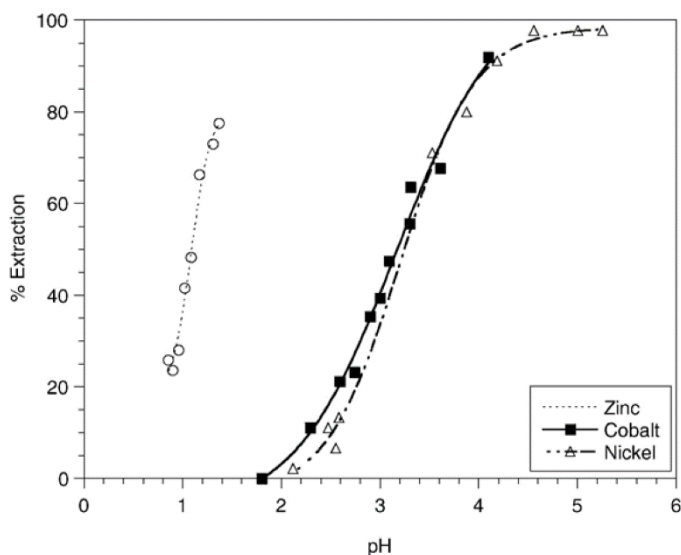
ความเข้มข้นของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์ที่สภาวะสมดุล สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1.6

$$[RH]_{equilibrium} = [RH]_{(org)} - x[(RH)_{x-2} \cdot R_2M \cdot zH_2O]_{(org)} \quad (1.6)$$

$$[RH]_{equilibrium} = [RH]_{(org)} - xz[H_2O]_{(org)} \quad (1.7)$$

จะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นของ D2EHPA ที่สภาวะสมดุลขึ้นกับจำนวนโมเลกุลของน้ำ ( $z$ ) ซึ่งสมการที่ 1.7 สามารถนำไปใช้ในการคำนวณสมดุลมวล หรือค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient, D) สำหรับระบบการสกัดได้ดังสมการที่ 1.8

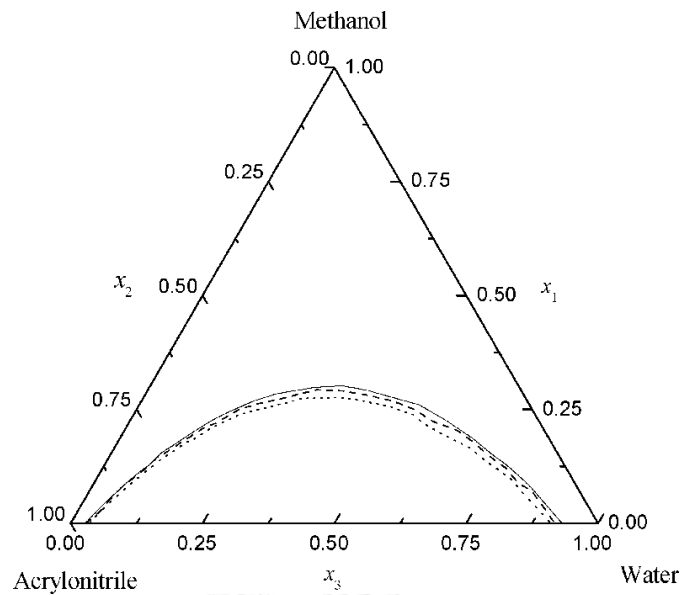
$$D = \frac{[(RH)_{x-2} \cdot R_2M \cdot zH_2O]}{[M^{2+}]} \quad (1.8)$$



รูปที่ 1.14 การสกัดสังกะสี โคบอลต์ และนิกเกิล ด้วย D2EHPA ความเข้มข้น 20 % โดยปริมาตร อุณหภูมิ 298 เคลวิน ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะไอออน 5 กรัม/ลิตร [47]

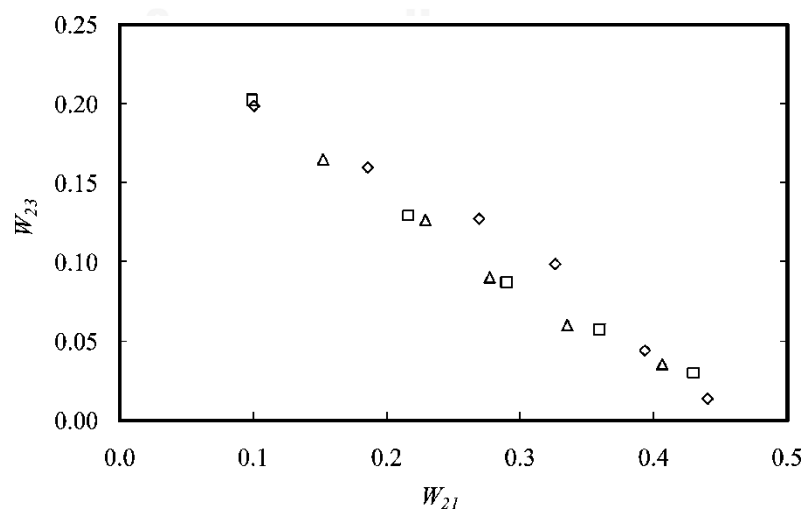
#### 1.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อการละลายของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ

Zhang และคณะ [51] ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการละลายได้ของสารใน สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + เมทานอล + อะคริโลไนไตรล์ พบว่า อุณหภูมิในช่วง 298.15-313.15 เคลวิน ส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อการเพิ่มขึ้นของการละลาย ดังรูปที่ 1.15 ซึ่งระบบนี้ใช้น้ำในการสกัดของผสมระหว่าง เมทานอล และอะคริโลไนไตรล์ ที่เกิดอาซิโอะโทรป (azeotrope) จากกระบวนการกลั่น



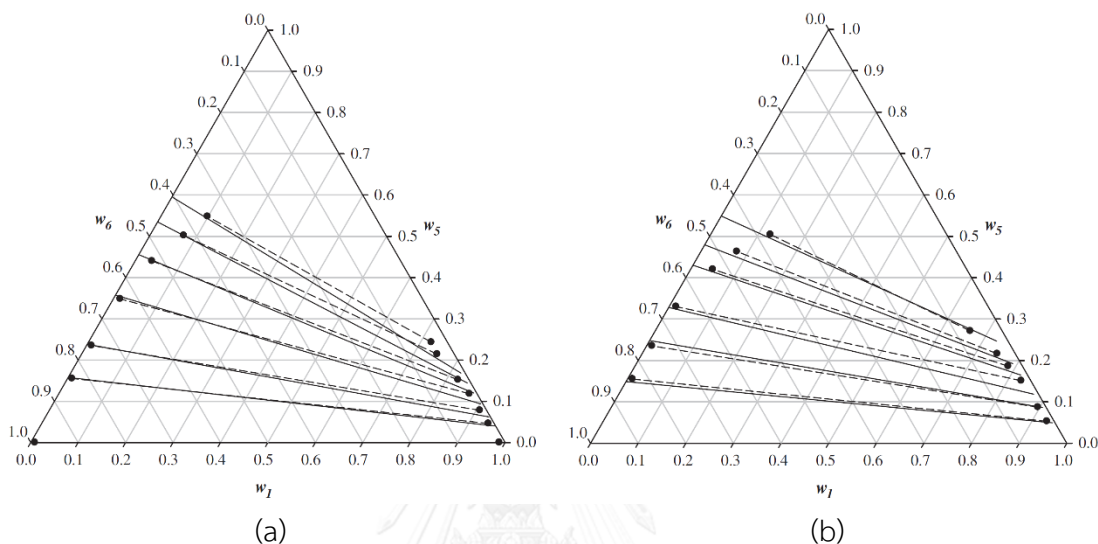
รูปที่ 1.15 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าการละลายได้ (สัดส่วนมวล) ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + เมทานอล + อะครีโลไนไตรล์ : \_\_\_ = 288.15 K, .... = 298.15 K, --- = 313.15 K [51]

A. Gok และคณะ [52] พบว่าอุณหภูมิในช่วง 298.2-318.2 เคลวิน มีผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าสมมูลการละลายได้ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + เอทานอล + ไลนาลิลอะซีเตท โดยการละลายของเอทานอลในวัฏภาคน้ำจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ส่งผลให้เอทานอลในวัฏภาคสารอินทรีย์ลดลง ดังรูปที่ 1.16



รูปที่ 1.16 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของเอทานอลระหว่างวัฏภาคน้ำและวัฏภาคสารอินทรีย์ (สัดส่วนมวล) ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + เอทานอล (2) + ไลนาลิลอะซีเตท (3) :  $\diamond$  = 298.2 K,  $\square$  = 308.2 K,  $\triangle$  = 318.15 K [52]

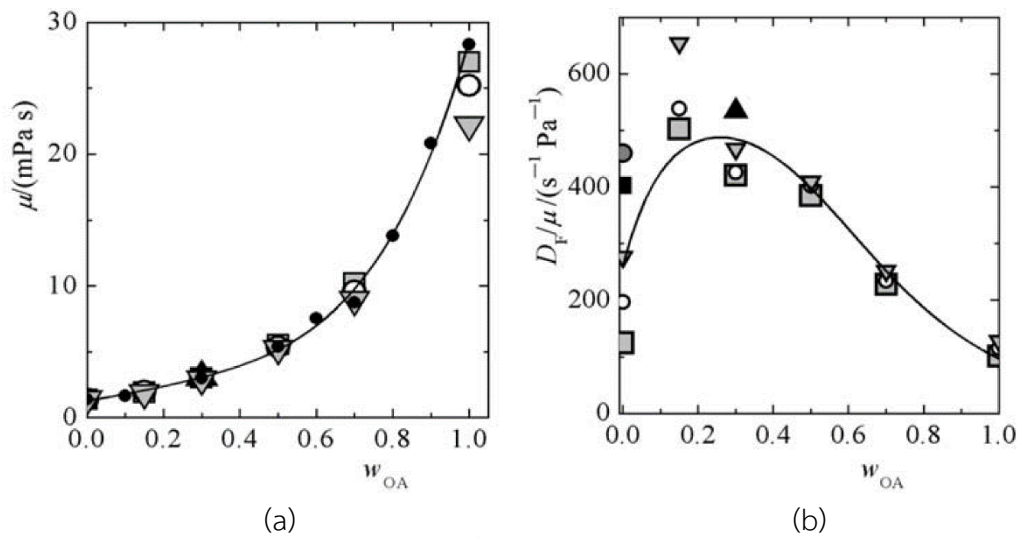
F. Romero และคณะ [53] ได้ศึกษาสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลของ เอทิลเอสเทอร์ + เอทานอล + กลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 323.15 และ 333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล พบว่าอุณหภูมิผลที่เพิ่มขึ้นมีผลให้สารในระบบละลายเข้าด้วยกันได้ดี ดังรูปที่ 1.17



รูปที่ 1.17 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการละลายได้ของสาร (สัดส่วนโมล) ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ เอทิลลิโนลิเอท (1) + เอทานอล (5) + กลีเซอรอล (6) : (a) 323.15 K, (b) 333.15 K [53]

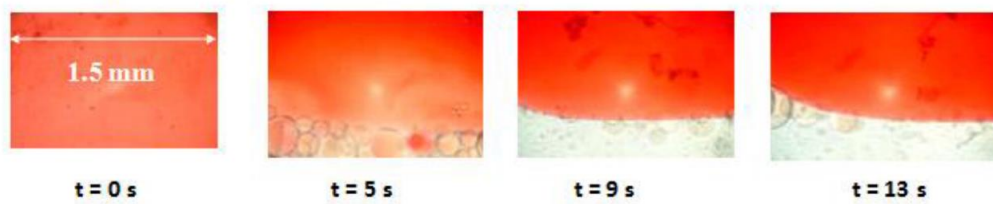
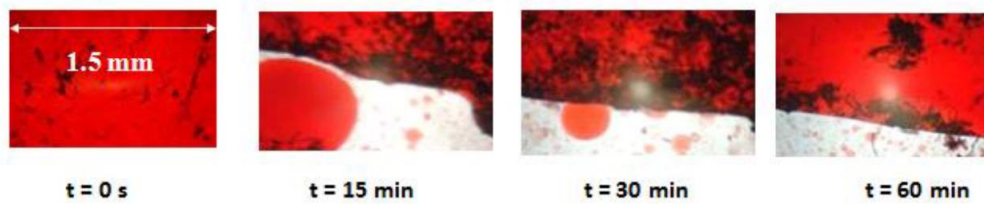
### 1.2.5 อิทธิพลของความหนืดต่อประสิทธิภาพการแยกสาร

M. Blahusiak และคณะ [35] ศึกษาความหนืดที่เหมาะสมสำหรับวัฏภาคสารอินทรีย์เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนมวลอย่างมีประสิทธิภาพในกระบวนการแยกกรดบิวทิริก (butyric, BA) ด้วยเทคนิคเยื่อแผ่นเหลว (supported liquid membrane, SLM) โดยใช้โอเลอิลแอลกอฮอล์ (oleyl alcohol, OA) เป็นสารสกัด เนื่องจากความหนืดของ OA ที่สูง (28.32 mPa.s ที่ 293 เคลวิน) ทำให้การแยกไม่ดี ดังนั้นจึงลดความหนืดของ OA โดยการเจือจางในตัวทำละลายโทเดเคนที่สัดส่วนความเข้มข้น 30 % โดยมวลของ OA พบว่าเพิ่มประสิทธิภาพการแยกได้ดีขึ้น ดังรูปที่ 1.18



รูปที่ 1.18 (a) ความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 298.15 K (b) อัตราส่วนของสัมประสิทธิ์การกระจายตัวต่อความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ที่สัดส่วนมวลต่างๆของ OA : ความเข้มข้นของกรดบิวทิริก (BA) ● = 0.00  $kmol m^{-3}$ , ◻ = 0.06  $kmol m^{-3}$ , ○ = 0.12  $kmol m^{-3}$ , ▲ = 0.20  $kmol m^{-3}$ , ▼ = 0.19  $kmol m^{-3}$ , ■ = 0.37  $kmol m^{-3}$ , ● = 0.46  $kmol m^{-3}$  [35]

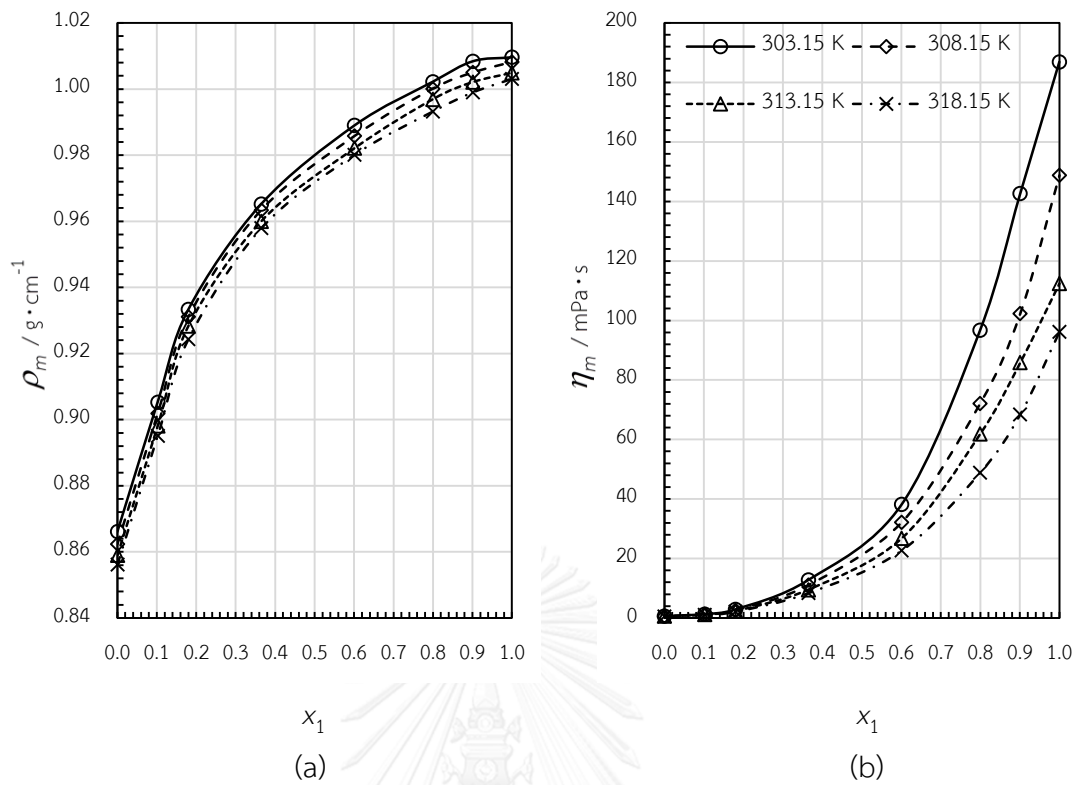
F. Califano และคณะ [54] ได้ศึกษาอิทธิพลของความหนืดต่อการแยกวัฏภาคของสารที่ไม่ละลายเข้าด้วยกันในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ อะซีโตไนไตรล์ + น้ำ + โพลูอิน และเพิ่มความหนืดของระบบของผสมด้วยสารคาร์บอกซิล-เมทิล-เซลลูโลส (carboxyl-methyl-cellulose, CMC) พบว่าเมื่อความหนืดของของผสมเพิ่มขึ้นจะต้องใช้ระยะเวลาเพิ่มขึ้นในการทำให้เกิดการแยกวัฏภาคอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากความหนืดจะทำให้การแพร่ของสารช้าลง

**Case 1: System with no CMC, magnification 67X****Case 2: System with 1.5% of CMC in water, magnification 67X**

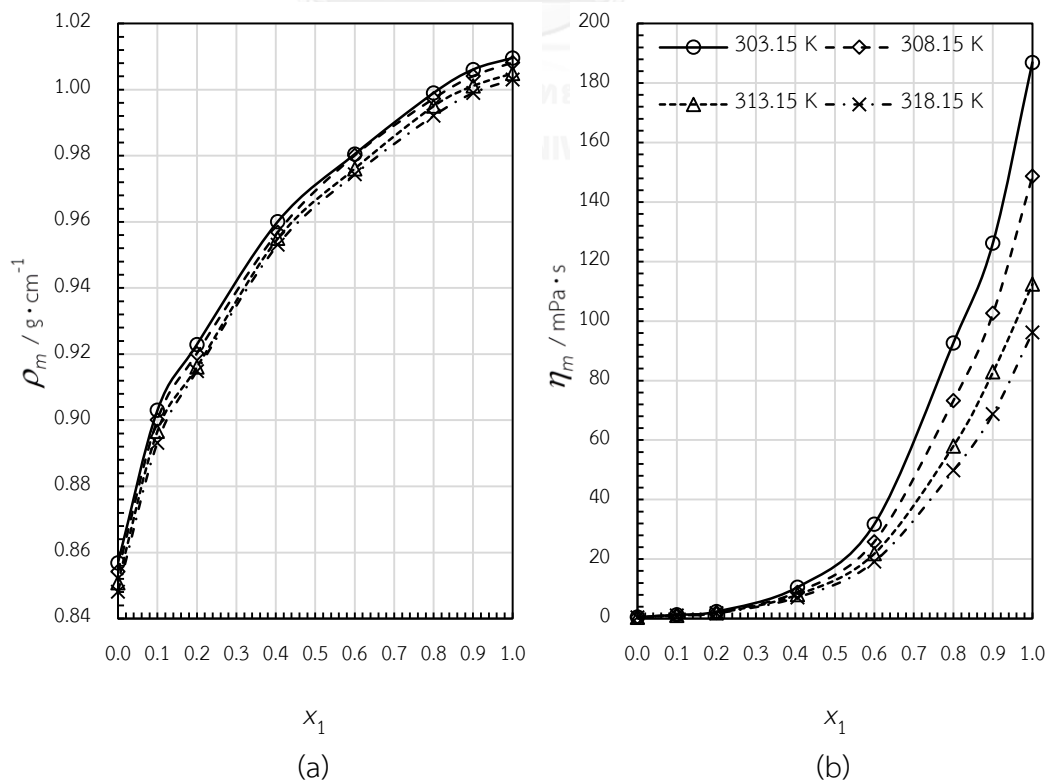
รูปที่ 1.19 เปรียบระยะเวลาการแยกตัวของวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ อะซีโตไนไตรล์ (58%) + น้ำ (38%) + โทลูอิน (4%) ที่อุณหภูมิ 308.15 K : Case 1 ไม่เติมสาร CMC, Case 2 เติมสาร CMC [54]

### 1.2.6 ข้อมูลความหนาแน่นและความหนืดของระบบ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

N. Swain และคณะ [55] ได้ศึกษาความหนาแน่นและความหนืด รวมทั้งสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการไหลสำหรับระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เบนซีน ออร์โทไซลีน และโทลูอิน)

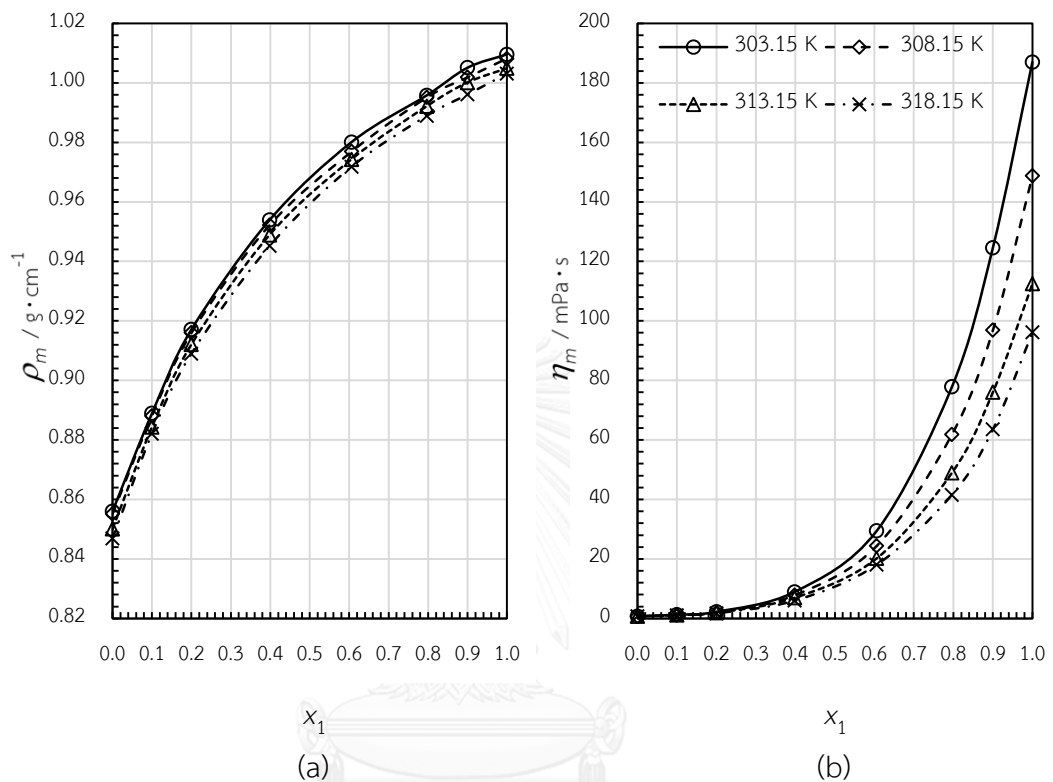


รูปที่ 1.20 (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + เบนซีน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA



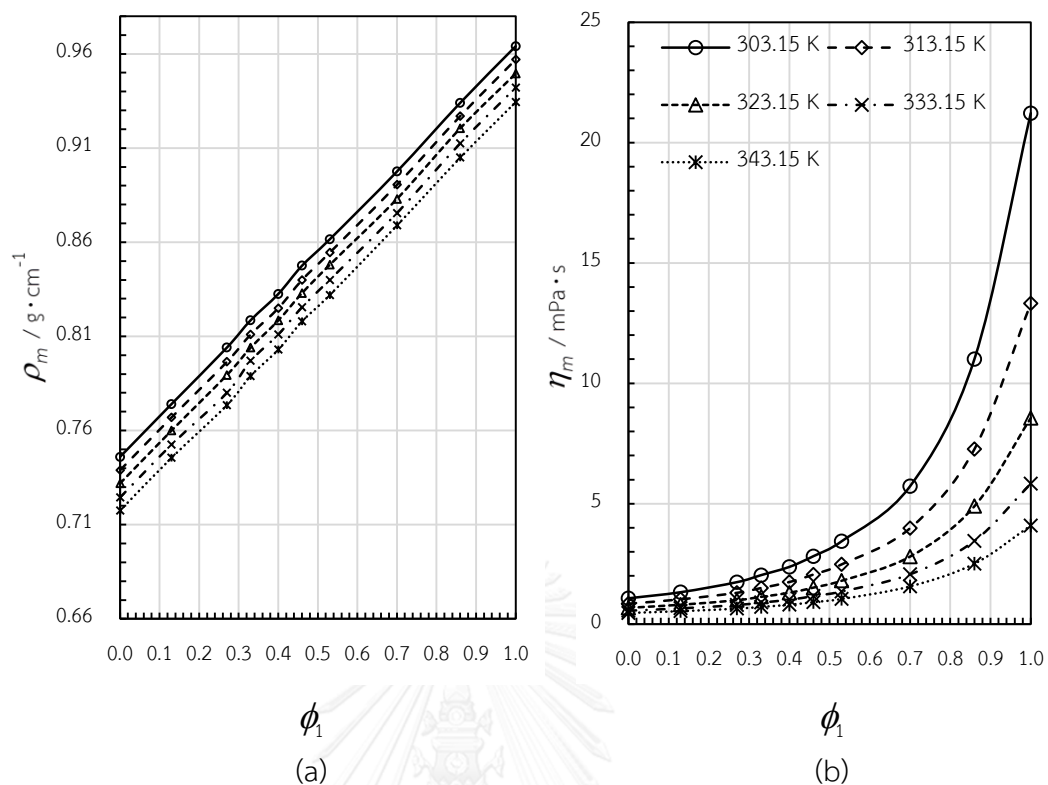


รูปที่ 1.21 (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + โทลูอิน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55];  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA



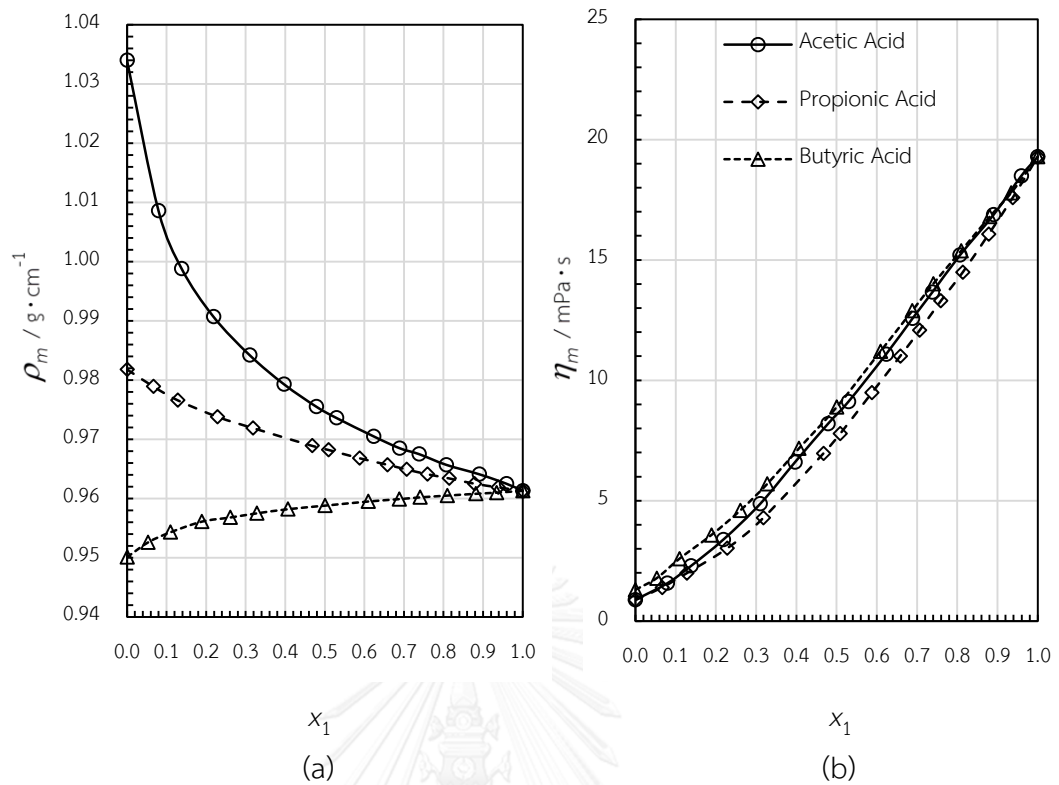
รูปที่ 1.22 (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ออร์โธไซลีน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55];  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA

L. R. Koekemoer [56] ได้ศึกษาความหนาแน่นและความหนืดของระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + เคโรซีน ในช่วงอุณหภูมิ 303.15 ถึง 343.15 เคลวิน พบว่า ความหนาแน่นของสารผสมมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับสัดส่วนปริมาตร (volume fraction) ของ D2EHPA ที่อุณหภูมิต่างๆ นอกจากนี้ความหนืดของสารบริสุทธิ์และสารผสมยังสามารถทำนายได้อย่างแม่นยำด้วยสมการ Riedel และสมการ Kendal & Monroe

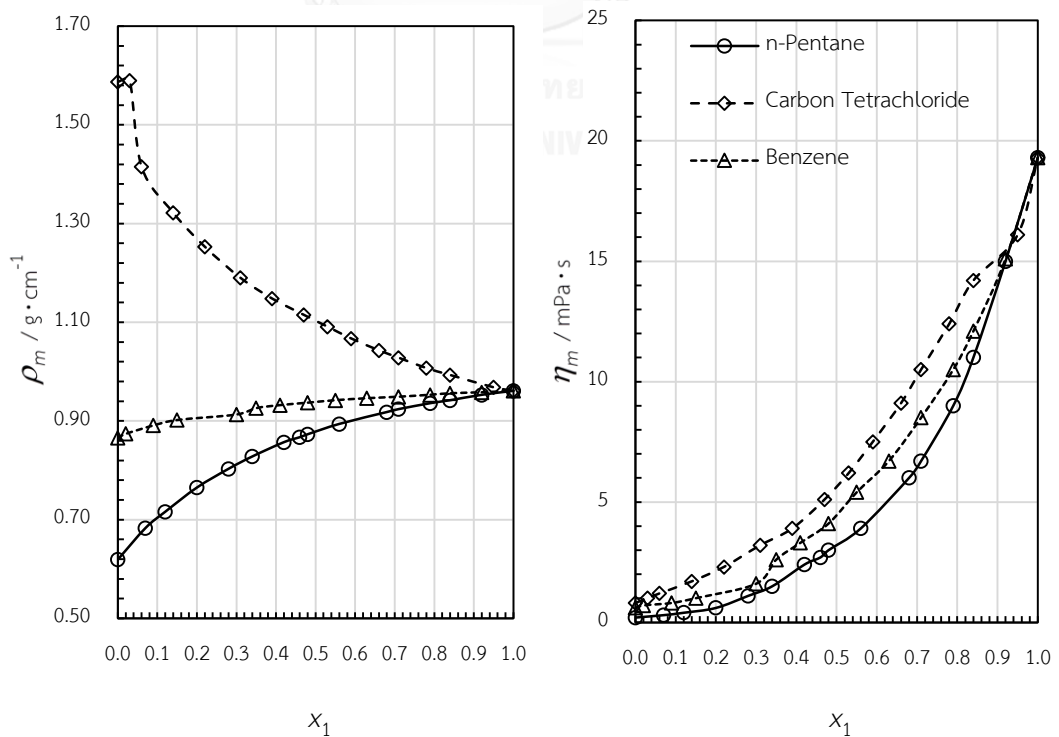


รูปที่ 1.23 (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + เคโรซีน (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-343.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55];  $\phi_1$  = สัดส่วนปริมาตรของ D2EHPA

B. Dalai และคณะ [57] ได้ศึกษาระบบของ D2EHPA + ตัวทำละลายกรดอินทรีย์ (กรดอะซิติก กรดโพรพิโอนิก และกรดบิวทานอิก)



รูปที่ 1.24 (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + กรดอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [55] ;  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA [57]



(a)

(b)

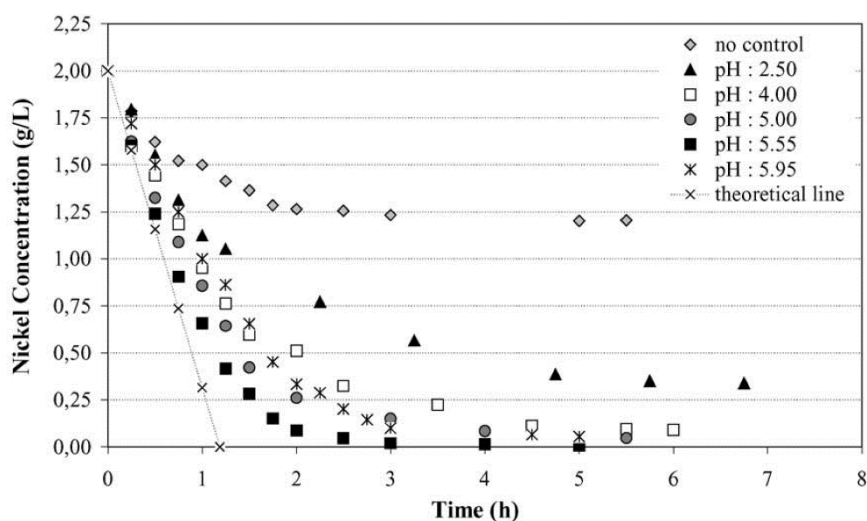
**รูปที่ 1.25** (a) ความหนาแน่นและ (b) ความหนืดไดนามิกของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายไม่มีขี้ (2) ที่อุณหภูมิ 313.16 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล ;  $x_1$  = สัดส่วนโมลของ D2EHPA [58]

จะเห็นได้ว่ายังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาความหนาแน่นและความหนืดของสารละลายในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ ที่ใช้ตัวทำละลายเป็นนอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล ที่ครอบคลุมอุณหภูมิในช่วง 303.15-333.15 เคลวิน

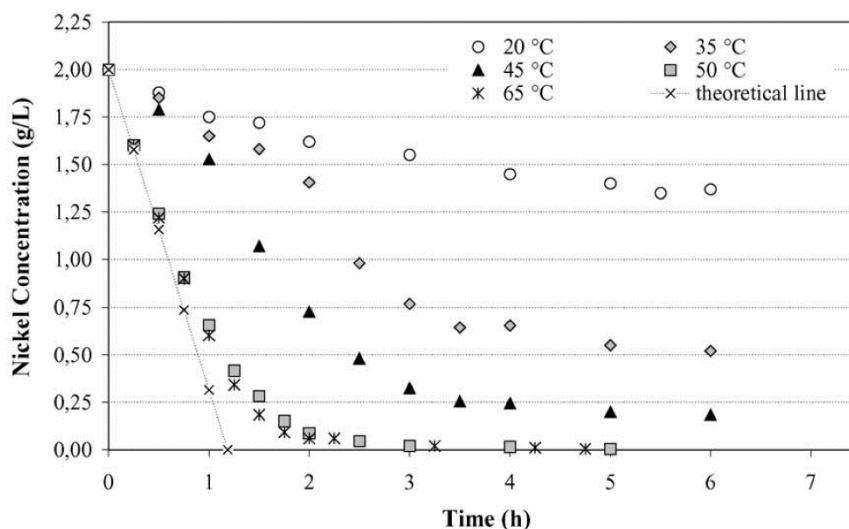
### 1.2.7 การนำกลับนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายชุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

W. Blatt และคณะ [59] ได้ศึกษาวิธีการนำกลับนิกเกิล (II) ไอออน โดยใช้กระบวนการแยกทางไฟฟ้า พบว่า ที่ความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายเริ่มต้น 5.5 กรัม/ลิตร สามารถนำกลับนิกเกิล (II) ไอออน ได้ 60% จนเหลือความเข้มข้นสุดท้าย 200 ppm

G. Orhan และคณะ [60] ได้ใช้กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าในการนำกลับนิกเกิล(II) ไอออน จากน้ำล้าง (rinse water) ในกระบวนการชุบเคลือบผิว นิกเกิล ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล 2 กรัม/ลิตร, pH ของสารละลาย  $5.5 \pm 0.5$  โดยสามารถนำกลับนิกเกิล(II) ไอออน ได้ถึง 90% โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ pH = 5.45-5.55, ความหนาแน่นของกระแส =  $325 \text{ A/m}^2$  และอุณหภูมิ 348 เคลวิน (65 องศาเซลเซียส)



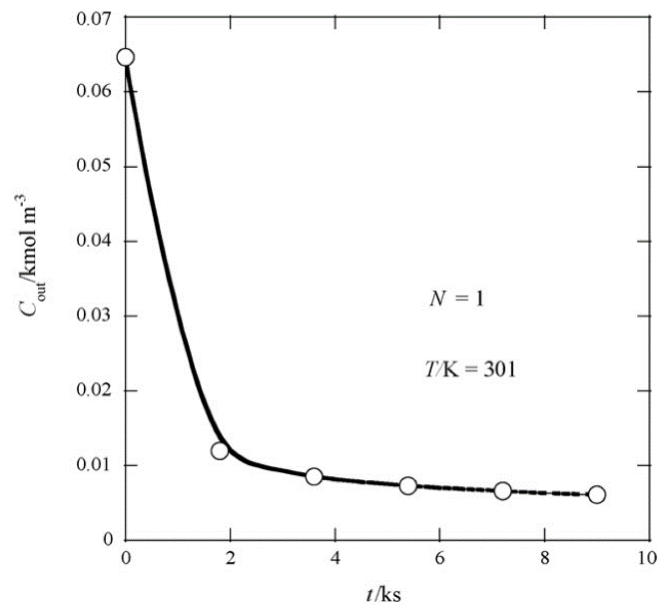
**รูปที่ 1.26** อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่อการนำกลับนิกเกิล (2 g/L  $\text{Ni}^{2+}$ , 1 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 5 mm cathode granule diameter,  $325 \text{ A/m}^2$ ) [60]



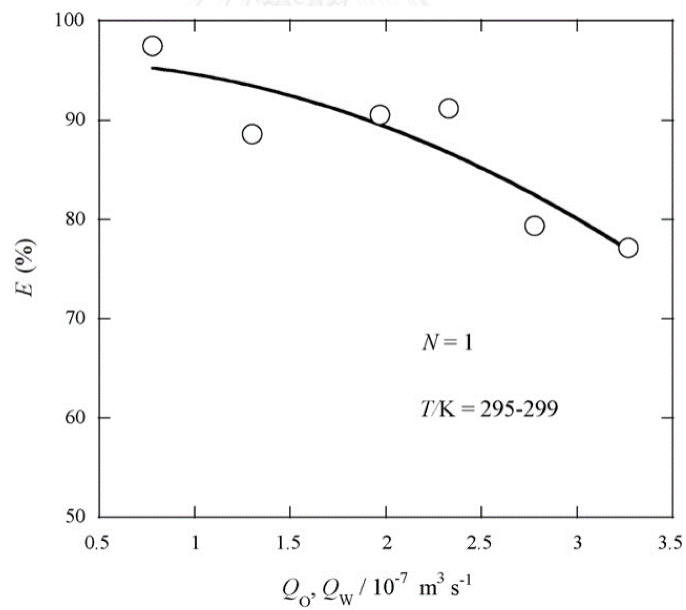
รูปที่ 1.27 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการนำกลับนิกเกิล ( $2 \text{ g/L Ni}^{2+}$ ,  $1 \text{ g/L H}_3\text{BO}_3$ ,  $\phi$  5 mm, pH = 5.45-5.55,  $325 \text{ A/m}^2$ ) [60]

S. Ripperger [61] ได้ใช้ระบบการกรองแบบละเอียดร่วมกับกระแสไฟฟ้าในการแยกสารละลายที่มีนิกเกิล(II) ไอออน ปนอยู่ 400 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งมีประสิทธิภาพในการแยกจนเหลือความเข้มข้นน้อยกว่า 0.1 ppm

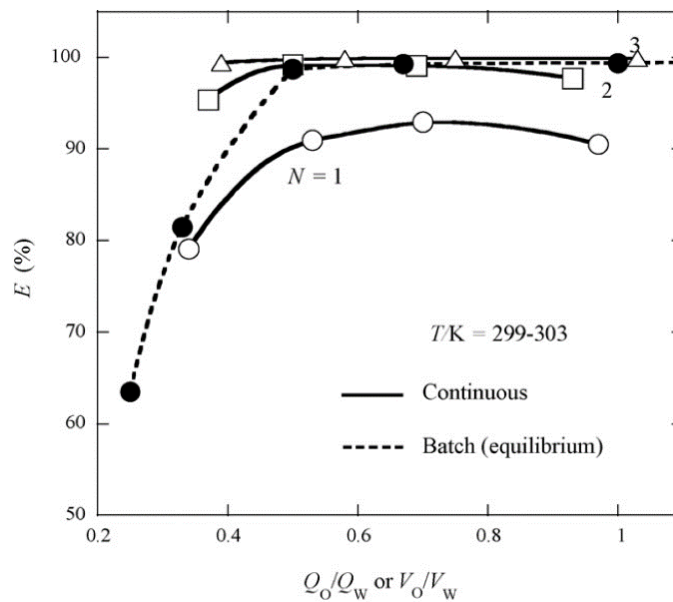
M. Tanaka และคณะ [62] ได้ศึกษาการนำกลับนิกเกิลจากบ่อชุบเคลือบผิวนิกเกิลที่หมดอายุด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายผ่าน mixer-settler extractor สารสกัดและตัวเร่งที่ใช้คือ LIX814I (20 %ปริมาตร) และ PC88A (2%ปริมาตร) ตามลำดับ ตัวทำละลายที่ใช้คือเคโรซีน (Shellsol D70) ความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล 20.50 กรัม/ลิตร อุณหภูมิของระบบ  $298 \pm 0.1$  เคลวิน pH ของสารละลาย 6.8 พบว่า สามารถนำกลับนิกเกิล(II) ไอออนได้ถึง 99.9% โดยดำเนินการแบบ countercurrent three-stage extraction โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัดได้แก่ อัตราการไหลของสายป้อน (วัฏภาคน้ำ) และสายสารสกัด (วัฏภาคสารอินทรีย์) สัดส่วนปริมาตรของวัฏภาคน้ำและวัฏภาคสารอินทรีย์ ระยะเวลาการสกัด รวมทั้งจำนวนรอบของการสกัด ( $N$ )



รูปที่ 1.28 อิทธิพลของระยะเวลาการสกัดต่อความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออนในวัฏภาคน้ำขาออก ( $C_{out}$ ) ( $Q_w = Q_o = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) [62]

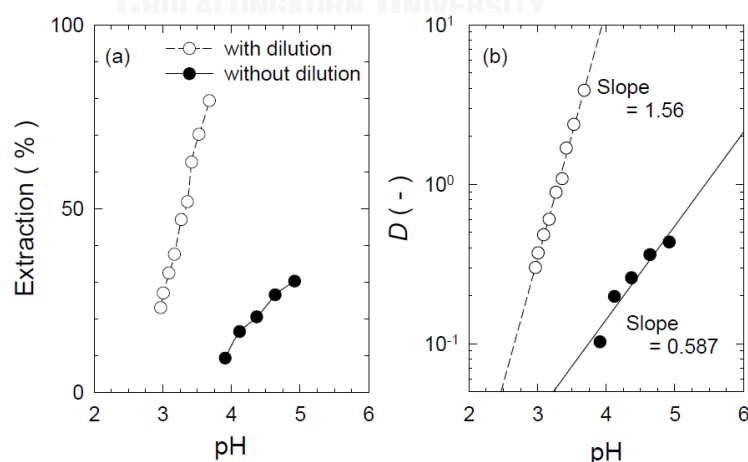


รูปที่ 1.29 อิทธิพลของอัตราการไหลที่มีต่อประสิทธิภาพการสกัด ( $Q_w = Q_o$ ) (O = วัฏภาคสารอินทรีย์, W = วัฏภาคน้ำ) [62]

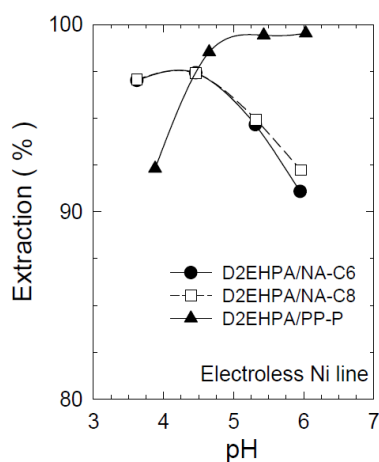


รูปที่ 1.30 อิทธิพลของสัดส่วนปริมาตรของวัฏภาคสารอินทรีย์ต่อวัฏภาคน้ำและจำนวนรอบของการสกัดที่มีต่อประสิทธิภาพการสกัด ( $Q_w = Q_o = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) [62]

T. Okubo และคณะ [63] ได้ศึกษาการนำกลับนิกเกิลจากสารละลายซุบจริงโดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย สารสกัดที่ใช้คือ D2EHPA (0.5 โมล/ลิตร) ที่เสริมฤทธิ์ด้วยเอสเทอร์ของกรดนิโคตินิก (nicotinic acid ester) ละลายในตัวทำละลายเคโรซีน ความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล(II) ไอออนในวัฏภาคน้ำ 4.08 กรัม/ลิตร pH 5.0 อุณหภูมิของระบบ 298 เคลวิน พบว่า สามารถนำกลับนิกเกิลได้ถึง 95%



รูปที่ 1.31 อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่สภาวะสมดุลต่อประสิทธิภาพการสกัดและการกระจายตัวของนิกเกิล ( $[D2EHPA] = 0.5$  โมล/ลิตร) เปรียบเทียบระหว่างการเจือจางและไม่เจือจางสายป้อย [63]



**รูปที่ 1.32** อิทธิพลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่สภาวะสมดุลต่อประสิทธิภาพการสกัดและการกระจายตัวของนิกเกิล ([D2EHPA] = 0.5 โมล/ลิตร) เปรียบเทียบระหว่างสารเสริมฤทธิ์ [63]

### 1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.3.1 เพื่อสร้างแผนภูมิวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของน้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

1.3.2 เพื่อศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการทำนายสมดุลวัฏภาค และคำนวณพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ พลังงานกิบส์ เอนทัลปี และเอนโทรปี ซึ่งให้ข้อมูลและอธิบายลักษณะของการละลายของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบได้

1.3.3 เพื่อศึกษาค่าความหนาแน่นและความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ตลอดช่วงความเข้มข้น ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

1.3.4 เพื่อศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการทำนายความหนาแน่นและความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล)

1.3.5 เพื่อศึกษาอิทธิพลของควมมีขั้วของตัวทำละลายอินทรีย์ อุณหภูมิ และสัดส่วนปริมาตรของสายป้อนต่อสายตัวทำละลาย ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกนิกเกิล(II) ไอออน ในน้ำล้างชิ้นงานจากกระบวนการชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย



## 1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีต่อสมมูลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ โดยเลือกตัวทำละลาย 4 ชนิด ที่มีค่าความเป็นขั้วแตกต่างกัน เรียงลำดับจากน้อยไปมาก ได้แก่ เคโรซีน, นอร์มัลเฮกเซน, คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล

1.4.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมมูลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮกเซน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15  $\pm$  0.05 เคลวิน เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิที่นิยมใช้ในการแยกไอออนโลหะด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การแยกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวง เป็นต้น นอกจากนี้การแยกสารที่อุณหภูมิไม่เกินจุดเดือดของตัวทำละลายจะช่วยป้องกันการระเหยหรือการสูญเสียตัวทำละลายจากระบบ อีกทั้งการนำผลการทดลองไปศึกษาต่อในระบบการแยกด้วยเยื่อแผ่นเหลวที่พุงด้วยเส้นใยกลวงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิของระบบให้ไม่เกิน 333.15 เคลวิน ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดที่เส้นใยกลวง (hollow fiber) ยังสามารถทนการได้ไม่เกิดการเสียหาย

1.4.3 ศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์รวมทั้งค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ค่าพลังงานกิบส์ เอนทัลปี และเอนโทรปีของการละลาย สำหรับอธิบายสมมูลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

1.4.4 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น และความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ ในช่วงความเข้มข้น 0-100 %โดยมวลของ D2EHPA จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ความเข้ากันได้หรือแรงดึงดูดและแรงผลักในระดับโมเลกุลระหว่างสารสกัด D2EHPA กับตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยพิจารณาจากค่าปริมาตรส่วนเกิน และความหนืดเบี่ยงเบน

1.4.5 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย เมื่อใช้ D2EHPA เป็นสารสกัด ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยเปรียบเทียบอัตราการสกัดที่เวลาต่างๆในตัวทำละลายต่างชนิดกัน จากนั้นศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสกัดที่ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน และสัดส่วนปริมาตรของวัฏภาคน้ำต่อวัฏภาคสารอินทรีย์

## 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวกับสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแยกไอออนโลหะที่ใช้ D2EHPA เป็นสารสกัดหลัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสกัดโลหะ निकเกิดจากสารละลายขุบเคลือบผิว निकเกิดแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการทำนายผลการทดลอง (ค่าการละลายได้ของสาร) และการคำนวณและการแปรผลค่าพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์

1.5.2 เลือกตัวทำละลายอินทรีย์ 4 ชนิดที่มีสภาพขั้วหรือค่าคงตัวไดอิเล็กตริกแตกต่างกัน และอุณหภูมิของระบบที่ศึกษา

1.5.3 ศึกษาวิธีการทดลอง เตรียมสารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทดลอง

1.5.4 ทดลองหาสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ ด้วยเทคนิคการไทเทรตหาจุดขุ่น (cloud point titration)

1.5.5 ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อสมดุลวัฏภาคระบบของเหลวสามองค์ประกอบ ได้แก่

1) ความมีขั้วของตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล)

2) อุณหภูมิของระบบ (303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน)

1.5.6 ทดลองหาความหนาแน่นและความหนืดไดนามิกส์ของวัฏภาคสารอินทรีย์ในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ ในช่วงความเข้มข้น 0-100 %โดยมวลของ D2EHPA

1.5.7 ศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ และค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ รวมทั้งความหนาแน่นและความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ

1.5.8 ทดลองสกัด निकเกิด(II) ไอออน จากสารละลายในบ่อน้ำล้างชิ้นงานที่ใช้ในกระบวนการขุบเคลือบผิว निकเกิดแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้สารสกัด D2EHPA ศึกษาประสิทธิภาพการสกัดในช่วงระยะเวลาการสกัดที่เวลา 5-90 นาที เปรียบเทียบผลที่ได้ในตัวทำละลายอินทรีย์แต่ละชนิด จากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ที่ระยะเวลาการสกัด 90 นาที

1.5.9 เลือกตัวทำละลายอินทรีย์และอุณหภูมิจากการทดลองข้อ 1.5.8 ที่ให้ประสิทธิภาพการสกัดดีที่สุดมาศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนปริมาตรของวัฏภาคน้ำต่อวัฏภาคสารอินทรีย์ (A : O)

1.5.10 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

## 1.6 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1.6.1 ข้อมูลด้านอุณหพลศาสตร์เคมีและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

1.6.2 ข้อมูลสมบัติทางเคมีกายภาพด้านความหนาแน่นและความหนืดของวัฏภาคสารอินทรีย์ซึ่งมีสารสกัดละลายอยู่ในสัดส่วนต่างๆ (D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

1.6.3 ข้อมูลในระดับโมเลกุลเกี่ยวกับแรงอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายและสารสกัดเพื่อเป็นข้อมูลในการทดลองตัดสินใจเลือกตัวทำละลายและสารสกัดที่เข้ากันได้ดี ช่วยลดระยะเวลา รวมทั้งค่าใช้จ่ายในการทดลองสกัดสารจริงเพื่อเลือกตัวทำละลายและความเข้มข้นที่เหมาะสมได้

1.6.4 ข้อมูลด้านอุณหพลศาสตร์เคมีที่เป็นประโยชน์ในการเลือกตัวทำละลายอินทรีย์และความเข้มข้นของสารสกัดที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสำหรับกระบวนการแยกไอออนโลหะ ออกแบบและควบคุมปฏิบัติการหน่วยที่ใช้ในการแยกไอออนโลหะด้วยสารสกัด D2EHPA

1.6.5 ข้อมูลสภาวะการแยกสารที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้ออกแบบหน่วยปฏิบัติการสำหรับนำกลับนิกเกิล(II) ไอออนจากบ่อน้ำล้างชิ้นงานเพื่อแก้ปัญหาด้านต้นทุนการผลิตและด้านสิ่งแวดล้อมในการบำบัดน้ำทิ้ง

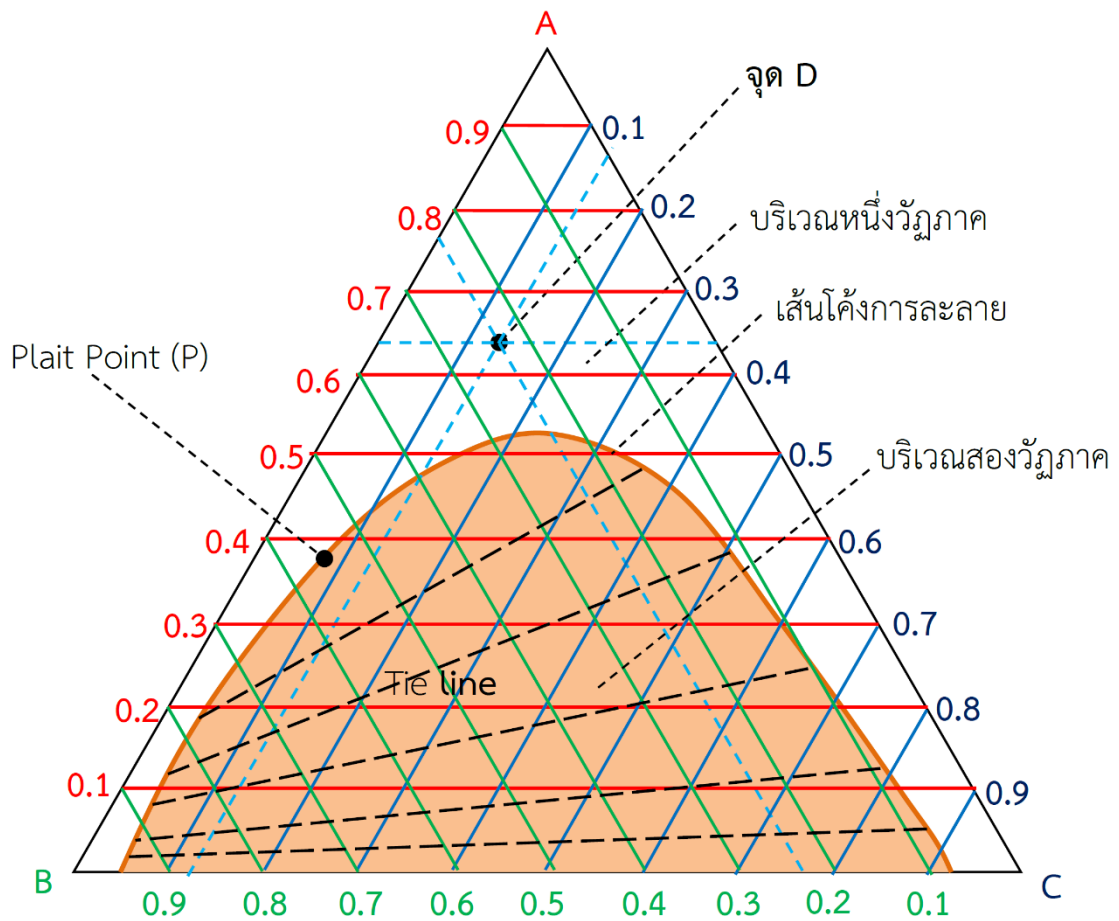
## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 สมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ

วัฏภาค (phase) หมายถึง ส่วนหนึ่งของระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอดและแยกออกจากวัฏภาคอื่นๆของระบบโดยขอบเขตระหว่างกันที่เรียกว่า พื้นผิวระหว่างวัฏภาค (interface) ดังนั้น วัฏภาคจึงอาจหมายถึง ก๊าซ ของเหลว สารละลาย หรือของแข็งที่เป็นเนื้อเดียวกัน ตัวอย่างกระบวนการอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับระบบสามองค์ประกอบ (ternary system) เช่น กระบวนการสกัด (extraction), กระบวนการล้าง (leaching), กระบวนการตกผลึก (crystallization) และ กระบวนการกลั่น (distillation) เป็นต้น โดยระบบสามองค์ประกอบนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลัก ได้แก่ 1) ระบบที่มีของแข็งเป็นตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิด และ 2) ระบบที่มีของเหลวเป็นทั้งตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

ระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ (ternary liquid-liquid system) เป็นระบบที่พบมากในกระบวนการอุตสาหกรรมเคมีซึ่งเป็นการนำตัวทำละลายชนิดหนึ่งมาสกัดตัวถูกละลายที่ละลายในตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง โดยตัวทำละลายทั้งสองชนิดนี้จะต้องไม่ละลายในกันและกันหรือละลายได้น้อยมาก ส่วนกระบวนการสกัดเรียกว่า การสกัดของเหลวด้วยของเหลว (liquid-liquid extraction) หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) ซึ่งในทางอุตสาหกรรมเคมีนั้นการออกแบบอุปกรณ์สำหรับกระบวนการสกัด (extraction) หรือการนำกลับ (stripping) จะต้องอาศัยข้อมูลสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบในการคำนวณ เช่น อัตราการไหลของสายป้อน สายตัวทำละลาย และจำนวนชั้นของหอแยก เป็นต้น [รูปที่ 2.1](#) แสดงรูปแบบทั่วไปของแผนภูมิวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของสาร  $A + B + C$



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างแผนภูมิสมดุสามองค์ประกอบในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ [64]

จากรูปที่ 2.1 จุดยอด A B และ C แสดงถึงสาร A B และ C บริสุทธิ์ เช่น A เป็นสารสกัด D2EHPA, B เป็น ตัวทำละลายอินทรีย์ และ C เป็นน้ำ ในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ ของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น แต่ละด้านของสามเหลี่ยมด้านเท่าแสดงถึง องค์ประกอบเป็นสัดส่วนมวลหรือสัดส่วนโมลของสารที่ปลายข้างใดข้างหนึ่ง เช่น ด้าน BC แสดง สัดส่วนองค์ประกอบของสาร C ถ้าอ่านจากมุม B ไป C หรือเป็นสัดส่วนองค์ประกอบของสาร B ถ้า อ่านจากมุม C ไป B และทุกๆจุดภายในสามเหลี่ยม หมายถึงระบบที่ประกอบด้วยสารทั้งสาม องค์ประกอบ โดยที่ผลรวมของแต่ละองค์ประกอบต้องเท่ากับ 1 ( $x_A + x_B + x_C = 1$ ) ยกตัวอย่าง เช่น วิธีการหาองค์ประกอบของสารที่จุด D ทำได้ดังนี้

- 1) หาปริมาณของสาร A โดยการลากเส้นขนานกับแกน BC อ่านค่าบนด้าน AB  
จะได้องค์ประกอบของ A = 0.65 (65%)

2) หาปริมาณของสาร B โดยการลากเส้นขนานกับแกน AC อ่านค่าบนด้าน BC

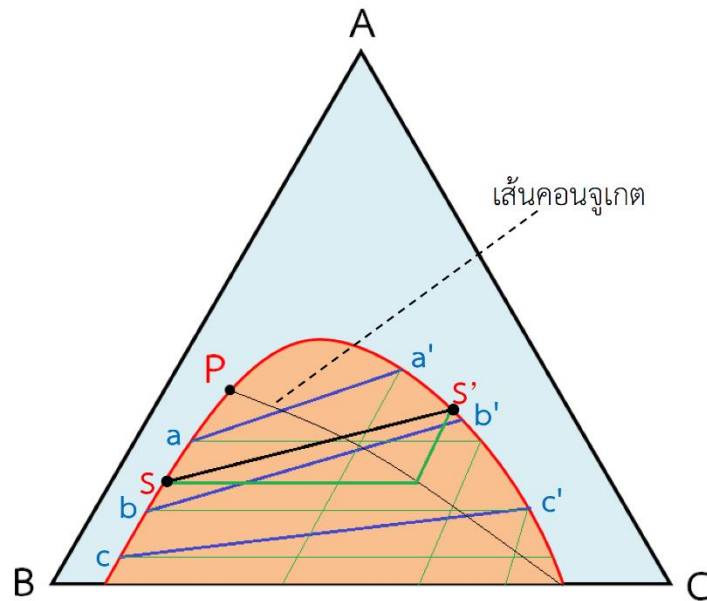
จะได้องค์ประกอบของสาร B = 0.23 (23%)

3) หาปริมาณของสาร C โดยการลากเส้นขนานกับแกน AB อ่านค่าบนด้าน CA

จะได้องค์ประกอบของสาร C = 0.12 (12%)

ถ้าเป็นจุดอยู่บนด้านใดด้านหนึ่งของสามเหลี่ยมจะ หมายถึงระบบที่ประกอบด้วยสารเพียง 2 ชนิดเท่านั้นซึ่งเป็นระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ (binary liquid-liquid system) จากรูปจะเห็นว่าระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของสาร A + B รวมทั้ง B + C ละลายในกันและกันได้หมด จึงไม่ปรากฏเส้นโค้งการละลาย (solubility curve) ในขณะที่ระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของสาร B + C ละลายในกันและกันได้เพียงบางส่วน จึงปรากฏเส้นโค้งการละลายซึ่งเป็นเส้นแบ่งบริเวณหรือขอบเขตระหว่างวัฏภาคสารผสมที่เป็นหนึ่งวัฏภาคและสองวัฏภาค โดยพื้นที่ใต้เส้นโค้งคือบริเวณที่สารผสมแยกเป็นสองวัฏภาค ภายใต้อุณหภูมิการละลายจะปรากฏเส้นเชื่อมวัฏภาค (tie line) ซึ่งแสดงสัดส่วนองค์ประกอบของสารทั้งสามชนิดที่ละลายได้ในแต่ละวัฏภาคเมื่อระบบอยู่ในสภาวะสมดุลและเกิดการแยกออกเป็นสองวัฏภาค

การสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาคขึ้นอยู่กับตำแหน่งของจุด P (plait point) ซึ่งเป็นจุดบนเส้นโค้งการละลายที่สารทั้งหมดในระบบละลายเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียว โดยจุด P ไม่จำเป็นต้องอยู่บนจุดยอดของเส้นโค้งการละลาย และเส้นเชื่อมวัฏภาคไม่จำเป็นต้องขนานกัน การกำหนดเส้นเชื่อมวัฏภาคและจุด P ต้องมาจากการทดลองของแต่ละระบบเท่านั้น เพื่อความสะดวกในการสร้างกราฟและการอ่านค่าสามารถสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาคจากตำแหน่งที่สนใจในวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่งโดยอาศัยเส้นคอนจูเกตโดยไม่จำเป็นต้องสร้างเส้นเชื่อมวัฏภาคจากการทดลองทั้งหมด ยกตัวอย่าง **ดังรูปที่ 2.2** กำหนดเส้นเชื่อมวัฏภาค 3 เส้นที่ได้จากการทดลอง คือ a-a' , b-b' และ c-c' การหาเส้นเชื่อมวัฏภาคที่จุด S ทำได้โดยลากเส้นผ่านมุมยอดของสามเหลี่ยมที่มีเส้นเชื่อมวัฏภาคเป็นด้านตรงข้ามมุมยอด แล้วสร้างมุมยอด  $120^\circ$  โดยลากเส้นขนานกับด้าน AB และ BC จากนั้นลากเส้นโค้งจากจุด P ให้ผ่านจุดตัดของเส้นตรงทุกจุด จะได้เส้นคอนจูเกต **ดังรูปที่ 2.2** ลากเส้นตรงจากจุด S ขนานแกน BC ไปตัดเส้นคอนจูเกต จากนั้นลากจากจุดตัดขนานแกน AB จนถึงเส้นโค้งการละลายจะได้จุด S' ลากเส้นตรงเชื่อม S-S' จะได้เส้นเชื่อมวัฏภาคที่ต้องการ ในทำนองเดียวกันสามารถหาเส้นเชื่อมวัฏภาค ณ ตำแหน่งต่างๆบนเส้นโค้งการละลายโดยอาศัยเส้นคอนจูเกต

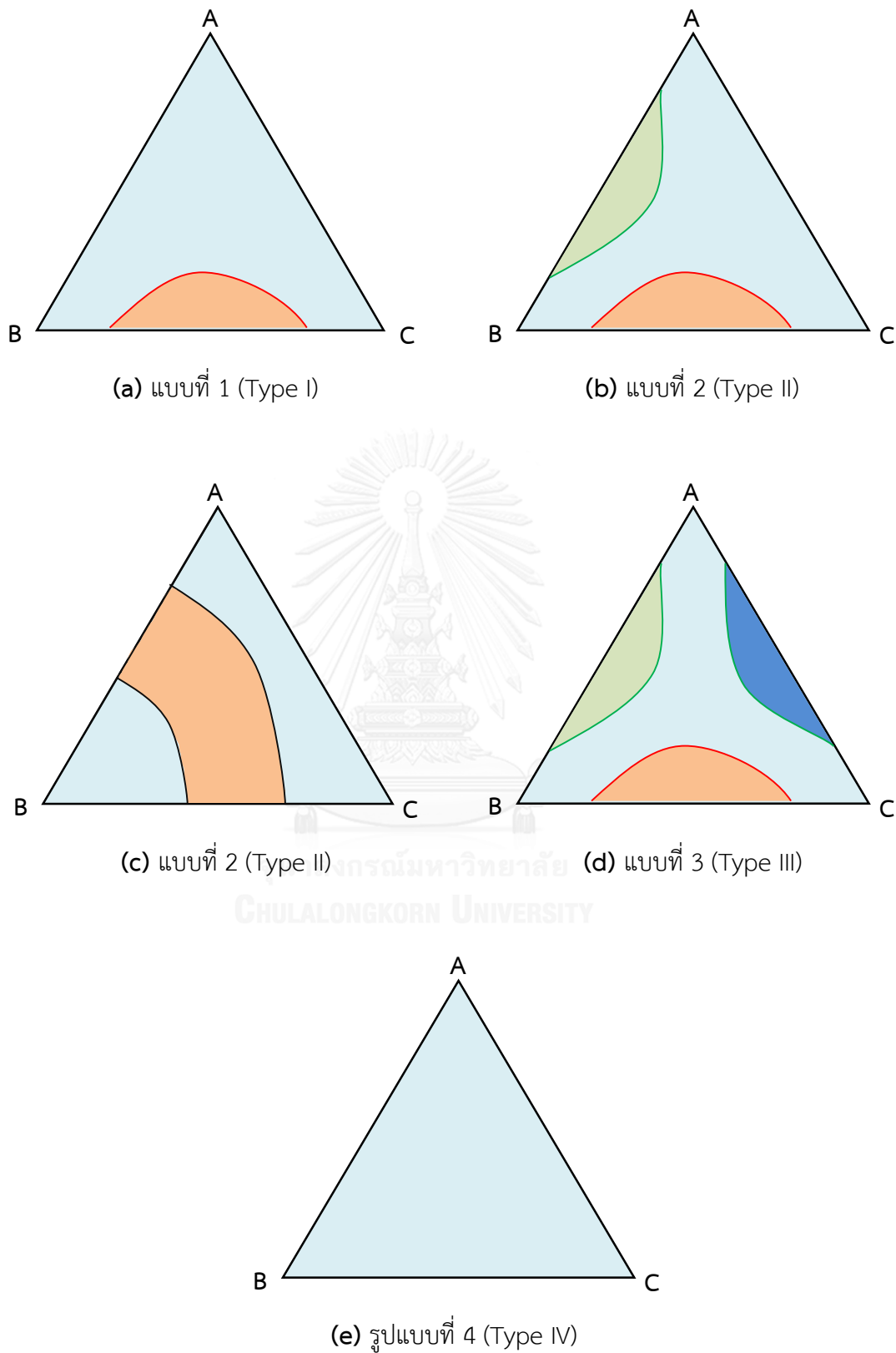


รูปที่ 2.2 การหาเส้นเชื่อมวงรีภาคโดยอาศัยเส้นคอนจูเกต [64]

ระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ  $A + B + C$  มีรูปแบบของสมดุลวัฏภาคที่เป็นไปได้ทั้งหมด 4 รูปแบบขึ้นกับสมบัติการละลายได้ในกันและกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.3

ตารางที่ 2.1 ประเภทของสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลวสามองค์ประกอบ [64]

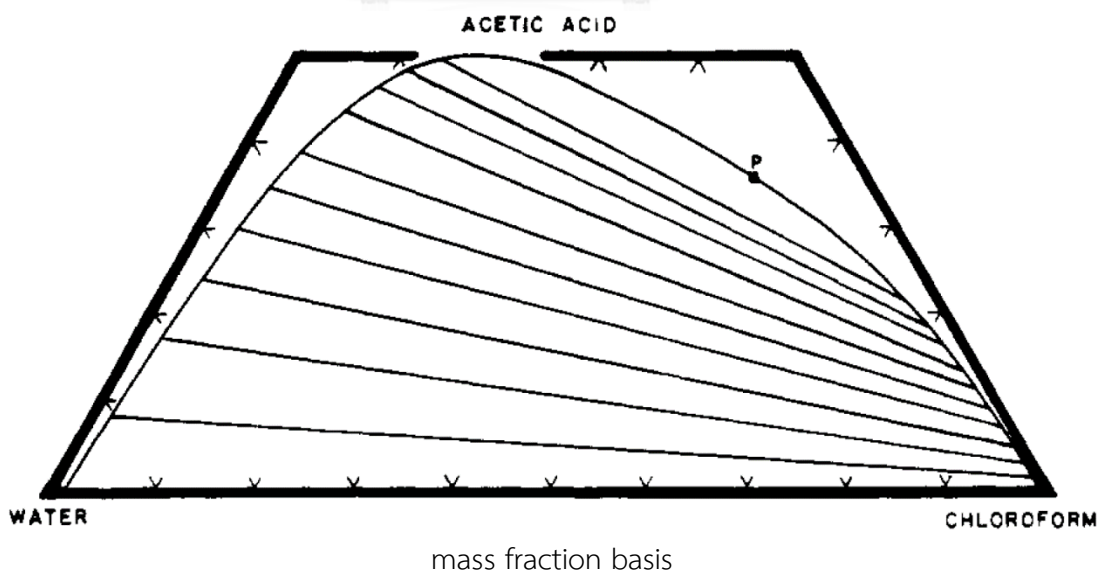
ประเภทสมดุล	การละลายได้ในกันและกัน		
	$A + B$	$A + C$	$B + C$
แบบที่ 1	ละลายได้หมด	ละลายได้หมด	ละลายได้บางส่วน
แบบที่ 2	ละลายได้บางส่วน	ละลายได้หมด	ละลายได้บางส่วน
แบบที่ 3	ละลายได้บางส่วน	ละลายได้บางส่วน	ละลายได้บางส่วน
แบบที่ 4	ละลายได้หมด	ละลายได้หมด	ละลายได้หมด



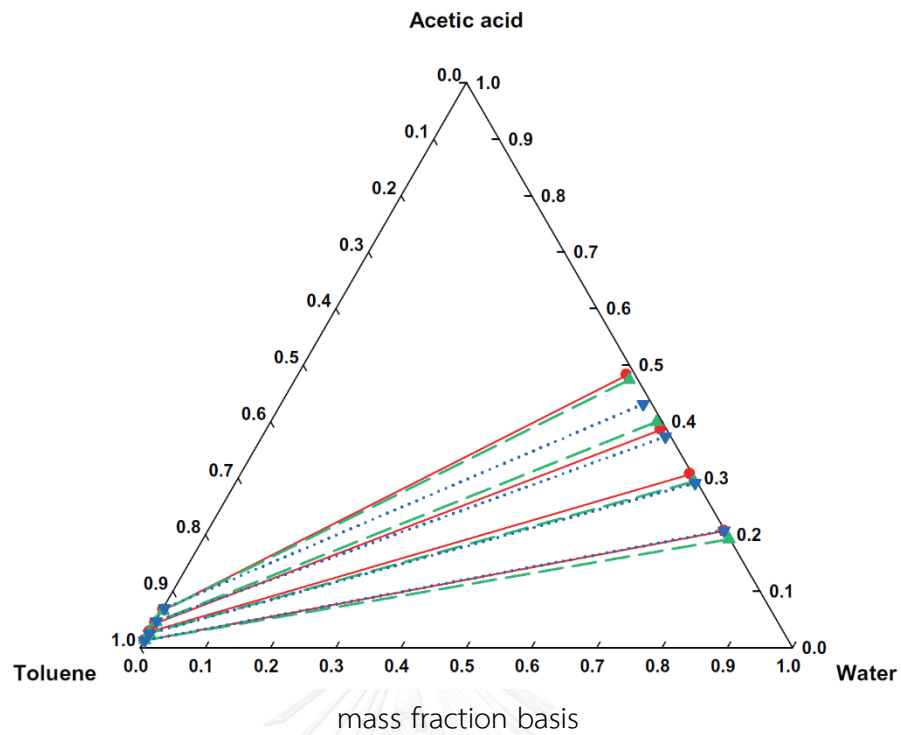
รูปที่ 2.3 (a) - (e) รูปแบบแผนภูมิสมดุลสามองค์ประกอบในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ [64]



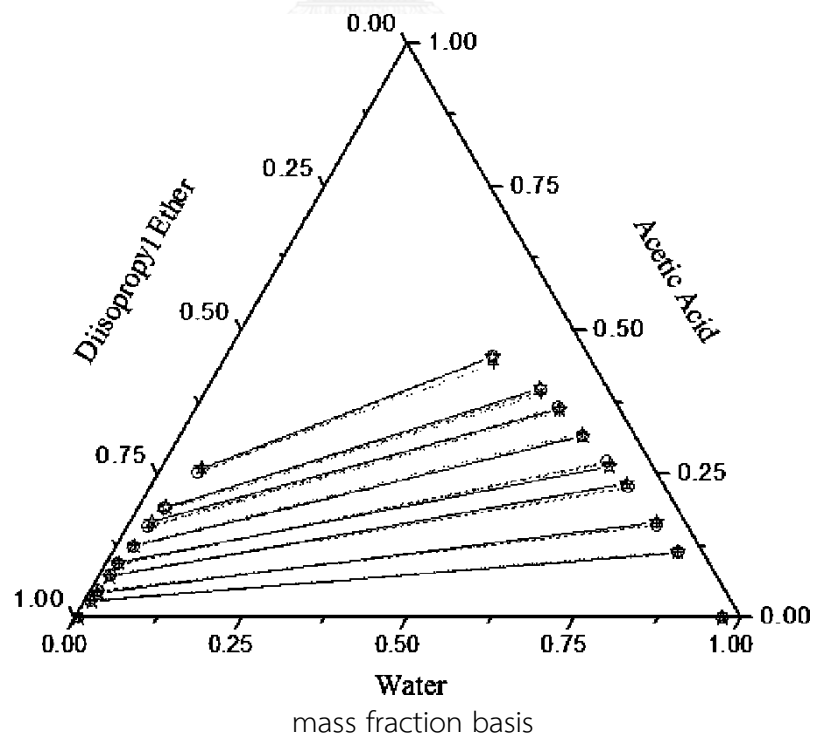
สมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบแบบที่ 1 (type I) พบมากที่สุด และนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมการสกัดด้วยตัวทำละลาย เช่น ระบบของ (คลอโรฟอร์ม + น้ำ + กรดอะซิติก) [65] ระบบของ (เบนซีน + เอทานอล + น้ำ) [66] ระบบของ (โทลูอีน + น้ำ + กรดอะซิติก) [67] และระบบของ (ไดไอโซโพรพิลอีเทอร์(DIPE) + น้ำ + กรดอะซิติก) [68] เป็นต้น ตัวอย่างระบบสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบแบบที่ 2 เช่น ระบบของ (เฮปเทน + เมทิลไซโคลเฮกเซน + น้ำ) ระบบของ (เมทานอล + อะนิลีน + ไซโคลเฮกเซน) [69] ในกรณีที่มีการละลายได้ของ A ใน B และ B ใน C ไม่สูงมากนัก เส้นโค้งการละลายจะแยกจากกัน ดังรูปที่ 2.3(b) แต่ถ้าการละลายของ A ใน B และ B ใน C ค่อนข้างสูงเส้นโค้งการละลายอาจรวมเข้าด้วยกัน กลายเป็นบริเวณเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3(c) สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบในรูปที่ 2.3(d) เป็นแบบที่ 3 (type III) เช่น ระบบของ (เดเคน + น้ำ + ไตรอะซิติก) [70] ซึ่งของเหลวทั้งสามชนิดละลายในกันและกันได้เพียงบางส่วน รูปที่ 2.9 แสดงระบบของ (เฮปเทน + ฟีนอล + น้ำ) [71] จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 313.15 เคลวิน ระบบจะมีพฤติกรรมเป็นแบบที่ 3 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ระบบที่ 333.15 เคลวิน จะทำให้สารในระบบละลายเข้ากันได้ดีขึ้นจึงแสดงพฤติกรรมเป็นแบบที่ 2 รูปที่ 2.3(e) เป็นสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบแบบที่ 4 (type IV) ซึ่งไม่ปรากฏเส้นโค้งการละลายเนื่องจากของเหลวทั้งสามชนิดรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันได้หมดในทุกๆอัตราส่วนทำให้ระบบนี้ไม่สามารถแยกด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย จึงต้องใช้วิธีการอื่นแทน



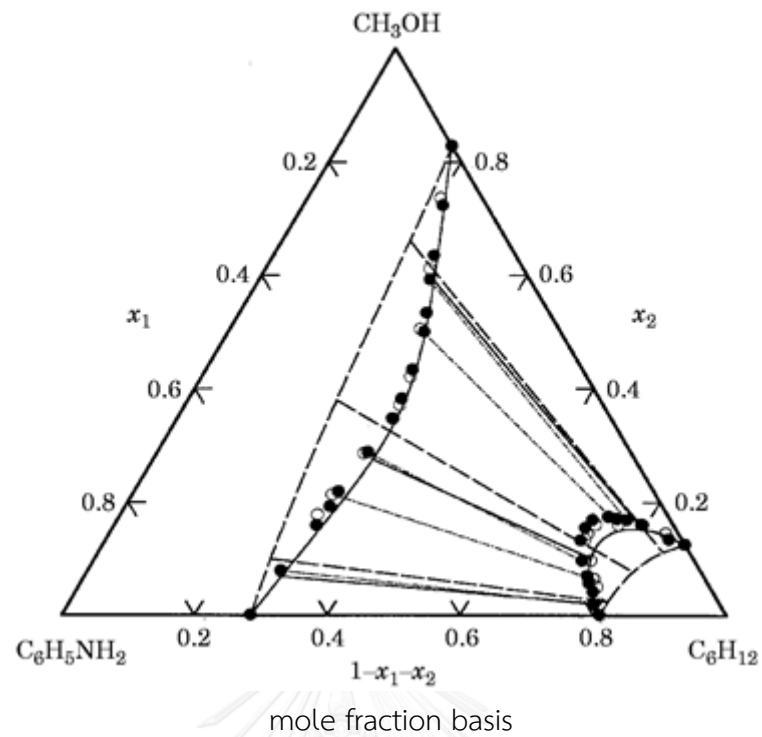
รูปที่ 2.4 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ คลอโรฟอร์ม + น้ำ + กรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [65]



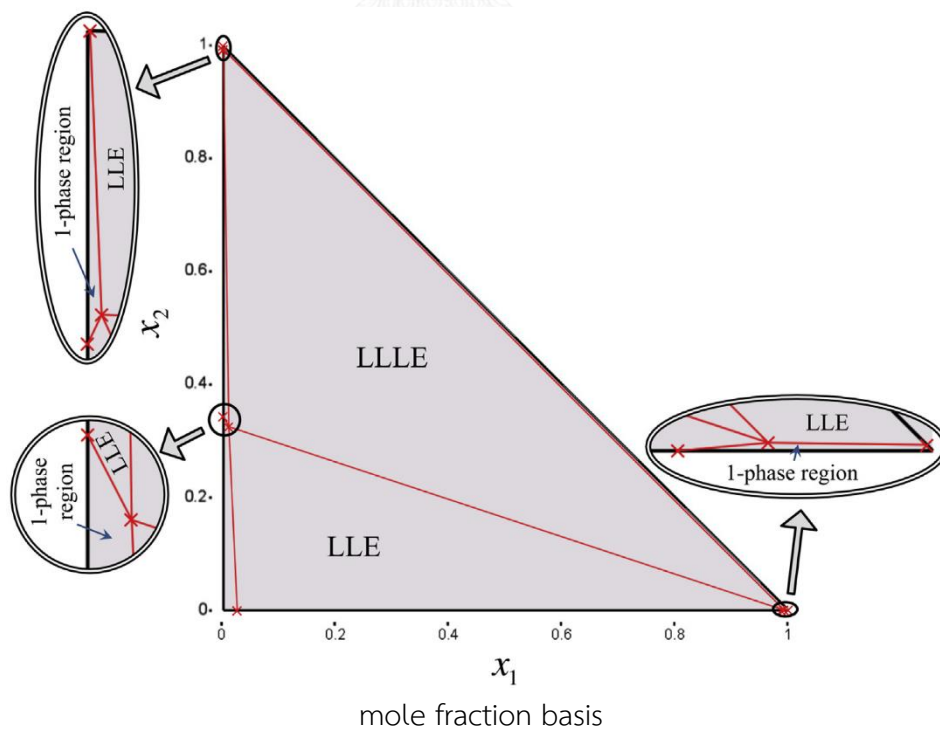
รูปที่ 2.5 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ โทลูอิน + น้ำ + กรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 298.2 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [67]



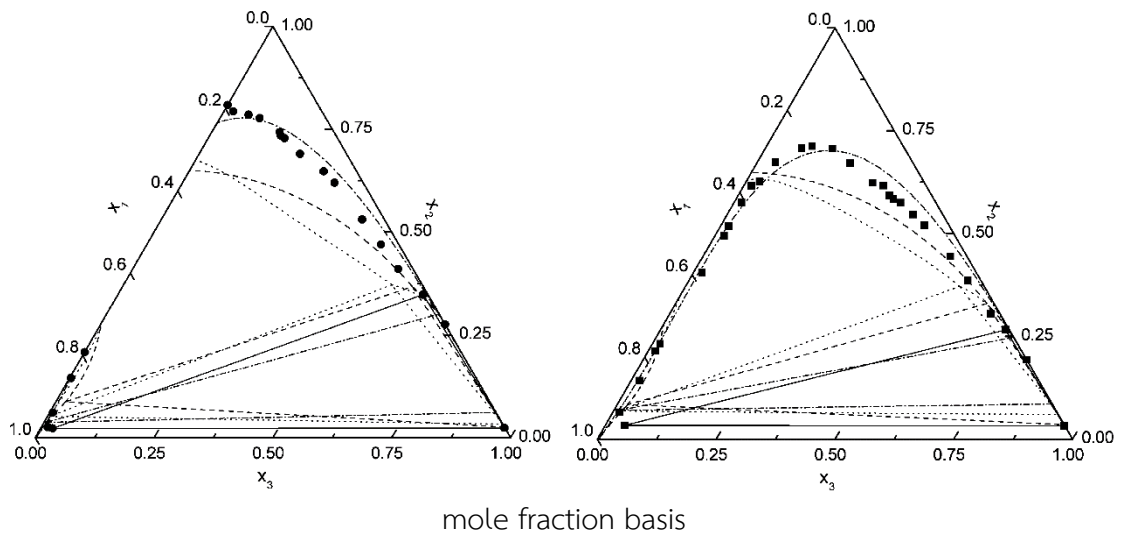
รูปที่ 2.6 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ DIPE + น้ำ + กรดอะซิติก ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [68]



รูปที่ 2.7 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ อะนิลีน (1) + เมทานอล (2) + ไสโคลเฮกเซน (3) ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [69]



รูปที่ 2.8 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ เดคเคน (1) + น้ำ (2) + ไตรอะซีดีน (3) ที่อุณหภูมิ 296.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [70]

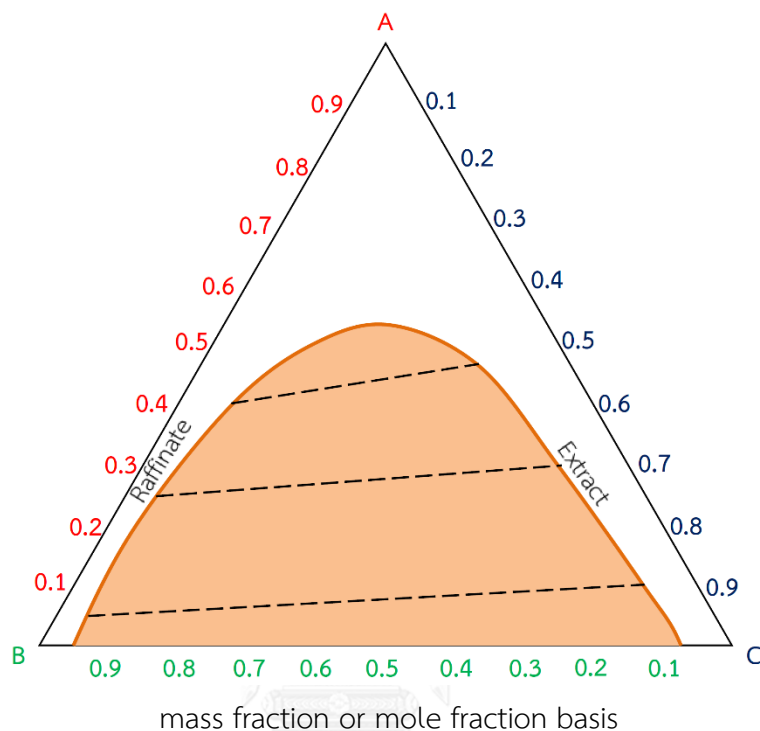


**รูปที่ 2.9** สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ เฮปแทน (1) + ฟีนอล (2) + น้ำ (3) ที่อุณหภูมิ ● = 313.15 เคลวิน และ ■ = 333.15 K ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [71]

## 2.2 การสกัดด้วยตัวทำละลายในเชิงอุตสาหกรรม

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นกระบวนการแยกสารออกจากกันเพื่อทำสารให้บริสุทธิ์ เช่น ต้องการแยกตัวถูกละลาย (A) ออกจากตัวทำละลายเดิม (B) โดยใช้ตัวทำละลายอีกตัวหนึ่ง (C) โดยอาศัยหลักการที่เกี่ยวข้องกับการกระจายตัวขององค์ประกอบในสองวัฏภาคที่ไม่ละลายในกันและกัน คือ วัฏภาคน้ำ หรือสารที่ละลายในน้ำ และวัฏภาคสารอินทรีย์ ในระบบนี้เรียกสารละลายที่ประกอบด้วยตัวถูกละลาย A ซึ่งละลายอยู่ในตัวทำละลาย B ว่า สายป้อน (feed) และเรียกตัวทำละลาย C ที่ใช้สกัดตัวถูกละลายออกจากสายป้อนว่า สายตัวทำละลาย (solvent) เมื่อต้องการแยก A ออกจาก B ทำได้โดยเติมสารสกัด C ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับ B (เกิดการแยกชั้น) และ A สามารถละลายในตัวทำละลาย C ได้ดี ในระหว่างการผสมนั้นจะเกิดการถ่ายโอนมวลของ A เกิดขึ้นที่พื้นผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคน้ำกับวัฏภาคสารอินทรีย์ การเพิ่มพื้นที่สัมผัสนี้จะทำให้เกิดการถ่ายโอนมวลได้มากขึ้น ซึ่งทำได้โดยการเขย่าหรือกวนผสมให้ตัวทำละลายแตกตัวเกิดเป็นหยดของเหลวขนาดเล็ก หลังจาก A ถ่ายโอนจากวัฏภาคของ B ไปสู่วัฏภาคของ C แล้ว จึงหยุดการกวนผสม จากนั้นตั้งทิ้งไว้จนเกิดการแยกชั้นของวัฏภาค B และ C ที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน โดยจะแยกชั้นออกจากกันด้วยแรงโน้มถ่วงซึ่งระยะเวลาที่ใช้ในการแยกชั้นขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความถ่วงจำเพาะหรือความหนาแน่นของวัฏภาคทั้งสอง ความหนืดของสารละลาย หรือปัจจัยอื่นๆด้วย เมื่อเกิดการแยกชั้นอย่างสมบูรณ์จะได้ของผสมสองวัฏภาค เรียกวัฏภาคของสายป้อนหลังจากหอแยกที่มีตัวทำละลาย B อยู่มาก (B-rich phase) ว่า ราฟฟิเนต (raffinate) และเรียกวัฏภาคของ

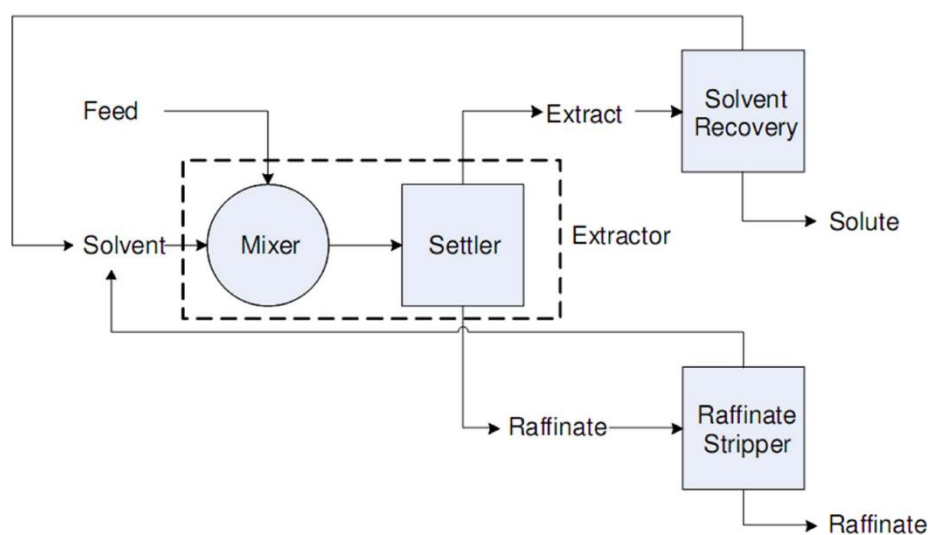
สายตัวทำละลายหลังจากออกจากหอแยกที่มีตัวทำละลาย C อยู่มาก (C-rich phase) ว่า เอ็กแทรกซ์ (extract) ซึ่งทั้งสองวัฏภาคอยู่ในภาวะที่สมดุลกัน ดังรูปที่ 2.10



**รูปที่ 2.10** ตัวอย่างแผนภูมิวัฏภาคสำหรับการสกัดตัวถูกละลาย A ออกจากตัวทำละลาย B ด้วยตัวทำละลาย C สำหรับสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลวสามองค์ประกอบ Type I [72]

การสกัดไอออนโลหะด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายนั้นจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาร่วมด้วย (reaction extraction) เนื่องจากไอออนโลหะมีขนาดเล็กและไม่ละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์จึงต้องมีสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ที่สามารถละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์ได้ เรียกว่า สารสกัด ซึ่งจะทำปฏิกิริยาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะในสารละลายทำให้ความสามารถในการละลายของโลหะในวัฏภาคน้ำเปลี่ยนไป สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับสารสกัดนี้สามารถละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์ได้ดี จึงทำให้เกิดการถ่ายโอนมวลของไอออนโลหะจากวัฏภาคน้ำไปสู่วัฏภาคสารอินทรีย์ ปฏิกิริยาการสกัดนี้สามารถผันกลับได้โดยการเปลี่ยนสภาวะทางเคมีเพื่อที่หลังจากแยกวัฏภาคสารอินทรีย์ออกมาแล้ว โลหะที่อยู่ในวัฏภาคสารอินทรีย์จะจะสามารถแยกออกได้โดยการถ่ายโอนมวลเข้าไปในวัฏภาคที่สามซึ่งมักเป็นวัฏภาคน้ำที่มีการปรับสภาวะให้เหมาะสมกับการย้อนกลับของปฏิกิริยาการสกัดและเกิดเป็นขั้นตอนของการนำกลับ (stripping) ซึ่งเป็นการนำกลับโลหะที่แยกได้เข้าสู่วัฏภาค กระบวนการสกัดแยกด้วยตัวทำละลายเป็นกระบวนการดึงไอออนโลหะ

นอกจากสารละลายที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าการตกตะกอนซึ่งเป็นวิธีการแยกโลหะแบบดั้งเดิม เนื่องจากสามารถปรับค่าสภาวะต่างๆเพื่อให้เกิดการแยกที่จำเพาะได้ มีค่าการเลือกสกัด (selectivity) สูงและมีศักยภาพสูงในการนำมาประยุกต์ใช้จริงในระดับอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.11 แผนผังอย่างง่ายสำหรับหน่วยปฏิบัติการการสกัดด้วยตัวทำละลาย [72]

โดยทั่วไปกระบวนการแยกสารทางอุตสาหกรรมจะใช้เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายเมื่อ

- 1) ของผสมในสายป้อนมีค่าการระเหยสัมพัทธ์ต่ำ ไม่สามารถกลั่นแยกได้
- 2) ของผสมในระบบมีปริมาณน้ำอยู่มาก
- 3) เมื่อแยกสารด้วยเทคนิคการกลั่นติดปัญหาด้านอะซีโอโทรป
- 4) สารที่ต้องการแยกไวต่อความร้อน
- 5) สารในระบบมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันเช่น ความเป็นขี้ และศักย์เคมี

**ตารางที่ 2.2** ตัวอย่างระบบของเหลวสามองค์ประกอบที่แยกด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายในเชิงอุตสาหกรรม [73]

ตัวถูกละลาย	สารตัวพา	ตัวทำละลาย
กรดอะซิติก	น้ำ	เอทิลอะซิเตท
กรดอะซิติก	น้ำ	ไอโซโพรพิลอะซิเตท
แอมโมเนีย	บิวทีน	น้ำ
อะโรมาติก	พาราฟิน	ไดเอทิลีน ไกลคอล
asphaltenes	น้ำมันไฮโดรคาร์บอน	เพอร์ฟรัล
ฟีนอล	น้ำ	เบนซีน
วานิลลา	ของเหลวออกซีไดซ์	โทลูอิน
น้ำ	เมทิลเอทิลคีนโตน	แคลเซียมคลอไรด์
เมทิลบอเรท	เมทานอล	ไฮโดรคาร์บอน
แนฟทาลีน	น้ำมันดีเซล	ไนโตรเบนซีน

หลักการเลือกตัวทำละลายสำหรับการใช้ในเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย มีดังนี้

- 1) มีความเสถียร ไม่ระเหยง่าย
- 2) ไม่เป็นพิษ ราคาไม่แพง และง่ายต่อการนำกลับมาใช้ใหม่
- 3) ไม่ละลายกับตัวทำละลายและสารอื่นๆในสายป้อน แต่มีความสามารถละลายสารตัวถูกละลายที่ต้องการสกัดได้ดี

4) ความหนาแน่นของตัวทำละลายแตกต่างจากความหนาแน่นของสายป้อน เพื่อให้เกิดการแยกวัฏภาคโดยอาศัยแรงโน้มถ่วงได้

5) สัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient,  $D_i$ ) สำหรับตัวถูกละลาย  $i$  ระหว่างวัฏภาคของเหลวควรมีค่าสูง หรือ อัตราส่วนสายตัวทำละลายต่อสายป้อน (solvent-to-feed ratio) ควรมีค่าสูง ค่า  $D_i$  สำหรับสาร  $i$  คำนวณได้จากข้อมูล tie line ณ ตำแหน่งที่สนใจในแผนภูมิวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ หรือคำนวณได้จากความเข้มข้นของโลหะในวัฏภาคสารอินทรีย์ต่อความเข้มข้นของโลหะในวัฏภาคน้ำ ดังสมการที่ 2.1

$$D_i = \frac{X_i^E}{X_i^R} \quad (2.1)$$

- เมื่อ  $D_i$  คือ สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสาร  $i$   
 $x_i^E$  คือ สัดส่วนโมล หรือความเข้มข้นของสาร  $i$  ในวัฏภาคสารอินทรีย์ หรือเอ็กแทรกซ์  
 $x_i^R$  คือ สัดส่วนโมล หรือความเข้มข้นของสาร  $i$  ในวัฏภาคน้ำ หรือราฟิเนต

สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของไอออนโลหะในวัฏภาคสารอินทรีย์และวัฏภาคน้ำมีค่าแตกต่างกันในตัวทำละลายอินทรีย์แต่ละชนิด ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวที่สูง หมายถึง การถ่ายโอนมวลของไอออนโลหะไปอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้มากซึ่งเป็นผลดีต่อการสกัดสำหรับโลหะนั้น

การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของไอออนโลหะแต่ละชนิดในสภาวะการสกัดเดียวกันจะทำให้เห็นว่าการสกัดในสภาวะนั้นทำให้เกิดการแยกสกัดได้หรือไม่ ซึ่งหากค่าสัดส่วนการกระจายต่างกันมาก แสดงให้เห็นว่าในสภาวะนั้นระบบสามารถแยกโลหะออกจากกันได้ดี ค่าที่ชี้ถึงความสามารถในการแยกโลหะที่ละลายอยู่ด้วยกันของการสกัดคือ ค่าปัจจัยการแยก (relative selectivity,  $\beta_{ij}$  หรือ Separation factor,  $S_{ij}$ ) [64] ดังสมการที่ 2.2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างค่าสัดส่วนการกระจายของโลหะสองชนิด เป็นค่าที่แสดงถึงความยากหรือง่ายในการสกัดแยกสารออกจากกัน โดยปกติในกระบวนการสกัดสารทั้งสองออกจากกันนั้น ค่า  $S_{ij}$  ควรจะต้องมีค่าสูงกว่า 1.5 ขึ้นไป จึงจะสามารถทำการสกัดแยกสารนั้นได้

$$S_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \quad (2.2)$$

งานวิจัยนี้ใช้สาร D2EHPA เป็นสารสกัดในการแยกนิกเกิล(II) ไอออน สารสกัดชนิดนี้จัดอยู่ในกลุ่มอัลคิลฟอสฟอริก มีฤทธิ์เป็นกรดที่มีประโยชน์อย่างมากในการสกัดไอออนโลหะเชิงพาดิซัย ข้อดีของสารสกัด D2EHPA คือ มีเสถียรภาพทางเคมี สามารถสกัดและนำกลับได้ง่าย สกัดไอออนโลหะได้หลายชนิด และสามารถหาได้ง่ายในในทางการค้า ปฏิกริยาระหว่าง D2EHPA กับ ไอออนโลหะเป็นปฏิกริยาการแลกเปลี่ยนไอออนบวก เมื่อสารทั้งสองทำปฏิกริยากันจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นกลางและละลายได้ในวัฏภาคสารอินทรีย์ ดังสมการที่ 2.3

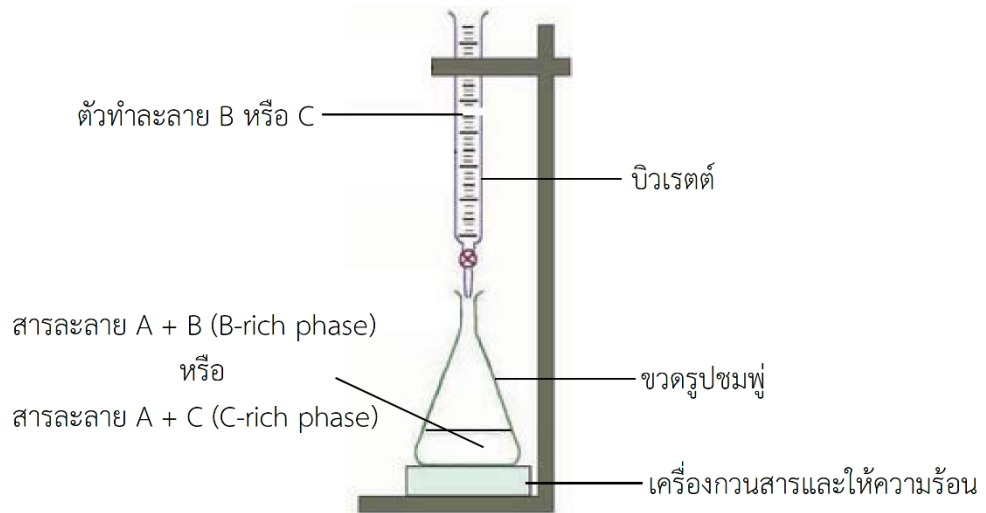




## 2.3 การไทเทรตหาจุดขุ่น

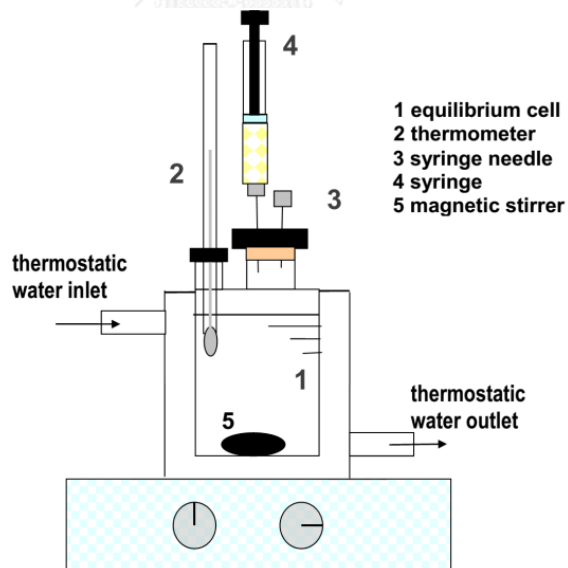
จุดขุ่น (cloud point) ของของเหลว คือ อุณหภูมิหรือสภาวะที่อุณหภูมิของแข็งที่ละลายในของเหลวเริ่มตกตะกอนแยกเป็นวัฏภาคใหม่ กล่าวคือไม่เกิดการละลายอย่างสมบูรณ์อีกต่อไป ทำให้ของเหลวมีลักษณะขุ่น ในสาขาปิโตรเคมี จุดขุ่นใช้อธิบายสภาวะที่ไข (wax) ในน้ำมันดีเซลจับตัวกันเป็นของแข็งซึ่งจะส่งผลต่อการอุดตันของไส้กรองในเครื่องยนต์ สำหรับในระบบของเหลวสององค์ประกอบนั้น จุดขุ่นจะเกิดขึ้นเมื่อมีอย่างน้อย 1 องค์ประกอบในระบบเกิดจากแยกตัวออกจากสารละลายเกิดเป็นสารเนื้อผสมขึ้น ในทางกายภาพการเปลี่ยนแปลงที่ส่งผลให้เกิดความขุ่นได้ คือ การเปลี่ยนแปลงค่าการละลายของสารในระบบ ซึ่งเป็นผลมาจาก 1) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของระบบ ซึ่งโดยมากเป็นการลดอุณหภูมิ และ 2) การเพิ่มหรือลดสัดส่วนของสารในระบบ จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่า จุดขุ่นสามารถใช้ระบุสภาวะ (อุณหภูมิ, สัดส่วนของสาร) ที่ระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงของจำนวนวัฏภาคจากหนึ่งเป็นสองวัฏภาคได้ จึงมีการประยุกต์ใช้หลักการนี้สำหรับหาค่าการละลายของสารในสภาวะหนึ่งๆ เรียกเทคนิคนี้ว่า การไทเทรตหาจุดขุ่น (cloud point titration)

งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้เทคนิคการไทเทรตหาจุดขุ่น ซึ่งนิยมใช้อย่างแพร่หลายในการหาเส้นโค้งการละลายของสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลวสามองค์ประกอบ [51, 74, 75] ยกตัวอย่างเช่น ในระบบของเหลวสามองค์ประกอบของ A + B + C ดังรูปที่ 2.1 การหาสัดส่วนของสาร A B และ C ในวัฏภาคที่มีตัวทำละลาย B อยู่มาก (B-rich phase) ทำได้โดยการไทเทรตสาร C ลงในสารละลายผสมที่ทราบน้ำหนักที่แน่นอนระหว่างสาร A กับ สาร B เมื่อไทเทรตด้วยสาร C ไปเรื่อยๆจนสารละลายเริ่มขุ่นให้หยุดการไทเทรต จะได้น้ำหนักของสาร C ที่ใช้ในการไทเทรตเพื่อคำนวณสัดส่วนมวลหรือสัดส่วนโมลของสาร A B และ C ได้ 1 จุด ซึ่งจุดอื่นๆใน B-rich phase ทำได้โดยการเปลี่ยนสัดส่วนน้ำหนักของสาร A ต่อ สาร B ในทำนองเดียวกันการหาสัดส่วนของสาร A B และ C ในวัฏภาคที่มีตัวทำละลาย C อยู่มาก (C-rich phase) ทำได้โดยการไทเทรตสาร B ลงในสารละลายผสมระหว่าง A กับ C รูปที่ 2.12 แสดงตัวอย่างอุปกรณ์อย่างง่ายสำหรับการไทเทรตหาจุดขุ่น



**รูปที่ 2.12** อุปกรณ์อย่างง่ายสำหรับการไทเทรตหาจุดชูนในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ

ในระบบที่ตัวทำละลายเป็นสารระเหยง่ายหรือระบบที่ต้องควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงแคบๆ การไทเทรตจำเป็นต้องทำในระบบปิด ซึ่งตัวอย่างการออกแบบอุปกรณ์แสดงในรูปที่ 2.13



**รูปที่ 2.13** อุปกรณ์สำหรับการไทเทรตหาจุดชูน [74]

## 2.4 สารละลายอุดมคติและสารละลายจริง

สารละลาย คือ สารผสมที่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งมีสารหนึ่งชนิดหรือมากกว่าเป็นตัวละลาย ละลายอยู่ในสารอีกชนิดหนึ่งซึ่งเป็นตัวทำละลาย ไม่เพียงแต่ของแข็งที่สามารถละลายในของเหลว เหมือนเกลือหรือน้ำตาลที่ละลายในน้ำ หรือแม้แต่ทองคำที่ละลายในปรอทแล้วเกิดเป็นอะมัลกัม แต่ ก๊าซก็สามารถละลายในของเหลวได้ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์หรือออกซิเจนสามารถละลายในน้ำ

สารละลายอุดมคติ (ideal solution) คือ การที่ปฏิภณระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย กระทำซึ่งกันและกันมีค่าเท่ากับปฏิภณระหว่างตัวทำละลายกับตัวถูกละลาย คุณสมบัติของ สารละลายในอุดมคติสามารถคำนวณได้โดยผลรวมเชิงเส้นของคุณสมบัติของส่วนประกอบของมัน เช่น สารละลายของเบนซีน + คาร์บอนเตตระคลอไรด์

สารละลายไม่อุดมคติ หรือสารละลายจริง (non-ideal or real solution) คือ สารละลายที่ สมบัติมีการเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงของสารละลายอุดมคติ ยกตัวอย่างเช่น เมื่อนำของเหลวสองชนิด มาผสมกันจะพบว่าปริมาตรรวมหลังจากผสมกันแล้วจะไม่เท่ากับปริมาตรของเหลวแต่ละชนิดรวมกัน โดยอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ขึ้นกับชนิดของสารละลายและอุณหภูมิของระบบ ปริมาตรที่เพิ่มขึ้นหรือ ลดลงนี้เรียกว่า ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกิน (excess molar volume,  $V^E$ ) หรือในกรณีของความหนืด จะพบว่า ความหนืดของสารผสมจะไม่เท่ากับผลรวมของความหนืดของสารองค์ประกอบแต่ละชนิด เรียกส่วนที่เกินมานี้ว่า ความหนืดเบี่ยงเบน (viscosity deviation,  $\Delta\eta$ ) การเบี่ยงเบนของสมบัติ เหล่านี้ในสารละลายจริงเกิดจากการที่สารองค์ประกอบในระบบคือ ตัวถูกละลายและตัวทำละลาย เกิดแรงอันตรกิริยาระหว่างกัน ซึ่งแรงที่เกิดขึ้นนี้เป็นได้ทั้งมากกว่าหรือน้อยกว่าแรงอันตรกิริยา ระหว่างสารบริสุทธิ์ด้วยตัวเอง

ค่า  $V^E$  คำนวณได้จากสมการที่ 2.4 และค่า  $\Delta\eta$  คำนวณได้จากสมการที่ 2.5

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_L} - (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (2.4)$$

$$\Delta\eta = \eta_L - (x_1 \eta_{L1} + x_2 \eta_{L2}) \quad (2.5)$$

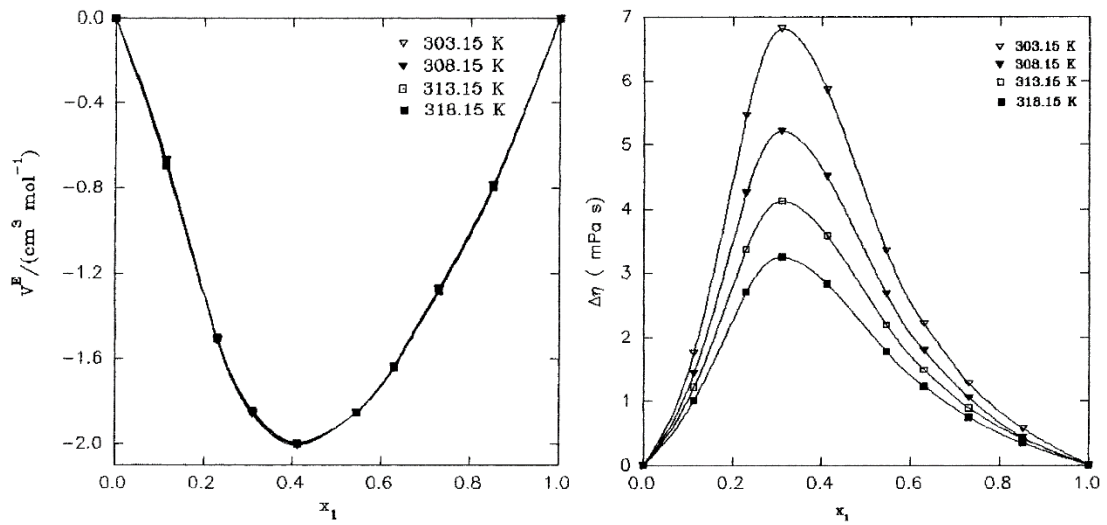
เมื่อ  $\rho_L$  คือ ความหนาแน่นของของผสม

$\eta_L$  คือ ความหนืดของของผสม

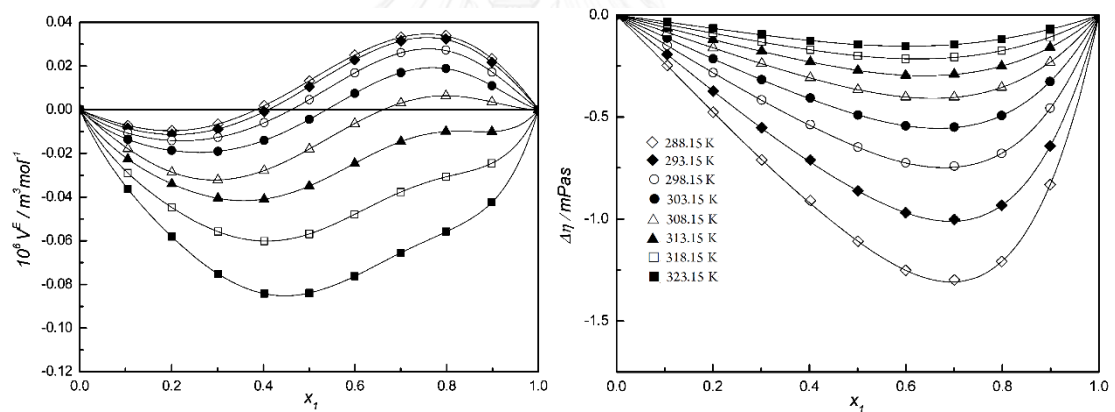
- $x_1$  และ  $x_2$  คือ สัดส่วนโมลของสารองค์ประกอบที่ 1 และ 2 ตามลำดับ  
 $V_1$  และ  $V_2$  คือ ปริมาตรโมลาร์ของสารองค์ประกอบที่ 1 และ 2 ตามลำดับ  
 $\eta_{L1}$  และ  $\eta_{L2}$  คือ ความหนืดไดนามิกส์ของสารองค์ประกอบที่ 1 และ 2 ตามลำดับ  
 $M_1$  และ  $M_2$  คือ มวลโมเลกุลของสารองค์ประกอบที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ในกรณีของ  $V^E$  นั้น สามารถพิจารณาได้จากอิทธิพลของของสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และโครงสร้างโมเลกุลของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ค่า  $V^E$  ในเชิงบวก บ่งบอกถึงการลดลงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในสารบริสุทธิ์อันได้แก่ พันธะไฮโดรเจน แรงไดโพล-ไดโพล และแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งแรงดึงดูดใหม่ระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายยังมีความแข็งแรงไม่เทียบเท่า นอกจากนี้แรงผลักอันเนื่องมาจากประจุไฟฟ้าบนโมเลกุลหรือโครงสร้างโมเลกุลที่เกะกะยังส่งผลให้เกิด  $V^E$  ในเชิงบวก และยังมีค่าบวกมากเท่าใดยิ่งแสดงให้เห็นว่าตัวถูกละลายกับตัวทำละลายเข้ากันได้ไม่ดี [76]

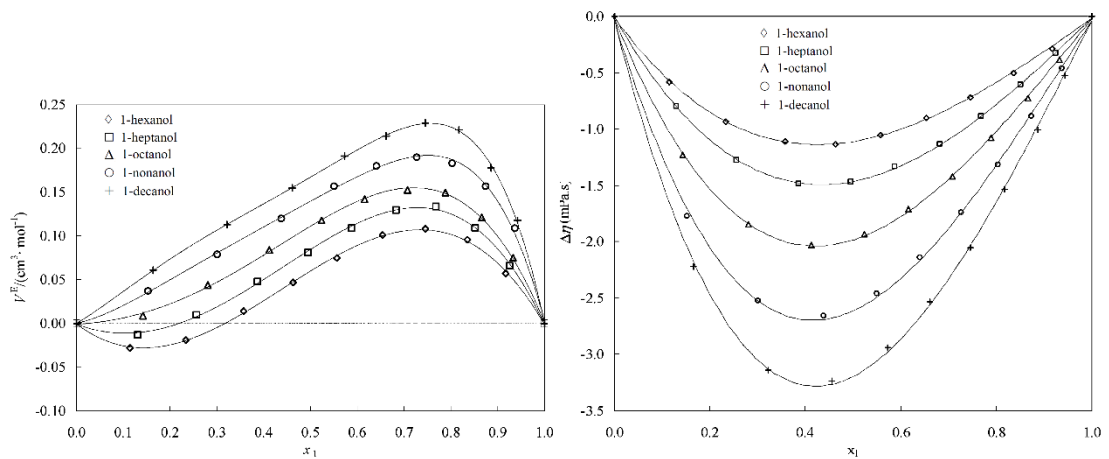
ในทางตรงกันข้าม ค่า  $V^E$  ในเชิงลบ เกิดจากการจัดเรียงตัวอย่างอัดแน่นของตัวถูกละลายภายในโพรงช่องว่างของกลุ่มตัวทำละลายที่จัดเรียงตัวกัน หรือเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรงระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลายอันได้แก่พันธะไฮโดรเจน การแลกเปลี่ยนประจุ ซึ่งทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในสารผสมที่อัดแน่นกว่าในสารบริสุทธิ์ ดังนั้น ค่า  $V^E$  ในเชิงลบ แสดงให้เห็นว่าตัวถูกละลายกับตัวทำละลายมีความเข้ากันได้ดี รูปที่ 2.14 แสดงตัวอย่างระบบของ เอทิลีนไดเอมีน + น้ำ จะเห็นได้ว่าค่า  $V^E$  เบี่ยงเบนในเชิงลบตลอดช่วงความเข้มข้นและอุณหภูมิไม่มีผลมากนัก แต่พิจารณา ค่าความหนืดเบี่ยงเบนประกอบด้วยจะพบว่า เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มสูงขึ้น ค่า  $\Delta\eta$  จะมีค่าลดลง ซึ่งให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิของระบบส่งผลให้สารสองชนิดนี้มีความเข้ากันได้ดียิ่งขึ้นสอดคล้องกับทฤษฎีการละลายของสารในระบบที่มีการดูดพลังงาน รูปที่ 2.15 แสดงระบบของ 2-บิวทานอล + NMP พบว่า ค่า  $V^E$  มีการเบี่ยงเบนทั้งในเชิงบวกและลบ โดยสัดส่วนความเข้มข้นของและอุณหภูมิของระบบเป็นปัจจัยกำหนดพฤติกรรมของสารละลาย รูปที่ 2.16 แสดงระบบของ คลอโรเบนซีน + แอลกอฮอล์ พบว่า ชนิดของหมู่แอลคิลในโครงสร้างของแอลกอฮอล์ส่งผลต่อค่า  $V^E$  และ  $\Delta\eta$  โดยยิ่งหมู่แอลคิลยาวจะส่งผลให้ความเข้ากันได้หรือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของคลอโรเบนซีนกับแอลกอฮอล์ลดลง



รูปที่ 2.14 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความหนืดเบี่ยงเบนในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ เอทิลีนไดเอมีน (1) + น้ำ (2) ในช่วงอุณหภูมิ 303.15-318.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [37]



รูปที่ 2.15 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความหนืดเบี่ยงเบนในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ 2-บิวทานอล (1) + NMP (2) ในช่วงอุณหภูมิ 288.15-323.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [77]



รูปที่ 2.16 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินและความหนืดเบี่ยงเบนในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ คลอโรเบนซีน (1) + แอลคานอล (2) ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล [78]

## 2.5 ความหนาแน่นและความหนืด

ความหนาแน่น (density) คือ เป็นการวัดมวลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ยิ่งวัตถุมีความหนาแน่นมากขึ้น มวลต่อหน่วยปริมาตรก็ยิ่งมากขึ้น กล่าวอีกนัยหนึ่ง คือวัตถุที่มีความหนาแน่นสูง (เช่น เหล็ก) จะมีปริมาตรน้อยกว่าวัตถุความหนาแน่นต่ำ (เช่น น้ำ) ที่มีมวลเท่ากัน หน่วยเอสไอของความหนาแน่นคือ กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ( $\text{kg/m}^3$ ) ความหนาแน่นเฉลี่ย (average density) หาได้จากผลหารระหว่างมวลรวมกับปริมาตรรวม ดังสมการที่ 2.3

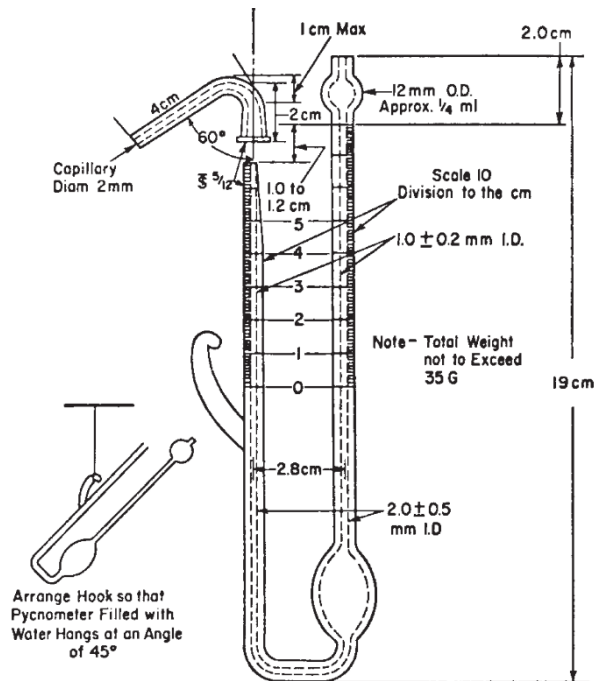
$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของวัตถุ

$m$  คือ มวลรวมของวัตถุ

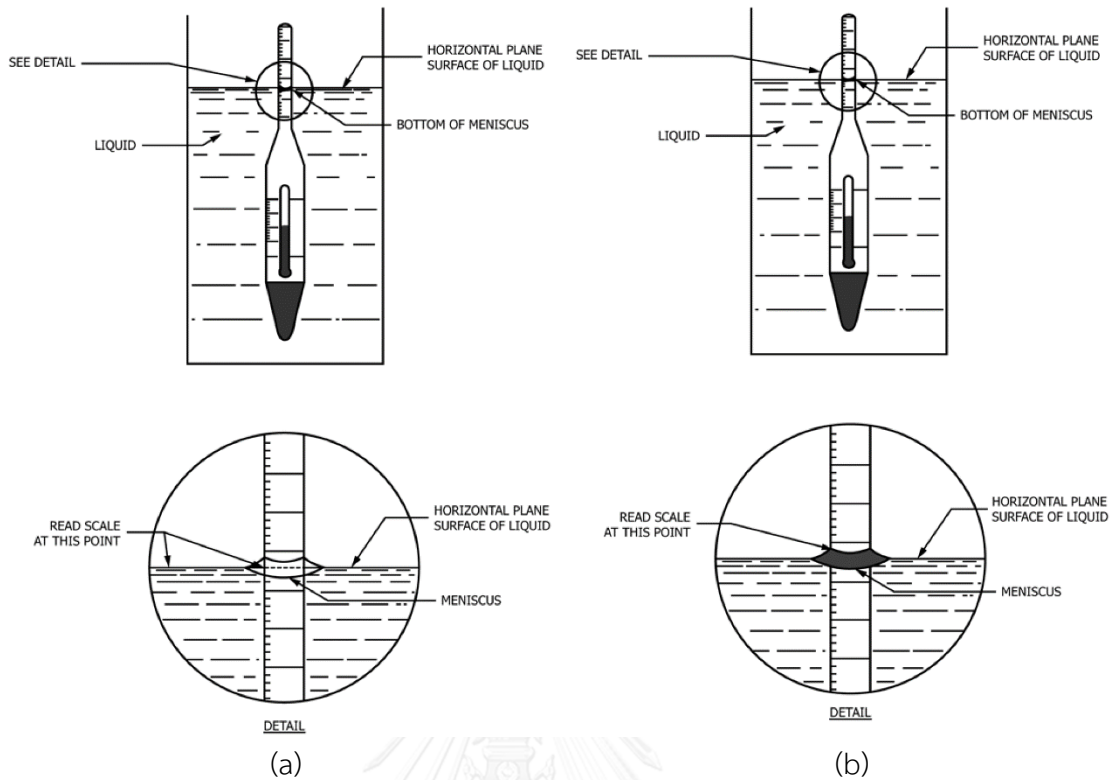
$V$  คือ ปริมาตรรวมของวัตถุ

เครื่องมือที่ใช้วัดความหนาแน่นของของเหลวคือ พิคโนมิเตอร์ (pycnometer) (รูปที่ 2.17) เครื่องมือวัดความหนาแน่นของก๊าซคือ แก๊สปิคโนมิเตอร์ (gas pycnometer)



รูปที่ 2.17 โครงสร้างของพิคโนมิเตอร์สำหรับวัดความหนาแน่นของของเหลว

ไฮโดรมิเตอร์ (hydrometer) เป็นอุปกรณ์อีกชนิดหนึ่งสำหรับวัดความหนาแน่นของของเหลว ซึ่งอาจเป็นสารเดี่ยว เช่น น้ำ ก๊าซเอธิเรน และน้ำมัน เป็นต้น หรืออยู่ในรูปของผสม หรือสารแขวนลอย เช่น น้ำดิน น้ำเคลือบ ซึ่งของเหลวต่างๆเหล่านี้จะมีความหนาแน่นต่างกัน และไฮโดรมิเตอร์แต่ละอัน จะใช้สำหรับการวัดค่าความหนาแน่นของของเหลวที่ความหนาแน่นช่วงหนึ่งเท่านั้น โดยที่ช่วงของความหนาแน่นที่จะใช้ไฮโดรมิเตอร์มาวัดนี้จะแตกต่างกันตามการผลิตของผู้ผลิต ไฮโดรมิเตอร์บางชนิดสามารถวัดความหนาแน่นของของเหลวในช่วงแคบ เช่น ระหว่าง 1.6-1.7 กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร แต่บางชนิดสามารถวัดความหนาแน่นได้ในช่วงกว้าง เช่น ระหว่าง 1-2 กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร เป็นต้น การใช้งานไฮโดรมิเตอร์ โดยจุ่มไฮโดรมิเตอร์ลงในของเหลวที่ต้องการวัดค่าความหนาแน่น ปล่อยให้ไฮโดรมิเตอร์จมลงในของเหลว จนกระทั่งหยุดนิ่ง จึงอ่านค่าความหนาแน่น จากระดับตัวเลขบนแท่งไฮโดรมิเตอร์บริเวณผิวของของเหลว (รูปที่ 2.18)



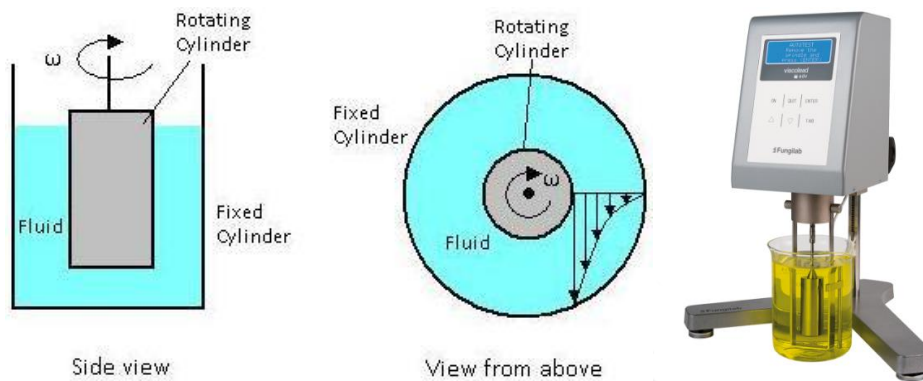
รูปที่ 2.18 การอ่านค่าระดับตัวเลขบนไฮโดรมิเตอร์ (a) ของเหลวใส (b) ของเหลวขุ่น

ความหนืด (viscosity) คือ ความต้านทานต่อการไหลของของเหลวซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปจากการกระทำของความเค้นเฉือนหรือความเค้นภายนอก ความหนืดอธิบายถึงความสามารถในการต้านทานการไหลภายในตัวของไหล และอาจจะถูกพิจารณาให้เป็นตัวชี้วัดความเสียดทานของไหลได้ ยิ่งของไหลมีความหนืดต่ำมากเท่าไรก็จะมีความสามารถในการเปลี่ยนรูปได้มากเท่านั้น ความหนืดยังบอกถึงความยากหรือง่ายในการที่ของเหลวอย่างหนึ่งจะสามารถไหลไปได้โดยตัวของมันเอง เช่นมีของเหลวอยู่สองชนิดที่มีอุณหภูมิเท่ากัน ชนิดหนึ่งไหลไปได้ง่ายหรือเร็ว ในขณะที่อีกชนิดหนึ่งไหลไปไม่ได้ช้า เมื่อเปรียบเทียบกับแล้วของเหลวชนิดแรกจึงมีความหนืดต่ำกว่าของเหลวชนิดที่สอง ปัจจัยที่ส่งผลต่อความหนืด ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล น้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างโมเลกุล ความดัน อุณหภูมิ และสิ่งเจือปน ความหนืดของของเหลวทุกชนิดจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่วนความหนืดของแก๊สทุกชนิดจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

การหาความหนืดมีอยู่หลายระบบด้วยกัน ได้แก่ 1) Saybolt universal viscometer มีหน่วยเป็น SUS (Saybolt Universal Second) หรือ Saybolt Furol viscometer มีหน่วยเป็น SFS (Saybolt Furol Second) นิยมใช้ในสหรัฐอเมริกา 2) Redwood viscometer มีหน่วยเป็น Rw นิยมใช้ในสหราชอาณาจักร 3) Engler viscometer มีหน่วยเป็น E นิยมใช้ในยุโรปและญี่ปุ่น 4) Kinematic viscometer มีหน่วยเป็น cSt ซึ่งเป็นระบบสากล

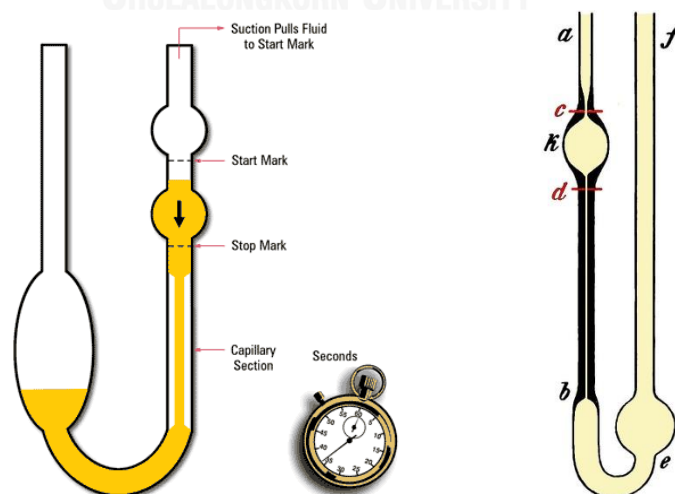


ความหนืดไดนามิกส์ (dynamic viscosity) คือ ความหนืดที่ได้จากการวัดโดยอาศัยแรงไปกระทำกับของเหลว แรงกระทำนี้เรียกว่า แรงเฉือน (shear force) ซึ่งของเหลวจะมีแรงต้านต่อแรงที่กระทำ ตัวอย่างของเครื่องมือวัดแบบนี้ เช่น เครื่องวัดความหนืดชนิดหมุน (rotational viscometer) (รูปที่ 2.19) โดยของเหลวที่มีความหนืดสูงจะมีแรงต้านต่อแรงที่ไปกระทำสูง



รูปที่ 2.19 หลักการทำงานของเครื่องวัดความหนืดชนิดหมุนสำหรับการวัดความหนืดไดนามิกส์

ความหนืดไคเนมาติกส์ (kinematic viscosity) คือ ความหนืดที่วัดการไหลภายใต้แรงโน้มถ่วงเป็นอัตราส่วนของความหนืดไดนามิกส์ต่อความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นสโตก (Stoke, St) หรือตารางเซนติเมตรต่อวินาที ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) เครื่องมือที่ใช้วัดความหนืดแบบนี้คือหลอดวัดความหนืด (viscometer tube) ซึ่งการวัดความหนืดทำได้โดยจับเวลาการไหลของของเหลว ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 การวัดความหนืดไคเนมาติกส์โดยการจับเวลาการไหลภายใต้แรงโน้มถ่วง

**ตารางที่ 2.3** ตัวแปรไร้มิติที่เกี่ยวข้องกับความหนืดและความหนาแน่น

ตัวแปรไร้มิติ	ตัวย่อ	คำจำกัดความ	การนำไปใช้
Archimedes number	Ar	$Ar = \frac{gL^3 \rho_l (\rho - \rho_l)}{\mu^2}$	กลศาสตร์ของไหล (การเคลื่อนที่ของของไหลเนื่องจากผลต่างของความหนาแน่น)
Atwood number	A	$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 + \rho_2}$	กลศาสตร์ของไหล (ความไม่เสถียรของของไหลเนื่องจากผลต่างของความหนาแน่น)
Bejan number	B	$Be = \frac{\Delta PL^2}{\mu \alpha}$	กลศาสตร์ของไหล (ตัวแปรไร้มิติของความดันตกที่ไหลผ่านช่อง)
Bingham number	Bm	$Bm = \frac{\tau_y L}{\mu V}$	กลศาสตร์ของไหล, วิทยาศาสตร์การไหล (สัดส่วนของ yield stress ต่อ viscous stress)
Blake number	Bl / B	$B = \frac{\mu \rho}{\mu (1 - \epsilon) D}$	กลศาสตร์ของไหล, วิทยาศาสตร์การไหล, ตัวกลางพรุน (porous media)
Bond number	Bo	$Bo = \frac{\rho a L^2}{\gamma}$	กลศาสตร์ของไหล, วิทยาศาสตร์การไหล, ความพรุนของตัวกลาง
Brinkman number	Br	$Br = \frac{\mu \omega^2}{\kappa (T_w - T_0)}$	การถ่ายโอนความร้อน, กลศาสตร์ของไหล (การนำความร้อนจากผนังไปสู่ของไหล)
Capillary number	Ca	$Ca = \frac{\mu V}{\gamma}$	กลศาสตร์ของไหล, ตัวกลางพรุน
Dean number	D	$D = \frac{\rho v d}{\mu} \left( \frac{d}{2R} \right)^{1/2}$	การไหลแบบปั่นป่วน
Drag coefficient	$c_d$	$c_d = \frac{2F_d}{\rho v^2 A}$	กลศาสตร์ของไหล
Ericksen number	Er	$Er = \frac{\mu v L}{K}$	กลศาสตร์ของไหล
Euler number	Eu	$Eu = \frac{\Delta p}{\rho v^2}$	อุทกพลศาสตร์, กลศาสตร์ของไหล (ความดันไอกับแรงเฉื่อย)
Galilei number	Ga	$Ga = \frac{gL^3}{\nu^2}$	กลศาสตร์ของไหล (แรงโน้มถ่วงต่อแรงหนืด)

**ตารางที่ 2.3 (ต่อ) ตัวแปรไร้มิติที่เกี่ยวข้องกับความหนืดและความหนาแน่น**

ตัวแปรไร้มิติ	ตัวย่อ	คำจำกัดความ	การนำไปใช้
Görtler number	G	$G = \frac{U_e \theta}{\nu} \left( \frac{\theta}{R} \right)^{1/2}$	กลศาสตร์ของไหล
Grashof number	Gr	$Gr_L = \frac{g \beta (T_s - T_\infty) L^3}{\nu^2}$	การถ่ายโอนความร้อน, การพาความร้อนโดยธรรมชาติ
Hartmann number	Ha	$Ha = BL \left( \frac{\sigma}{\rho \nu} \right)^{1/2}$	magnetohydrodynamics
Hagen number	Hg	$Hg = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} \frac{L^3}{\nu^2}$	การถ่ายโอนความร้อน
Kutateladze number	Ku	$Ku = \frac{U_h \rho_g^{1/2}}{\sigma g \rho_l - \rho_g}^{1/4}$	กลศาสตร์ของไหล (การไหลสองวัฏภาคแบบสวนทางกัน)
Laplace number	La	$La = \frac{\sigma \rho L}{\mu^2}$	กลศาสตร์ของไหล
Lockhart–Martinelli parameter	$\chi$	$\chi = \frac{m_l}{m_g} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}}$	การไหลสองวัฏภาค
Stanton number	St	$St = \frac{h}{c_p \rho \nu}$	การถ่ายโอนความร้อน, กลศาสตร์ของไหล (การพาความร้อน)
Stuart number	N	$N = \frac{B^2 L_c \sigma}{\rho U}$	magnetohydrodynamics
Taylor number	Ta	$Ta = \frac{4\Omega^2 R^4}{\nu^2}$	กลศาสตร์ของไหล
Wallis parameter	$j^*$	$j^* = R \left( \frac{\omega \rho}{\mu} \right)$	การไหลหลายวัฏภาค
Weber number	We	$We = \frac{\rho \nu^2 l}{\sigma}$	การไหลหลายวัฏภาค
Womersley number	$\alpha$	$\alpha = R \left( \frac{\omega \rho}{\mu} \right)^{1/2}$	Biofluid mechanic

## 2.6 สารละลายชุบโลหะนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

การชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless nickel plating, EN Plating) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของผิวชิ้นงานให้มีสมบัติตามโลหะที่เข้าเคลือบ ซึ่งรวมถึงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี ได้แก่ ความสวยงาม ความต้านทานการกัดกร่อน ความแข็งและความต้านทานการสึกหรอ การชุบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นการชุบเคลือบผิวโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีโดยตรง นั่นคือ อาศัยอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวส์ทำให้กระบวนการชุบเคลือบผิวไม่ยุ่งยากเท่าการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ผิวเคลือบที่ได้จะมีลักษณะพิเศษแตกต่างจากผิวเคลือบที่ได้จากการชุบด้วยไฟฟ้า

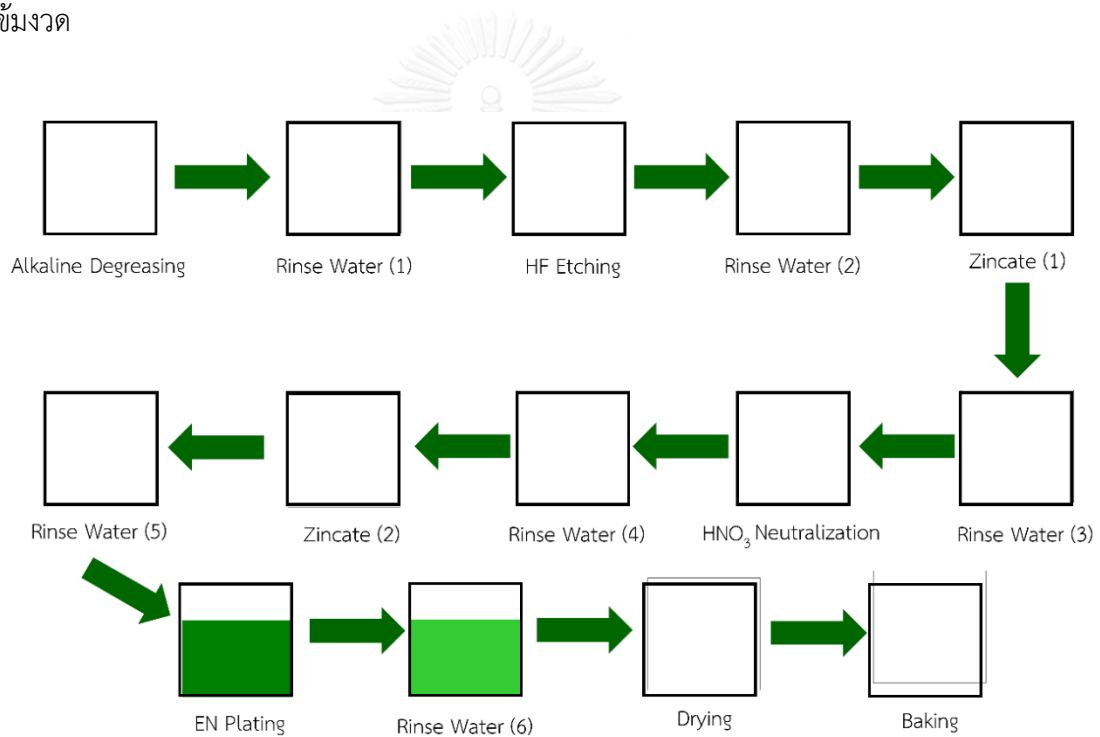
ปัจจุบันการชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้าได้ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีกำลังการชุบเคลือบผิวสูง ผิวเคลือบที่ได้มีรูพรุนน้อยและความหนาของผิวเคลือบมีความสม่ำเสมอตลอดชิ้นงานแม้ชิ้นงานจะมีรูปร่างซับซ้อน ทำให้ผิวเคลือบมีสมบัติต่างๆที่ดีขึ้น เช่น ป้องกันการกัดกร่อนได้ดี ผิวเคลือบมีความลื่นและเรียบ ผิวเคลือบมีสมบัติการเปียกน้ำมันที่ดี ผิวเคลือบที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบต่างๆมีความสามารถในการบัดกรีสูง และผิวเคลือบมีความแข็งสูง เป็นต้น สมบัติทางเคมีและกายภาพของผิวเคลือบนิกเกิลเหล่านี้ขึ้นกับองค์ประกอบของผิวเคลือบ โดยที่ผิวเคลือบที่เตรียมได้จะมีองค์ประกอบอย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับสูตรน้ำยาชุบและเงื่อนไขที่เลือกใช้ โดยทั่วไปองค์ประกอบของน้ำยาชุบเคลือบผิวนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้ามักจะประกอบด้วยแหล่งของนิกเกิล(II) ไอออน ตัวรีดิวส์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารเพิ่มความเสถียร เป็นต้น ตัวอย่างกระบวนการในโรงงานอุตสาหกรรมสำหรับกระบวนการชุบเคลือบโลหะนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนชิ้นส่วนโลหะอลูมิเนียม แสดงดัง [รูปที่ 2.21](#)

### 2.21

การชุบโลหะนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าอาศัยกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขึ้นอยู่กับกระบวนการกระตุ้นปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิล(II) ไอออน ในสารละลายหรือน้ำยาชุบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายและมีตัวรีดิวส์ที่ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน การเคลือบผิวจะเกิดขึ้นบนชิ้นงานที่สามารถกระตุ้นตัวเองได้ เช่น นิกเกิลและเหล็กกล้าคาร์บอน เป็นต้น หรือชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการเตรียมผิวโลหะโดยการชุบกับโลหะที่สามารถกระตุ้นตัวเองได้ เช่น แพลเลเดียม เป็นต้น โดยไอออนของโลหะนิกเกิลที่อยู่ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวส์เกิดเป็นโลหะนิกเกิลที่เข้าเคลือบที่ผิวชิ้นงาน ตัวรีดิวส์ที่นิยมใช้มากที่สุดในกระบวนการนี้คือ โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ [79]

เนื่องจากปฏิกิริยาการชุบเคลือบนิกเกิลบนผิวโลหะซึ่งนิกเกิล(II) ไอออน จะตกตะกอนที่ผิวเคลือบ ทำให้ปริมาณนิกเกิล(II) ไอออน และโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ในสารละลายค่อยๆลดลงจึงต้องมีการเติมสารละลายนิกเกิล(II)ซัลเฟตและสารละลายโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ลงในบ่อชุบเพื่อรักษาระดับความเข้มข้นของสารให้คงที่อยู่เสมอ ดังนั้น ยังมีการชุบเคลือบผิวมากเท่าไรปริมาณซัลเฟตและ

โซเดียมรวมทั้งสารปนเปื้อนอื่นๆก็ยิ่งสะสมในบ่อชุบมากยิ่งขึ้น จนถึงจุดหนึ่งจะทำให้สารละลายชุบเสื่อมสภาพ และส่งผลต่อคุณภาพชิ้นงาน จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนสารละลายชุบใหม่ จากรูปที่ 2.21 จะเห็นได้ว่าหลังจากนำชิ้นงานขึ้นจากบ่อชุบเคลือบนิเกิลแล้วจะต้องผ่านกระบวนการล้างชิ้นงานด้วยน้ำดีไอออน (deionized water, DI water) จำนวน 2 รอบ เพื่อล้างคราบน้ำยาชุบนิกเกิลและสิ่งปนเปื้อนที่มาบนชิ้นงานทำให้ชิ้นงานสะอาด ผลที่ตามมาคือจะเกิดการสะสมของปริมาณนิเกิล(II) ไอออน ในบ่อน้ำล้าง โดยปริมาณนิเกิล(II) ไอออน ถูกควบคุมให้มีความเข้มข้นไม่เกิน 5 g/L ถ้ามากกว่านี้จะต้องทำการเปลี่ยนน้ำล้างและทิ้งน้ำล้างเดิมไปยังระบบบำบัดน้ำเสียรวมของโรงงานก่อนปล่อยออกสู่ภายนอก ดังนั้น การกำจัดน้ำยาชุบที่ปนเปื้อนนิเกิล(II) ไอออน เข้มข้น รวมทั้งน้ำล้างชิ้นงานที่มีนิเกิล(II) ไอออน ปนเปื้อนอยู่ต้องทำอย่างระมัดระวังเนื่องจากมีกฎหมายควบคุมอย่างเข้มงวด



รูปที่ 2.21 แผนผังกระบวนการชุบเคลือบโลหะนิเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนพื้นผิวโลหะอลูมิเนียม

### บทที่ 3

#### สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง รายละเอียดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง วิธีการทดลองในแต่ละตัวแปรที่ทำการศึกษา รวมทั้งสมการที่ใช้คำนวณและวิเคราะห์ผล

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1 โดยสารเคมีเหล่านี้ไม่จำเป็นต้องทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเติมหลังจากซื้อจากผู้ผลิต เช่น การกลั่น การกรอง เพียงแต่เก็บตัวอย่างละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ในขวดสีชาที่บรรจุสารดูดความชื้นชนิดโมเลกุลลาร์ซีฟและปิดฝาให้แน่นหนาเพื่อป้องกันการปนเปื้อนของน้ำและอากาศเข้าไปด้านใน ก่อนทำการทดลองได้วิเคราะห์ปริมาณน้ำในสารสกัด D2EHPA และตัวทำละลายอินทรีย์บริสุทธิ์ พบว่ามีปริมาณน้ำเท่ากับ 20 ppm และ 10 ppm ตามลำดับ นอกจากนี้ยังใช้น้ำกลั่นชนิด Type II ตลอดทุกการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	น้ำกลั่น	D2EHPA	เคโรซีน	นอร์มัลเฮปเทน	คลอโรเบนซีน	1-ออกทานอล
CAS No.	7732-18-5	298-07-7	64742-47-8 (Exxsol™ D40)	142-82-5	108-90-7	111-87-5
สูตรโมเลกุล	H <sub>2</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	ไม่ระบุ	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O
มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)	18.02	322.42	143 [80]	100.20	112.56	130.23
ความบริสุทธิ์ (%นน.) <sup>b</sup>	100	≥ 98.5	≥ 98.0	≥ 99.0	≥ 99.5	≥ 99.0
บริษัทผู้ผลิต	---	MERCK	ExxonMobil	RCI Labscan	RCI Labscan	MERCK
ค่าคงตัวไดอิเล็กตริก (pF/m) <sup>c</sup>	80.10 [81]	---	1.8	1.92 [82]	5.69 [82]	10.30 [82]
ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>d</sup>	0.9982	0.96	0.7990	0.680	1.110	0.824
ความหนืด (mPa.s) <sup>e</sup>	ไม่ระบุ	40	0.845	0.42	0.8	9.0

สารละลายนิกเกิลซัลเฟต ( $\text{NiSO}_4$ ,  $M = 262.85 \text{ g/mol}$ ) ได้จากบ่อน้ำล้างชิ้นงานในกระบวนการชุบเคลือบผิว นิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า โดยมีสารละลายนิกเกิล(II) ซัลเฟตปนเปื้อนอยู่ 3.5 กรัม/ลิตร ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยปาร์คเกอร์โรซิง จำกัด นิคมอุตสาหกรรมบางปู จังหวัดสมุทรปราการ

<sup>b</sup> ความบริสุทธิ์ของสารเคมีระบุในเอกสารรับประกันคุณภาพสินค้า (COQ) จากบริษัทผู้ผลิต

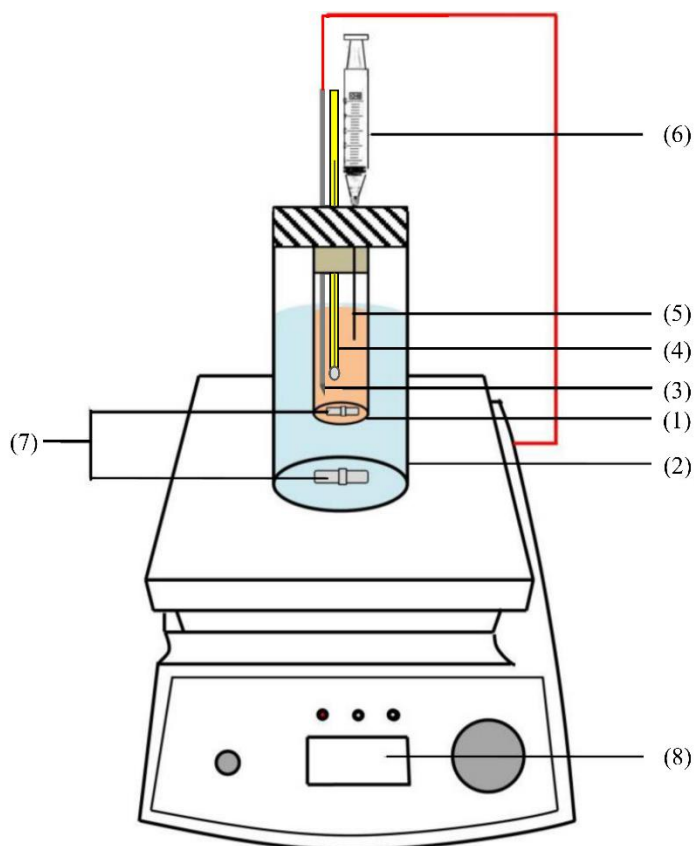
<sup>c</sup> ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิ 293.15 เคลวิน

<sup>d</sup> ค่าความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 293.15 เคลวิน ระบุในเอกสารรับประกันคุณภาพสินค้า (COQ) จากบริษัทผู้ผลิต

<sup>e</sup> ค่าความหนาแน่นไดนามิกที่อุณหภูมิ 293.15 เคลวิน ระบุในเอกสารรับประกันคุณภาพสินค้า (COQ) จากบริษัทผู้ผลิต

### 3.2 การทดลองหาค่าการละลายได้ในสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์

อุปกรณ์ในการไทเทรตหาจุดขุ่นสำหรับการหาค่าการละลายได้ในสมดุลวัฏภาคของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบแสดงในรูปที่ 3.1 การชั่งน้ำหนักของสารใช้เครื่องชั่งสารความละเอียด 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น 11222-46 มีค่าความไม่แน่นอน  $\pm 0.1$  มิลลิกรัม อุณหภูมิของระบบถูกควบคุมโดยเครื่องปั่นกววนสารและให้ความร้อนแบบดิจิทัล ยี่ห้อ DAIHAN รุ่น MSH-20D ประกอบด้วยเซนเซอร์ Pt-100 และระบบควบคุมอุณหภูมิของสารละลายแบบป้อนกลับ มีค่าความไม่แน่นอน  $\pm 0.1$  เคลวิน ความแม่นยำในการวัดอุณหภูมิของระบบสามารถทวนสอบได้จากเทอร์โมมิเตอร์แบบแท่งแก้วที่จุ่มในสารละลาย



**รูปที่ 3.1** ส่วนประกอบของชุดเครื่องมือทดลองการไทเทรตหาจุดชุ่น; (1) คือ หลอดทดสอบขนาด 40 มิลลิลิตร ล้อมรอบด้วยน้ำ, (2) คือ ภาชนะบรรจุน้ำสำหรับแลกเปลี่ยนความร้อน, (3) คือ เซนเซอร์วัดอุณหภูมิของสารละลายชนิด Pt-100 ซึ่งเชื่อมต่อกับระบบควบคุมแบบป้อนกลับ, (4) คือ เทอร์โมมิเตอร์แบบแท่งแก้ว, (5) คือ ปลายเข็มสำหรับหยดสารไทเทรนต์ (titrant) โดยจุ่มอยู่ในสารละลาย, (6) คือ กระบอกฉีดยาขนาด 5.0 มิลลิลิตร, (7) คือ แท่งแม่เหล็กกวนสาร 2 แท่ง, (8) คือ หน้าจอแสดงผลอุณหภูมิและอัตราเร็วในการหมุน

สารละลายผสมของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ถูกเตรียมในช่วงความเข้มข้น 0-100 %โดยมวล (มวลรวม 30 กรัม) ใส่ลงในหลอดทดสอบ ปิดฝาให้มิดชิดแล้วต่อกับอุปกรณ์ทดสอบโดยควบคุมอุณหภูมิของสารละลายที่ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ (0.1 เมกะปาสกาล) ตั้งอัตราการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่ 200 รอบต่อนาที รอจนอุณหภูมิของสารละลายคงที่แล้วจึงค่อยๆหยดน้ำกลั่นจากปลายเข็มครั้งละ 1 หยด จากนั้นรอประมาณ 5-10 วินาที สังเกตลักษณะของสารละลายว่าชุ่นหรือไม่ ถ้ายังไม่ชุ่นให้หยดน้ำกลั่นต่อไปจนกระทั่งสารละลายเริ่มชุ่นจึงหยุดการปั่นกวนแล้วตั้งทิ้งไว้ 20 นาที เพื่อให้แน่ใจว่าการไทเทรตถึงจุดชุ่นแล้ว ในกรณีที่ครบเวลา 20 นาทีแล้วสารละลาย

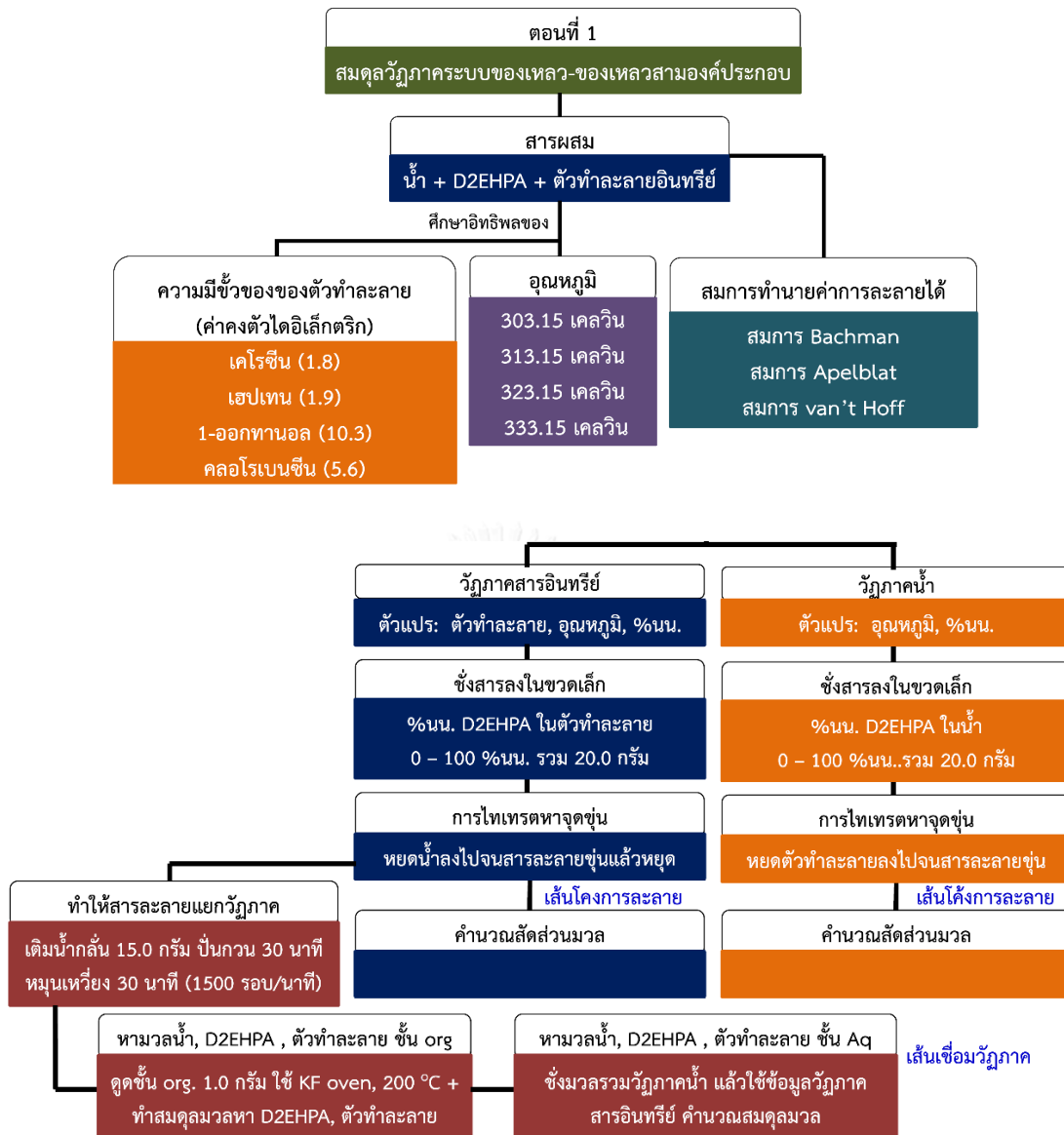


กลับมาใส่อีกครั้งให้หยดน้ำกลั่นเพิ่มและปั่นจนจนสารละลายกลับมาขุ่นอีกครั้ง บันทึกน้ำหนักน้ำที่ใช้ในการไทเทรต แล้วคำนวณหาสัดส่วนมวลของแต่ละองค์ประกอบด้วยสมการที่ 3.6

น้ำกลั่นปริมาณ 15 กรัม ถูกเติมลงในหลอดทดสอบเดิมที่ถึงจุดขุ่นแล้วจนเกิดการแยกเป็น 2 วัฏภาคระหว่างน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ โดยควบคุมอุณหภูมิที่สถานะสมดุลไว้เช่นเดิม ปั่นจนสารละลายเป็นเวลา 30 นาทีที่อัตรา 300 รอบต่อนาที เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของสารในแต่ละวัฏภาคอย่างสมบูรณ์ แล้วตั้งทิ้งไว้อีก 1 ชั่วโมงให้เกิดการแยกชั้นระหว่างวัฏภาคน้ำและวัฏภาคสารอินทรีย์ เมื่อครบเวลาให้ดูตัวอย่างชั้นบนในหลอดทดสอบเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคการไทเทรตแบบคาร์ลฟิชเชอร์ (ยี่ห้อ Metrohm รุ่น 756 KF, รูปที่ 3.2) ตามมาตรฐาน ASTM D6304 วิธีการ C บันทึกปริมาณน้ำในสารละลายที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องในหน่วย %โดยมวล แล้วคำนวณกลับเป็นน้ำหนักของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ทั้งหมด จากการไทเทรตแบบคาร์ลฟิชเชอร์สามารถคำนวณน้ำหนักของ D2EHPA ในตัวอย่างได้ซึ่งเป็นผลต่างของน้ำหนักขวดแก้วเล็กก่อนและหลังการทดสอบ จากนั้นจึงคำนวณกลับเป็นน้ำหนักของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์สำหรับน้ำหนักของตัวทำละลายอินทรีย์สามารถคำนวณได้โดยอาศัยหลักสมดุลมวล เมื่อทราบน้ำหนักของสารองค์ประกอบทุกชนิดในแต่ละวัฏภาคแล้ว สามารถสร้างแผนภูมิสามเหลี่ยมแสดงสมดุลวัฏภาคที่ประกอบด้วยทั้งสามองค์ประกอบด้วยโปรแกรม ProSim Ternary Diagram วิเคราะห์ผลเปรียบเทียบผลที่ได้เมื่อใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ต่างชนิดกันและผลของอุณหภูมิต่อค่าการละลายได้ของสารในระบบ



รูปที่ 3.2 เครื่องหาปริมาณน้ำในตัวอย่างด้วยวิธีการไทเทรตแบบคาร์ลฟิชเชอร์ (Metrohm, 756 KF)



รูปที่ 3.3 แผนผังการทดลองตอนที่ 1 (หัวข้อ 3.2)

### 3.3 การทดลองหาค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์

สารละลายผสมของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ถูกเตรียมให้มีความเข้มข้นในช่วง 0-100 %โดยมวล (มวลรวม 30 กรัม) ปิดฝาป้องกันการระเหย แล้วกวนสารให้ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน สัดส่วนมวล สัดส่วนโมล และสัดส่วนปริมาตรของสารละลายระบบของเหลวสององค์ประกอบคำนวณได้จากสมการที่ 3.17-3.19 ค่าความหนาแน่นของสารละลายที่อุณหภูมิ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ความดัน 1

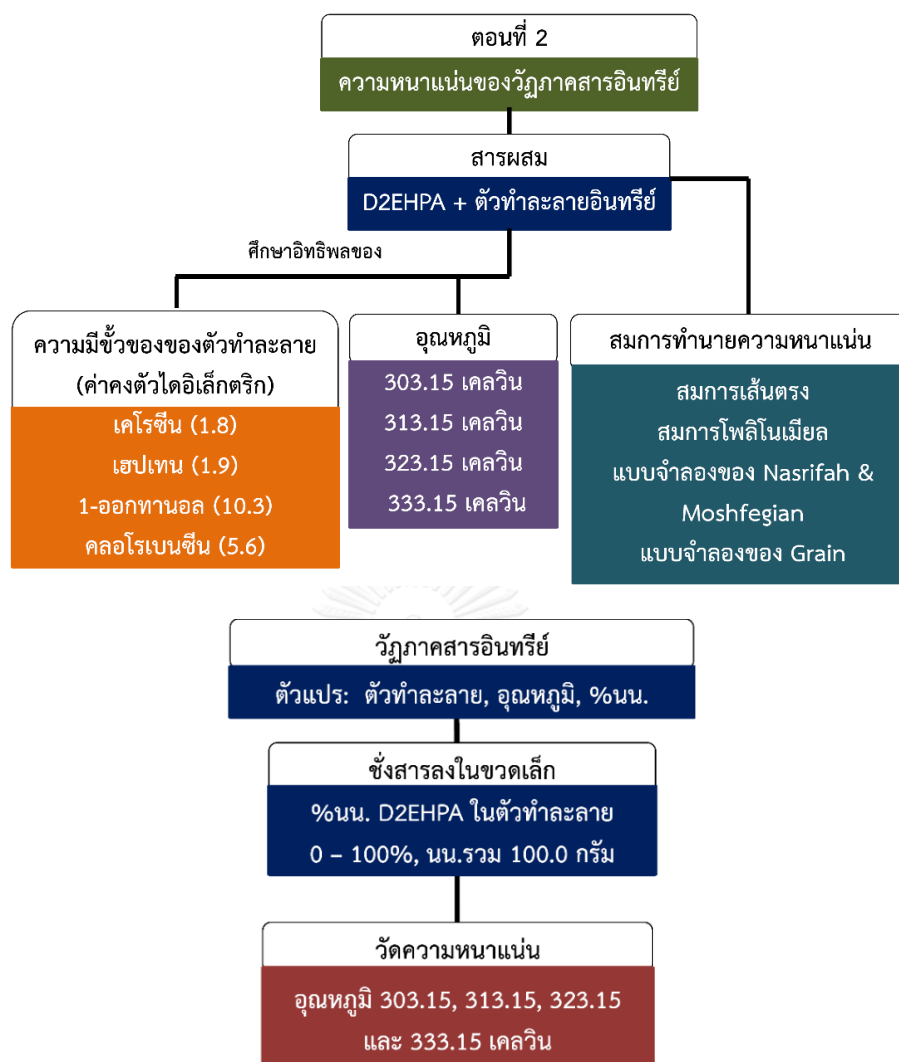
บรรยากาศ (0.1 เมกะปาสคาล) วิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องวัดความหนาแน่นแบบอัตโนมัติ ยี่ห้อ Anton Paar รุ่น DMA 4500 บันทึกค่าความหนาแน่นของสารละลายที่อุณหภูมิและความเข้มข้นต่างๆ ความคลาดเคลื่อนในการควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่  $\pm 0.01$  เคลวิน เครื่องมือวัดจะดูดตัวอย่างปริมาณ 1-2 มิลลิลิตร เข้าไปในท่อภายในที่เกิดการสั่นตลอดเวลา (oscillating tube) เมื่อตัวอย่างเข้าไปในท่อจะทำให้ท่อมีมวลเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลต่อความถี่ในการสั่นของท่อที่เปลี่ยนไป จากนั้นเครื่องจะแปลงค่าความถี่ที่เปลี่ยนไปนี้เป็นความหนาแน่นของของเหลวโดยอาศัยกราฟมาตรฐานของเครื่อง วิธีการวิเคราะห์ดังกล่าวนี้ตรงตามมาตรฐาน ASTM D 4052 การทวนสอบความแม่นยำของเครื่องมือวัดทำได้โดยการวัดความหนาแน่นของอากาศที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $0.00116 \pm 0.00001$  กรัม/ลบ.ซม. และความหนาแน่นของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันมีค่าเท่ากับ  $0.99567 \pm 0.00001$  กรัม/ลบ.ซม. ในแต่ละตัวอย่างจะทำการทดลองวัดความหนาแน่น 3 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ยแล้วจึงรายงานผล [สมการที่ 3.1](#) แสดงวิธีการคำนวณค่าความหนาแน่นของตัวอย่างซึ่งเครื่องมือทดสอบจะคำนวณและแสดงผลออกมาที่หน้าจอ

$$\text{Density, g/mL at } t = d_w + K \left( T_s^2 - T_w^2 \right) \quad (3.1)$$

เมื่อ  $T_w$  คือ คาบการสั่นของเซลล์ที่บรรจุน้ำอยู่ภายใน  
 $T_s$  คือ คาบการสั่นของเซลล์ที่บรรจุตัวอย่างทดสอบอยู่ภายใน  
 $d_w$  คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ  
 $K$  คือ ค่าคงตัวของเครื่องมือ



รูปที่ 3 4 เครื่องวัดความหนาแน่นแบบอัตโนมัติที่ใช้ในการทดลอง (Anton Paar, DMA 4500)



รูปที่ 3.5 แผนผังการทดลองตอนที่ 2 (หัวข้อ 3.3)

### 3.4 การทดลองหาค่าความความหนืดของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + สารตัวทำละลายอินทรีย์

สารละลายผสมของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ถูกเตรียมให้มีความเข้มข้นในช่วง 0-100 %โดยมวล (มวลรวม 30 กรัม) ปิดฝาป้องกันการระเหย แล้วกวนสารให้ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นวัดความหนืดของสารละลายที่อุณหภูมิ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล ด้วยเครื่องวัดความหนืดแบบอัตโนมัติ ยี่ห้อ Cannon รุ่น CAV-2000 ความคลาดเคลื่อนในการควบคุมอุณหภูมิอยู่ที่  $\pm 0.01$  เคลวิน ความแม่นยำในการจับเวลาของอุปกรณ์ตรวจจับอยู่ที่  $\pm 0.01$  วินาที หลักการ

ทำงานของเครื่องคือ ตัวอย่างปริมาณ 2 มิลลิลิตรจะถูกดูดขึ้นไปยังด้านบนสุดของท่อแคปิลลารี (capillary tube) ที่ทราบเส้นผ่านศูนย์กลางแน่นอน ซึ่งมีกระเปาะขนาดต่างกันอยู่ 3 ตำแหน่ง ทำหน้าที่ตรวจจับการไหลผ่านของของเหลว จากนั้นของเหลวจะค่อยๆ ไหลจากด้านบนลงสู่ด้านล่างตามแรงโน้มถ่วง เมื่อผ่านกระเปาะต่างๆ อุปกรณ์ตรวจวัดจะทำการบันทึกเวลาเริ่มต้นและเวลาสุดท้ายที่ของเหลวไหลผ่าน จากนั้นนำเวลาที่ได้ไปแปลงเป็นความหนืดไคเนมาติกส์ซึ่งเป็นผลคูณระหว่างเวลาที่ไหลกับค่าคงตัวของท่อรูเล็ก (สมการที่ 3.2) วิธีการวิเคราะห์ดังกล่าวนี้ตรงตามมาตรฐาน ASTM D 445 [83] ต่อมานำค่าความหนืดที่ได้จากเครื่องมาคำนวณเป็นความหนืดไดนามิกส์โดยการคูณกันระหว่างความหนาแน่นกับความหนืดไคเนมาติกส์ (สมการที่ 3.3)

$$\text{Kinematic viscosity, mm}^2/\text{s}, \nu_{1,2} = C \cdot t_{1,2} \quad (3.2)$$

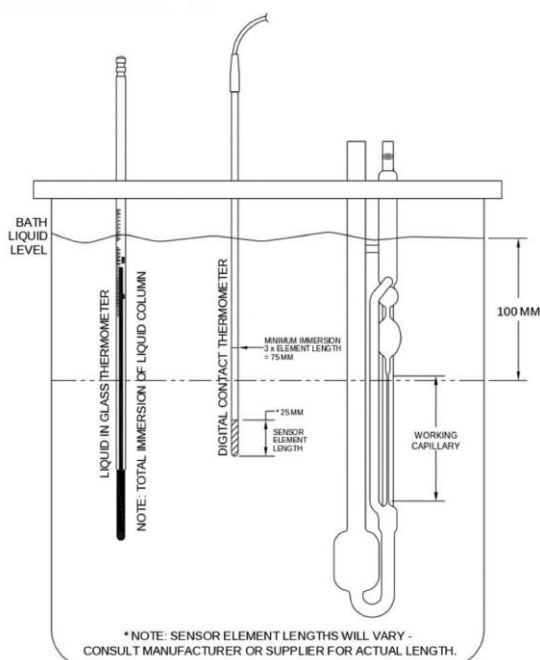
$$\text{Dynamic viscosity, mPa}\cdot\text{s}, \eta = \nu \times \rho \times 10^{-3} \quad (3.3)$$

เมื่อ  $\nu_{1,2} = \nu$  คือ ความหนืดไคเนมาติกส์เฉลี่ยสำหรับการทดสอบครั้งที่ 1 ( $\nu_1$ ) และ 2 ( $\nu_2$ )

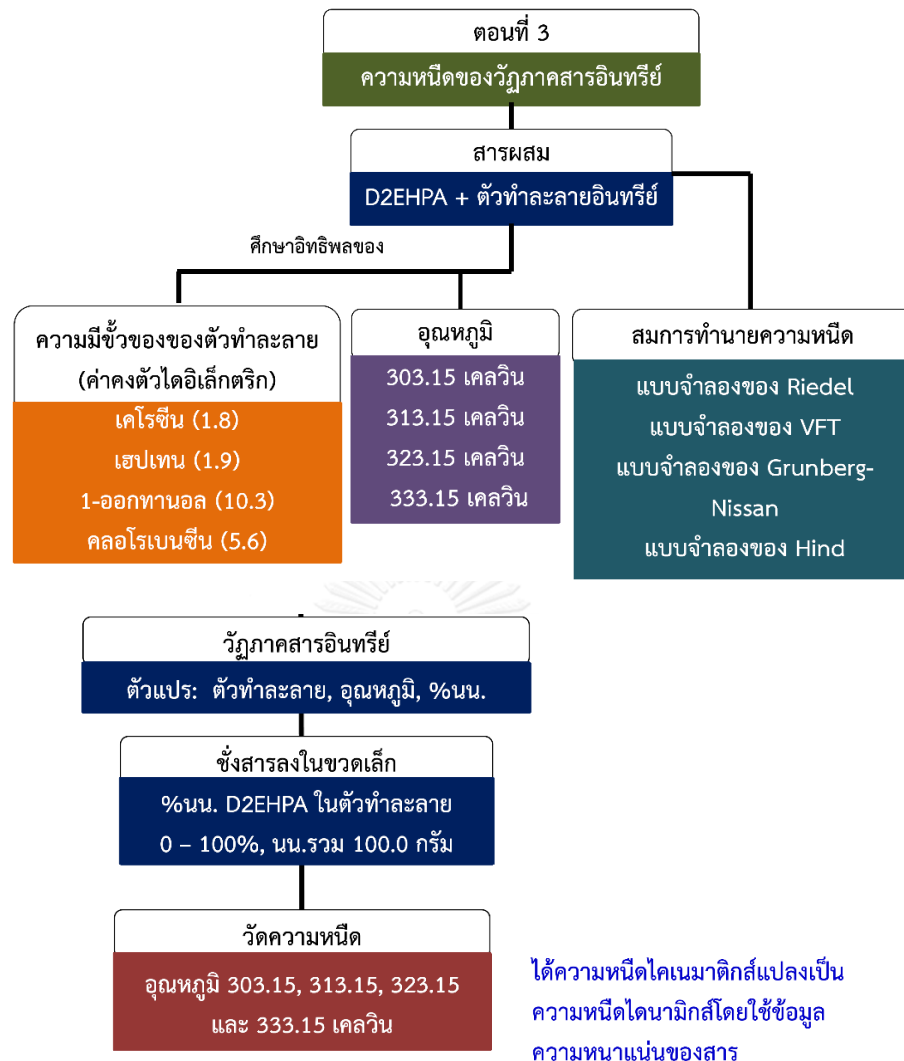
$C$  คือ ค่าคงตัวของท่อแคปิลลารีที่ได้จากการสอบเทียบ

$t_{1,2}$  คือ ระยะเวลาในการไหลเฉลี่ยสำหรับการทดสอบครั้งที่ 1 ( $t_1$ ) และ 2 ( $t_2$ )

$\rho$  คือ ความหนาแน่นของของเหลว ณ อุณหภูมิที่ทดสอบ



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความหนืดแบบอัตโนมัติที่ใช้ในการทดลอง (Cannon, CAV-2000)



รูปที่ 3.7 แผนผังการทดลองตอนที่ 3 (หัวข้อ 3.4)

### 3.5 การทดลองการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายซุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

สายป้อนในงานวิจัยนี้เป็นน้ำล้างชิ้นงานในกระบวนการชุบเคลือบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งทำการเก็บจากบ่อน้ำล้างชิ้นงานจริงของโรงงานคานิเจน (Kanigen) บริษัท ไทยปาร์คเกอร์โรซิง จำกัด ในครั้งเดียวและเก็บไว้ใช้ในการทดลองตลอดการศึกษา น้ำล้างชิ้นงานนี้ถือเป็นน้ำเสียในกระบวนการผลิตและต้องทำการเปลี่ยนถ่ายทุกวัน ในขั้นแรกของการศึกษาการสกัดแยกนิกเกิลจากสารละลายนี้ เริ่มต้นด้วยการตรวจวัดปริมาณองค์ประกอบโลหะที่สนใจรวมทั้งไอออนอื่นๆในน้ำเสียดังกล่าวก่อน โดยทำการวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง และทำการตรวจวัดปริมาณโลหะที่สนใจ โดย สังกะสี และ

อลูมิเนียม วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP)-OES ส่วนนิกเกิล คลอไรด์ ซัลเฟต และไฮโปฟอสไฟท์ วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรต ผลการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 คุณลักษณะของสารละลายจากบ่อน้ำล้างชิ้นงานที่ใช้เป็นสารละลายป้อน

คุณลักษณะเฉพาะ	
ลักษณะทางกายภาพ	สารละลายใส สีเขียว
ความเข้มข้นนิกเกิล(II) ไอออน ( $\text{Ni}^{2+}$ )	3.5 กรัม/ลิตร
ความเข้มข้นซัลเฟตไอออน ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	5.4 กรัม/ลิตร
ความเข้มข้นคลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ )	0.8 กรัม/ลิตร
ความเข้มข้นสังกะสี ( $\text{Zn}^{2+}$ )	0.05 กรัม/ลิตร
ความเข้มข้นอลูมิเนียม ( $\text{Al}^{3+}$ )	0.02 กรัม/ลิตร
ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	5.4
ความเข้มข้นโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์	7.3 กรัม/ลิตร
การนำไฟฟ้า	44,210 $\mu\text{S}/\text{cm}$

ในการทดลองนี้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัดแยกนิกเกิล(II) ไอออน อันได้แก่ ชนิดตัวทำละลาย อุณหภูมิของระบบ และระยะเวลาในการสกัด สารละลายสกัดเป็นวัฏภาคสารอินทรีย์ระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัล เฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ความเข้มข้นของ D2EHPA เท่ากับ 0.5 โมล/ลิตร

ละลายป้อนและสารละลายถูกผสมและปั่นกวนเข้าด้วยกันในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1:1, 1:1.5, 1:2 และ 1:3 (ปริมาตร 1 ส่วน = 30 มิลลิลิตร) ที่อุณหภูมิ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัดคือ 10, 20, 40, 60 และ 90 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนด ตั้งสารละลายทิ้งไว้ 30 นาที เพื่อให้ทั้งสองวัฏภาคแยกชั้นออกจากกัน จากนั้นเก็บตัวอย่างวัฏภาคน้ำเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณนิกเกิล(II) ไอออน ด้วยวิธีการไทเทรตแบบการเกิดสารเชิงซ้อนกับเอทิลีนไดเอมีน เตตระอะซิติกแอซิด (ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA) โดยใช้เมอร์เรกไซด์ (murexide) เป็นอินดิเคเตอร์ (เป็นของผสมระหว่างเมอร์เรกไซด์กับโซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) ในสัดส่วน 1 ต่อ 200 โดยน้ำหนัก)

การหาปริมาณนิกเกิล(II) ไอออนในวัฏภาคน้ำด้วยวิธีการไทเทรตทำได้โดยการเจือจางสารละลายตัวอย่าง 10 เท่าด้วยน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร (ตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร + น้ำกลั่น 90 มิลลิลิตร) ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นปรับสภาพสารละลายให้แตกต่าง (pH  $\approx$  8) โดยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ปริมาตร 10 มิลลิลิตรลงไป ตามด้วยอินดิเค

เตอร์เมอร์เรกไซค์ปริมาณ 2 ซ้อนชา หมุนวนให้ของแข็งละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกันจะได้สารละลายสีเหลือง จากนั้นทำการไทเทรตด้วยด้วย EDTA ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร (ใช้บิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร) จนถึงจุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงเลือดนก ทำซ้ำอีก 2 ครั้ง บันทึกปริมาตร EDTA ที่ใช้แล้วคำนวณย้อนกลับเป็นความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน ดังสมการที่ 3.5

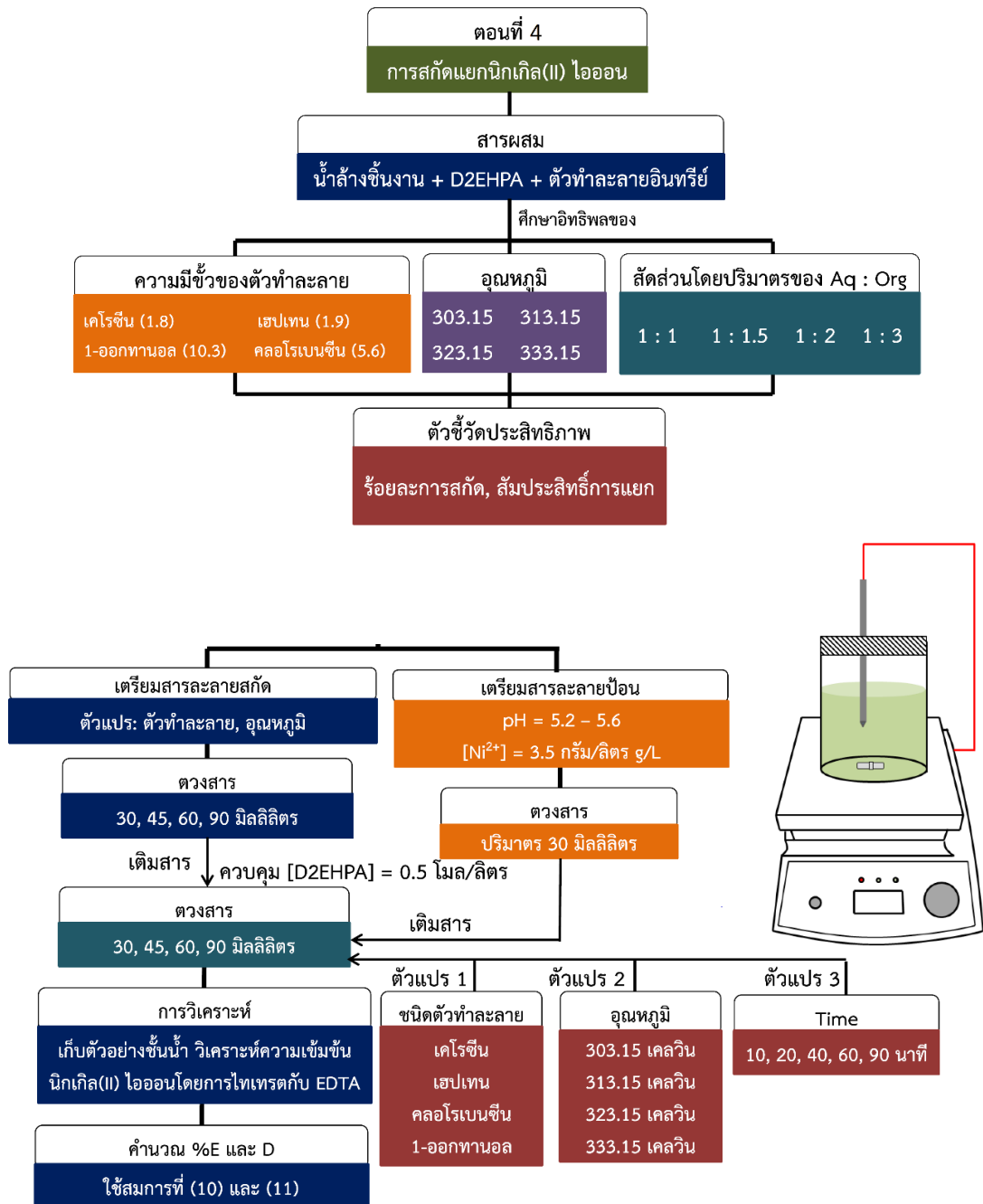
ปฏิกิริยาการไทเทรตที่เกิดขึ้นคือ



จากสมการที่ 3.4 จะเห็นได้ว่า  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{EDTA}^{4-}$  ทำปฏิกิริยากันพอดีที่สัดส่วนโมล 1 : 1 ดังนั้น สามารถคำนวณความเข้มข้นของ  $\text{Ni}^{2+}$  ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{mole}_{\text{Ni}} &= \text{mole}_{\text{EDTA}} \\ \frac{m_{\text{Ni}} \text{ g}}{M_{\text{Ni}} \text{ g/mol}} &= C_{\text{EDTA}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot V_{\text{EDTA}} \text{ mL} \\ m_{\text{Ni}} \text{ g} &= 0.01 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot V_{\text{EDTA}} \text{ mL} \cdot 58.69 \text{ g/mol} \\ C_{\text{Ni}} \text{ g/L} &= 0.05869 \cdot V_{\text{EDTA}} \text{ mL} \end{aligned} \quad (3.5)$$





รูปที่ 3.8 แผนผังการทดลองตอนที่ 4 (หัวข้อ 3.5)

### 3.6 การคำนวณ

#### 3.6.1 สัดส่วนมวลของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^3 m_i} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $m_i$  คือ มวลของสาร  $i$   
 $i = 1$  แทน น้ำ ,  $i = 2$  แทน D2EHPA ,  $i = 3$  แทน ตัวทำละลายอินทรีย์ [64]

#### 3.6.2 สัดส่วนโมลของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบ

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_{i=1}^3 (m_i / M_i)} \quad (3.7)$$

เมื่อ  $M_i$  คือ มวลโมเลกุลของสาร  $i$  [64]

#### 3.6.3 ความไม่แน่นอนมาตรฐาน (standard uncertainty)

$$u(x_i) = \left( \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

$$x_i = \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{i,k} \quad (3.9)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนครั้งของการทดลองที่เป็นอิสระต่อกัน  
 $x_{i,k}$  คือ ค่าที่ได้จากการทดลองที่สภาวะเดียวกันของการวัด

### 3.6.4 ความชันของเส้นเชื่อมวัฏภาค (Slope of tie-line)

$$S = \frac{w_{23} - w_{21}}{w_{33} - w_{31}} \quad (3.10)$$

- เมื่อ  $w_{21}$  คือ สัดส่วนมวลของ D2EHPA ในวัฏภาคน้ำ  
 $w_{23}$  คือ สัดส่วนมวลของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์  
 $w_{31}$  คือ สัดส่วนมวลของตัวทำละลายอินทรีย์ในวัฏภาคน้ำ  
 $w_{33}$  คือ สัดส่วนมวลของตัวทำละลายอินทรีย์ในวัฏภาคสารอินทรีย์

### 3.6.5 สมการ Bachman

$$w_{23} = A + B \left( \frac{w_{23}}{w_{11}} \right) \quad (3.11)$$

- เมื่อ  $w_{11}$  คือ สัดส่วนมวลของน้ำในวัฏภาคน้ำ  
 $A$  และ  $B$  คือ ค่าคงตัว [84]

### 3.6.6 สมการ Apelblat

สมการ Apelblat เป็นสมการที่ใช้ทำนายค่าการละลายของตัวถูกละลายเมื่ออุณหภูมิของระบบเปลี่ยนไป [85, 86] โดยทั่วไปแล้วจะนำไปใช้ในระบบสมดุลของของผสมสององค์ประกอบ (binary mixtures equilibrium) เช่น (1) สมดุลวัฏภาคของแข็ง-ของเหลวของกรดเบนโซอิก-น้ำ [87] , กรดไทโอมาลิก-ตัวทำละลายอินทรีย์ [88] และ (2) สมดุลวัฏภาคของเหลว-เหลว [89] เป็นต้น นอกจากนี้สมการ Apelblat ยังถูกนำมาประยุกต์ใช้ในสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบได้เช่น สมดุลของไฮดรอกซี-เอทานอล-น้ำ เป็นต้น

$$\ln x_1 = a + \frac{b}{T} + c \ln T \quad (3.12)$$

เมื่อ  $T$  คือ อุณหภูมิ หน่วย เคลวิน  
 $a$   $b$  และ  $c$  คือ ค่าคงตัว

สามารถหาตัวแปร  $a$ ,  $b$  และ  $c$  ได้โดยใช้ข้อมูลการละลายของตัวถูกละลาย ( $x_1$ ) ที่อุณหภูมิ ( $T$ ) ต่างๆ

### 3.6.7 สมการ van't Hoff

การคำนวณค่าสัดส่วนโมลการละลายของตัวถูกละลายสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่างค่า  $\ln x_1$  และ  $1/T$  ดังสมการที่ 3.13 [90, 91]

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_d}{RT} + \frac{\Delta S_d}{R} \quad (3.13)$$

เมื่อ  $\Delta H_d$  คือ ค่าเอนทัลปีของการละลายของตัวถูกละลาย หน่วย  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta S_d$  คือ ค่าเอนโทรปีของการละลายของตัวถูกละลาย หน่วย  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$   
 $R$  คือ ค่าคงตัวของแก๊ส =  $8.315 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

จากการทดลองหาค่า  $x_1$  ที่อุณหภูมิ  $T$  นำค่าที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln x_1$  และ  $1/T$  จะได้สมการเส้นตรง ซึ่งมีความชันเท่ากับ  $-\Delta H_d / R$  และ  $-\Delta S_d / R$

### 3.6.8 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์ (Relative average deviation, RAD)

$$\text{RAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{cal}}}{x_{i,\text{exp}}} \right| \quad (3.14)$$

เมื่อ  $N$  คือ จำนวนข้อมูลที่ได้จากการทดลอง  
 $x_{i,\text{exp}}$  คือ ค่าที่ได้จากการทดลอง  
 $x_{i,\text{cal}}$  คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณ

### 3.6.9 พลังงานกิบส์ของการละลายของตัวถูกละลาย (Dissolution Gibbs energy, $\Delta G_d$ ) [92]

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T\Delta S_d \quad (3.15)$$

$$\Delta G_d = -RT \ln x_1 \quad (3.16)$$

### 3.6.10 สัดส่วนมวลของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ (วัฏภาคสารอินทรีย์)

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^2 m_i} \quad (3.17)$$

เมื่อ  $i = 1$  แทน D2EHPA ,  $i = 2$  แทน ตัวทำละลายอินทรีย์ [64]

### 3.6.11 สัดส่วนโมลของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ (วัฏภาคสารอินทรีย์)

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_{i=1}^2 (m_i / M_i)} \quad (3.18)$$

### 3.6.12 สัดส่วนปริมาตรของสารในระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ (วัฏภาคสารอินทรีย์)

$$\phi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^2 V_i} \quad (3.19)$$

เมื่อ  $V_i$  คือ ปริมาตรของสาร  $i$

### 3.6.13 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, $\sigma$ )

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{cal}})^2}{N - k}} \quad (3.20)$$

### 3.6.14 การทำนายค่าความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์

สมการเส้นตรง

$$\rho_i = a_0 + a_1 T \quad (3.21)$$

สมการพหุนามเมียร์

$$\rho_i = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (3.22)$$

เมื่อ  $\rho_i$  คือ ความหนาแน่นของของเหลวบริสุทธิ์ กรัม/ลบ.ซม.

$a_0$   $a_1$   $b_0$   $b_1$  และ  $b_2$  คือ ค่าคงตัว [56]

แบบจำลอง Nasrifah & Moshfegian (NM model)

$$\rho_i = \rho_c \rho_0 \quad (3.23)$$

$$\rho_0 = 1 + 1.1688 \left(1 - \frac{T_r}{\alpha}\right)^{1/3} + 1.8177 \left(1 - \frac{T_r}{\alpha}\right)^{2/3} - 2.6581 \left(1 - \frac{T_r}{\alpha}\right)^{3/3} + 2.1613 \left(1 - \frac{T_r}{\alpha}\right)^{4/3} \quad (3.24)$$

$$\alpha = \left[1 + C_1 (1 - T_r^{0.5}) + C_2 (1 - T_r^{0.5})^2 + C_3 (1 - T_r^{0.5})^3\right]^2 ; T_r < 1 \quad (3.25)$$

$$\alpha = \left[1 + C_1 (1 - T_r^{0.5})\right]^2 ; T_r > 1 \quad (3.26)$$

- เมื่อ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นวิกฤติของของเหลวบริสุทธิ์ หน่วย กรัม/ลบ.ซม.  
 $\alpha$  คือ พจน์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ Mathias และ Copeman  
 $T_r$  คือ อุณหภูมิลด ไม่มีหน่วย  
 $C_1$   $C_2$  และ  $C_3$  คือ พารามิเตอร์ที่ขึ้นกับความดันไอ สำหรับสารแต่ละชนิด [93]

### แบบจำลอง Grain

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_b} \left[ 3 - 2 \left( \frac{T}{T_b} \right) \right]^n \quad (3.27)$$

- เมื่อ  $V_b$  คือ ปริมาตรโมลาร์ที่อุณหภูมิจุดเดือดปกติของสารบริสุทธิ์ [94] หน่วย ลบ.ซม./โมล  
 $T_b$  คือ อุณหภูมิจุดเดือดปกติ หน่วย เคลวิน  
 $n$  คือ เลขยกกำลัง โดยสำหรับสารประเภทแอลกอฮอล์จะมีค่า  $n = 0.25$  , สารประเภทไฮโดรคาร์บอนมีค่า  $n = 0.29$  และสารอินทรีย์อื่นๆมีค่า  $n = 0.31$  [95]

### 3.6.15 การทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ

#### สมการสารละลายอุดมคติ

$$\rho_m = \phi_1 \rho_1 + \phi_2 \rho_2 \quad (3.28)$$

#### สมการเส้นตรง

$$\rho_m = c_0 + c_1 \phi_1 \quad (3.29)$$

$$\rho_m = d_0 + d_1 T \quad (3.30)$$

- เมื่อ  $\rho_m$  คือ ความหนาแน่นของระบบสององค์ประกอบ [96]

### 3.6.16 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกิน (Excess molar volume, $V_\phi^E$ )

$$V^E = V_m - (x_1V_1 - x_2V_2) \quad (3.31)$$

$$V^E = \left( \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho_m} \right) - \left( \frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} \right) \quad (3.32)$$

### 3.6.17 ปริมาตรโมลาร์ปรากฏ (Apparent molar volume, $V_\phi$ ) [97]

$$V_{\phi,1} = \left( \frac{x_2M_2}{x_1} \right) \left( \frac{\rho_2 - \rho_m}{\rho_2\rho_m} \right) + \frac{M_1}{\rho_m} \quad (3.33)$$

$$V_{\phi,2} = \left( \frac{x_1M_1}{x_2} \right) \left( \frac{\rho_1 - \rho_m}{\rho_1\rho_m} \right) + \frac{M_2}{\rho_m} \quad (3.34)$$

### 3.6.18 สัมประสิทธิ์การขยายทางความร้อน (Thermal expansion coefficient) [98]

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (3.35)$$

### 3.6.19 การทำนายค่าความหนืดของของเหลวบริสุทธิ์

แบบจำลอง Riedel [99]

$$\eta_i = \exp \left( R_A + \frac{R_B}{T} \right) \quad (3.36)$$



แบบจำลองของ Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

$$\eta_i = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.37)$$

เมื่อ  $\eta_i$  คือ ความหนืดไดนามิกส์ของของเหลวบริสุทธิ์ หน่วย mPa.s

$R_A$   $R_B$   $\eta_0$   $B$  และ  $T_0$  คือ ค่าคงตัว [100-102]

3.6.20 การทำนายค่าความหนืดของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ

แบบจำลองของ Grunberg-Nissan [103]

$$\eta_m = \exp\left(x_1 \ln \eta_1 + (1 - x_1) \ln \eta_2 + x_1(1 - x_1)d_{12}\right) \quad (3.38)$$

แบบจำลองของ Hind [104]

$$\eta_m = \eta_1 x_1^2 + \eta_2 x_2^2 + 2x_1 x_2 \eta_{12} \quad (3.39)$$

เมื่อ  $\eta_m$  คือ ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลวสององค์ประกอบ หน่วย mPa.s

$d_{12}$  และ  $\eta_{12}$  คือ ค่าคงตัว

3.6.21 ความหนืดเบี่ยงเบน (Viscosity deviation)

$$\Delta\eta = \eta_m - x_1\eta_1 - x_2\eta_2 \quad (3.40)$$

### 3.6.22 สมการโพลีโนเมียลของ Redlich-Kister

$$\Delta Y = x_1(1-x_1) \left[ A_0 + A_1(2x_1-1) + A_2(2x_1-1)^2 + A_3(2x_1-1)^3 \right] \quad (3.41)$$

เมื่อ  $Y$  คือ สมบัติใดๆที่ต้องการสหสัมพันธ์

$A_0$   $A_1$   $A_2$  และ  $A_3$  คือ ค่าคงตัว

### 3.6.22 สมการของ Hwang

$$\Delta Y = x_1(1-x_1) \left[ B_0 + B_1x_1^3 + B_2x_2^3 \right] \quad (3.42)$$

เมื่อ  $B_0$   $B_1$  และ  $B_2$  คือ ค่าคงตัว [105]

### 3.6.23 ร้อยละการสกัดของนิกเกิล(II) ไอออน

$$\%E = \left( 1 - \frac{[Ni^{2+}]_{aq,final}}{[Ni^{2+}]_{aq,initial}} \right) \times 100 \quad (3.43)$$

เมื่อ  $[Ni^{2+}]_{aq,initial}$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล(II) ไอออนในสารละลายป้อน

$[Ni^{2+}]_{aq,final}$  คือ ความเข้มข้นสุดท้ายของนิกเกิล(II) ไอออนในสารละลายป้อน

### 3.6.24 สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออน (Distribution coefficient)

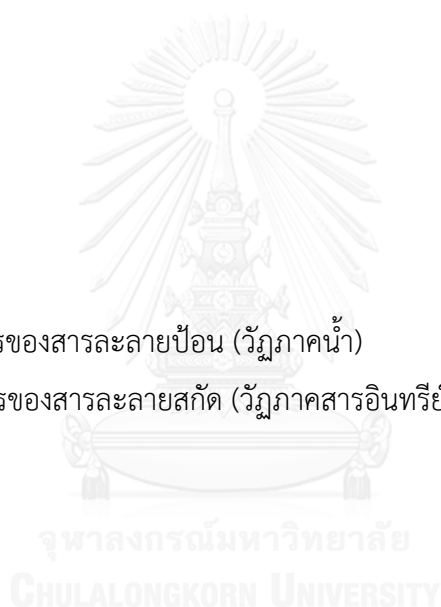
$$D = \frac{[Ni^{2+}]_{aq}}{[Ni^{2+}]_{org}} \quad (3.44)$$

เมื่อ  $[Ni^{2+}]_{aq}$  คือ ความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน ในวัฏภาคน้ำที่สภาวะสมดุล  
 $[Ni^{2+}]_{org}$  คือ ความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน ในวัฏภาคสารอินทรีย์ที่สภาวะสมดุล

### 3.6.25 อัตราส่วน A : O

$$A : O = \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (3.45)$$

เมื่อ  $V_{aq}$  คือ ปริมาตรของสารละลายป้อน (วัฏภาคน้ำ)  
 $V_{org}$  คือ ปริมาตรของสารละลายสกัด (วัฏภาคสารอินทรีย์)



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

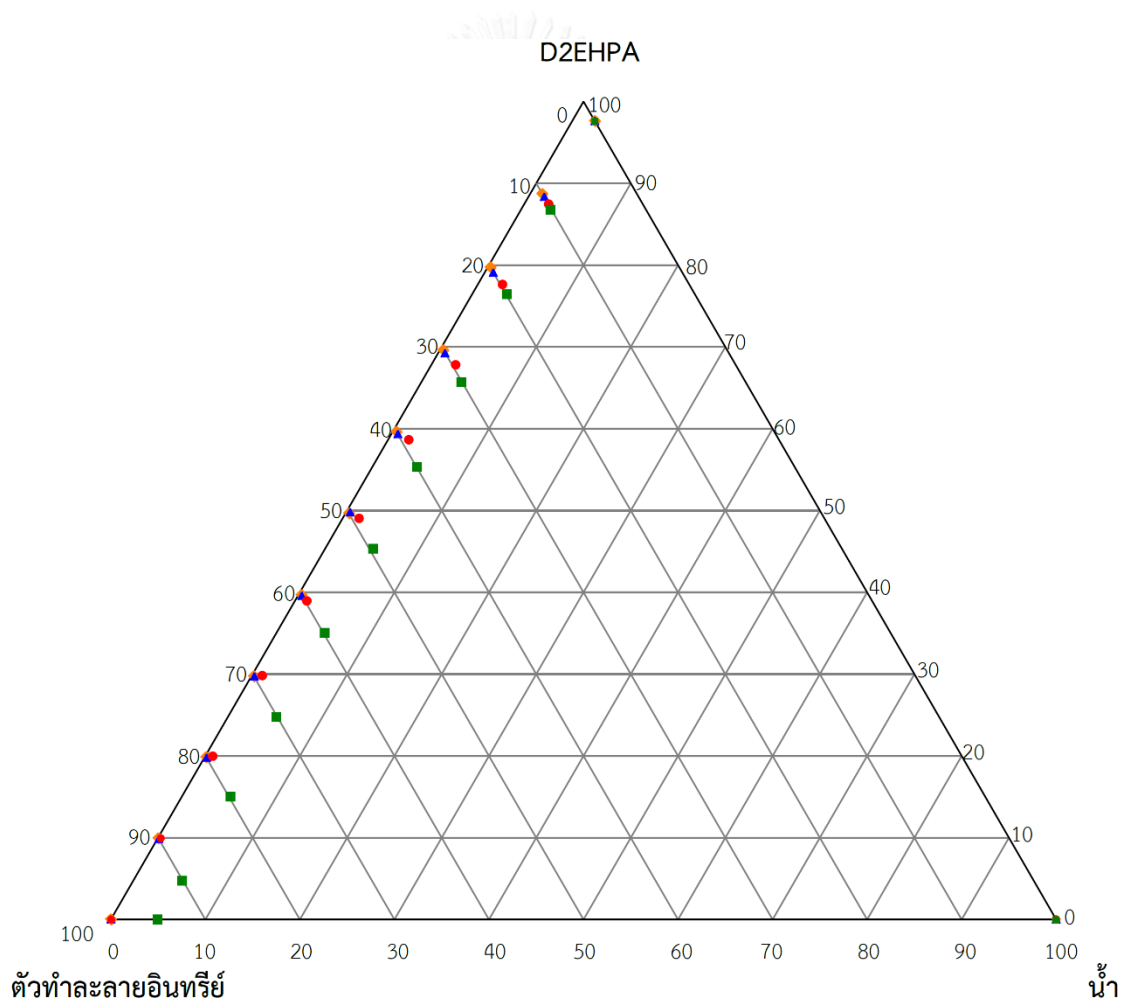
#### 4.1 สมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

ข้อมูลการละลายได้ (solubility) สำหรับสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) ที่อุณหภูมิ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ภายใต้ความดันบรรยากาศ (0.1 เมกะปาสคาล) แสดงในตารางที่ ก-1 และ ก-2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคในระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบสำหรับตัวทำละลายอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน แสดงในรูปที่ 4.1 จากผลการทดลองเมื่อพิจารณาในระบบของเหลวสององค์ประกอบ พบว่าระบบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ (เคโรซีน, นอร์มัลเฮปเทน, คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) สามารถละลายเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่ระบบของ D2EHPA + น้ำ รวมทั้ง น้ำ + ตัวทำละลายอินทรีย์ ละลายเข้ากันได้เพียงบางส่วน

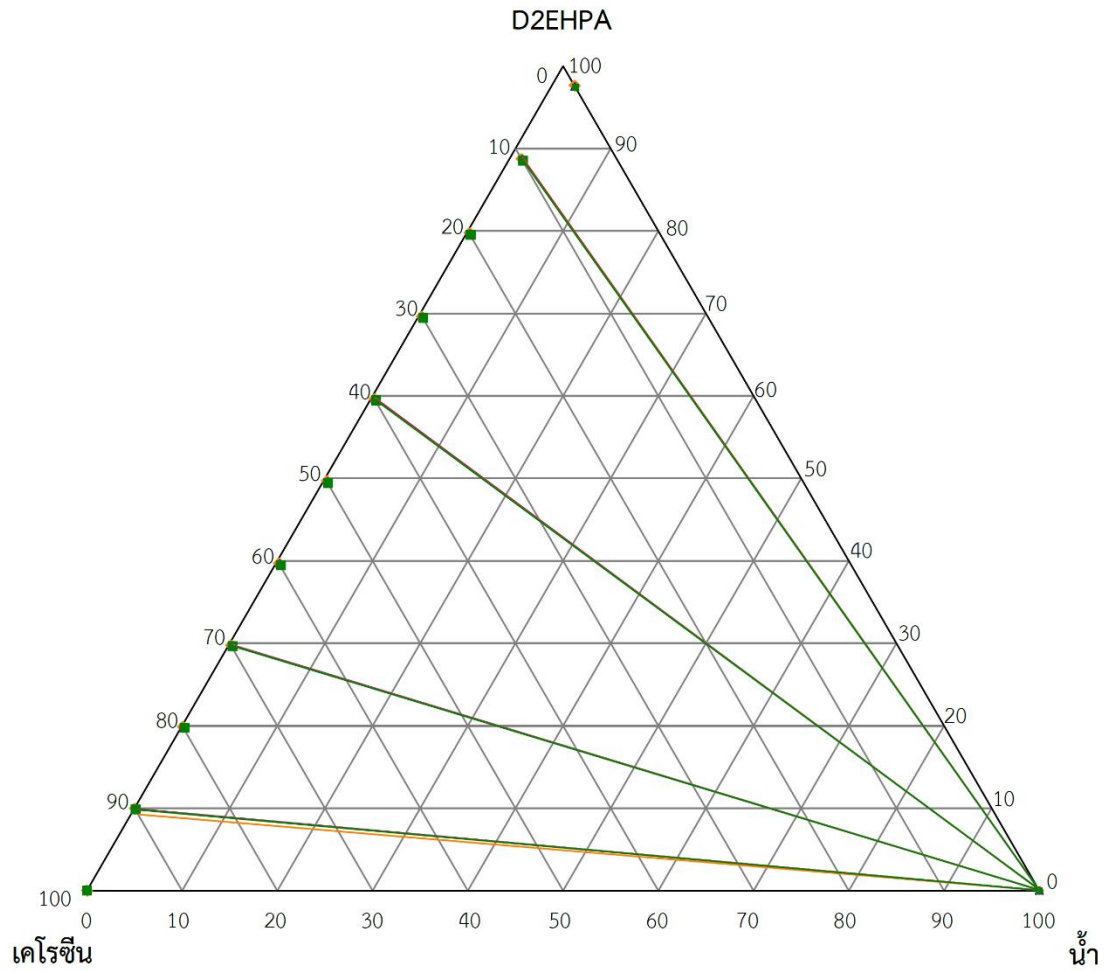
จากรูปที่ 4.1 ระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบทั้ง 4 ชนิดสามารถจัดอยู่ในสมดุลการละลายประเภทที่ 2 (type II) ตามการจำแนกของ Treybal เมื่อเปรียบเทียบทั้ง 4 ระบบที่ประกอบด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกันสามารถเรียงลำดับความสามารถในการละลายโดยพิจารณาจากพื้นที่ในแผนภูมิจากมากไปน้อยได้ดังนี้ : 1-ออกทานอล > คลอโรเบนซีน > นอร์มัลเฮปเทน > เคโรซีน ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลให้เกิดแนวโน้มในลักษณะเช่นนี้คือ สภาพขั้ว (polarity) ของตัวทำละลาย ดังที่ได้กล่าวข้างต้น น้ำจัดเป็นสารชนิดมีขั้ว และ 1-ออกทานอลเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีสภาพขั้วสูงที่สุดในบรรดาตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิดที่เลือกศึกษา ดังนั้น น้ำจึงละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์ของ 1-ออกทานอลได้มากที่สุด [106, 107] ตามสภาพความมีขั้วของโมเลกุลหรือค่าคงตัวไดโพลที่เพิ่มขึ้น [108] เนื่องจากค่าคงตัวไดโพลที่เพิ่มขึ้นของตัวทำละลายอินทรีย์บ่งบอกถึงความสามารถในการสร้างแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole force) กับโมเลกุลของน้ำ [109]

เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นจาก 303.15 ถึง 333.15 เคลวิน พบว่า ของเหลวทั้ง 3 ชนิดละลายในกันและกันได้เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และยังคงแสดงพฤติกรรมเป็นแบบ type II (รูปที่ 4.2 - 4.5) การเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ระบบส่งผลให้ความร้อนของของสารผสมเพิ่มขึ้นทั้งในวัฏภาคน้ำและวัฏภาคสารอินทรีย์ โมเลกุลของน้ำจึงเคลื่อนที่มายังวัฏภาคสารอินทรีย์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำด้วยพันธะไฮโดรเจนจะอ่อนลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น [110, 111] ส่งผล

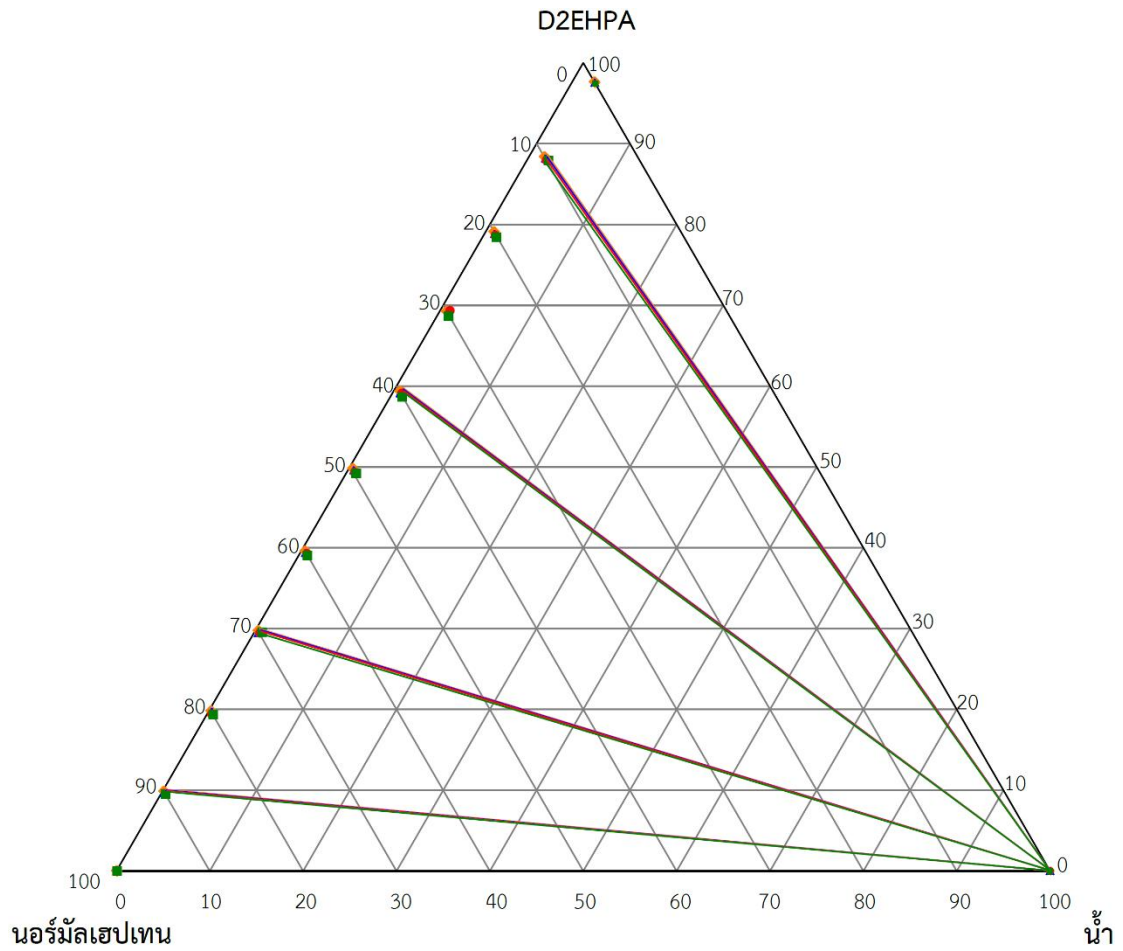
ให้น้ำ D2EHPA และตัวทำละลายอินทรีย์ละลายในกันและกันได้มากขึ้น รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิในช่วงที่ศึกษา จะเห็นได้ว่าค่าคงตัวไดอิเล็กตริกลดลงเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นในช่วง 303.15-333.15 เคลวิน โดยน้ำมีการลดลงของค่าคงตัวไดอิเล็กตริกอย่างเห็นได้ชัด ( $76.54-66.82 \text{ pF} \cdot \text{m}^{-1}$ ) ตามอุณหภูมิของระบบที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายอินทรีย์ทั้ง 3 ชนิด เปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิอย่างช้าๆ ทำให้ผลต่างระหว่างค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของน้ำและตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิดมีค่าลดลง ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ความมีขั้วของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ใกล้เคียงกันมากขึ้นน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์จึงละลายเข้ากันได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง



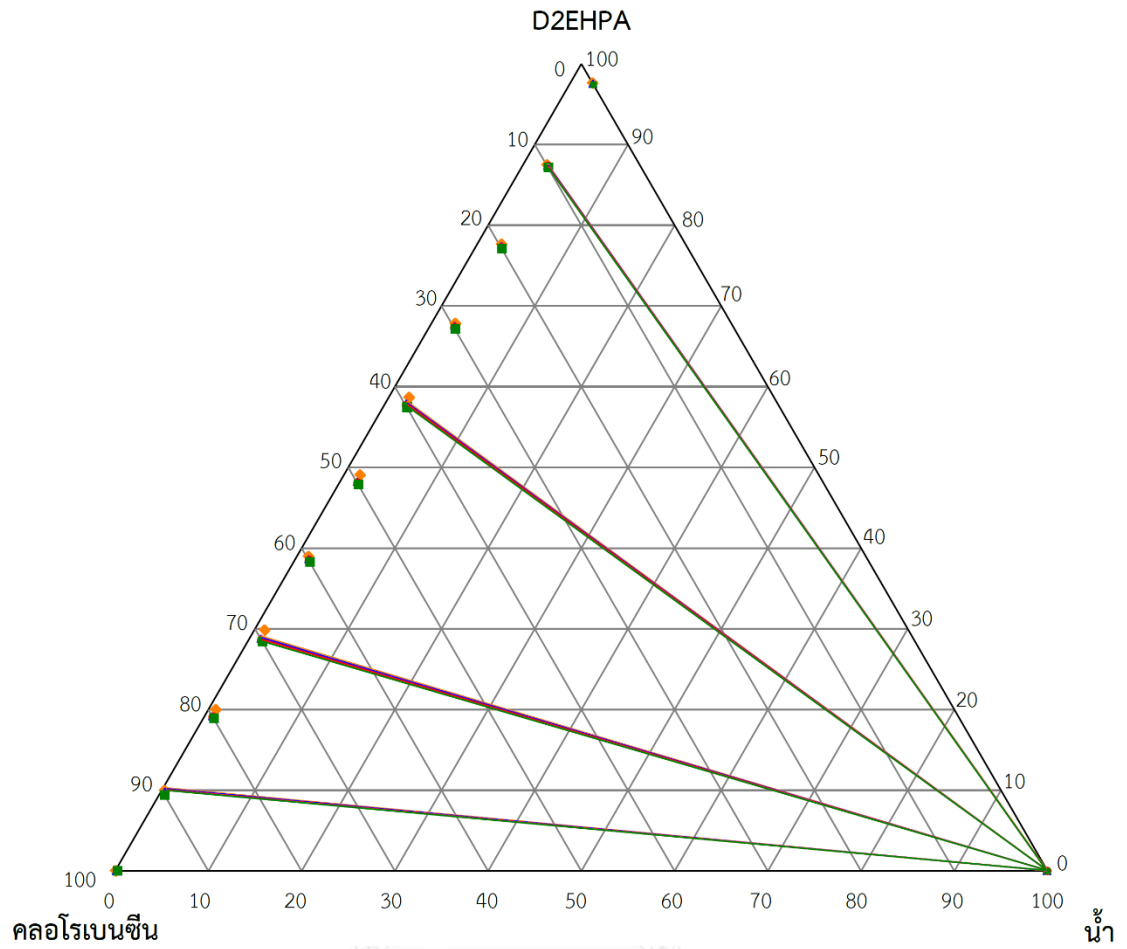
รูปที่ 4.1 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮกเซน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)



รูปที่ 4.2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + เคโรซีน (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

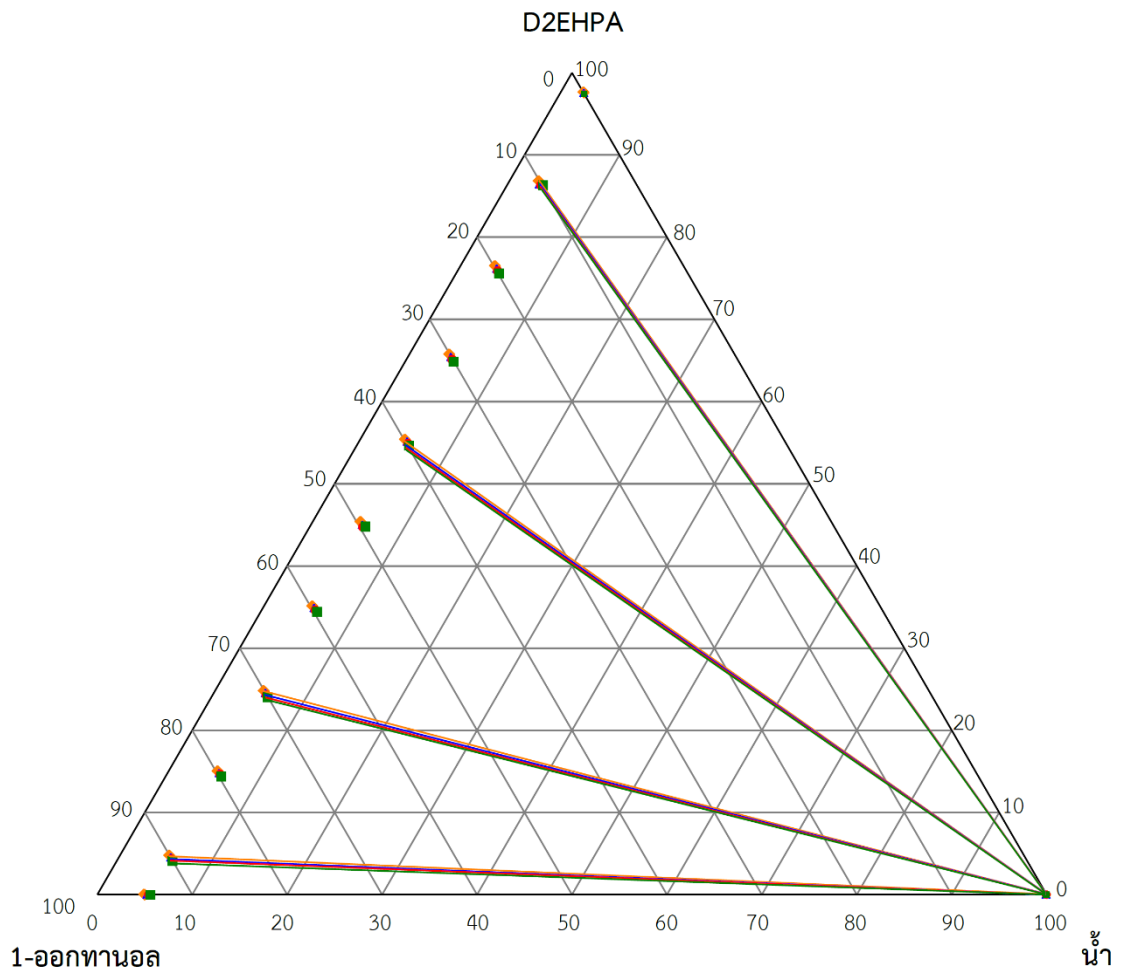


รูปที่ 4.3 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + นอร์มัลเฮปเทน (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

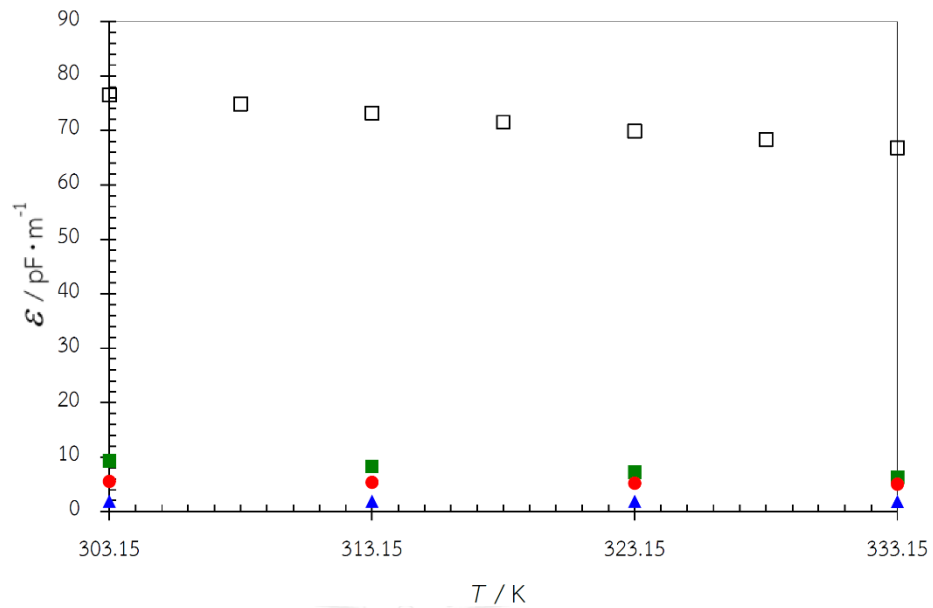


รูปที่ 4.4 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + คลอโรเบนซีน (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล



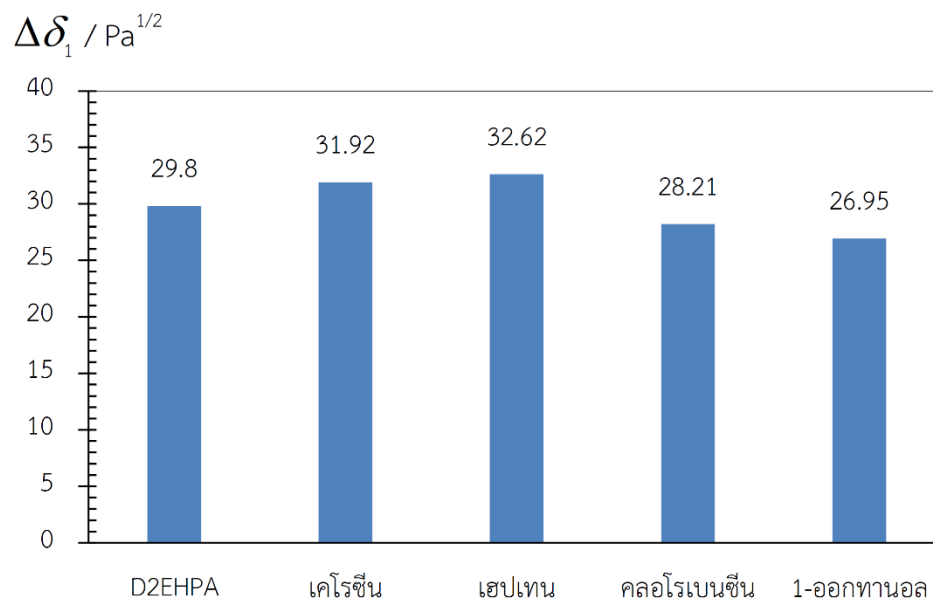


รูปที่ 4.5 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + 1-ออกทานอล (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

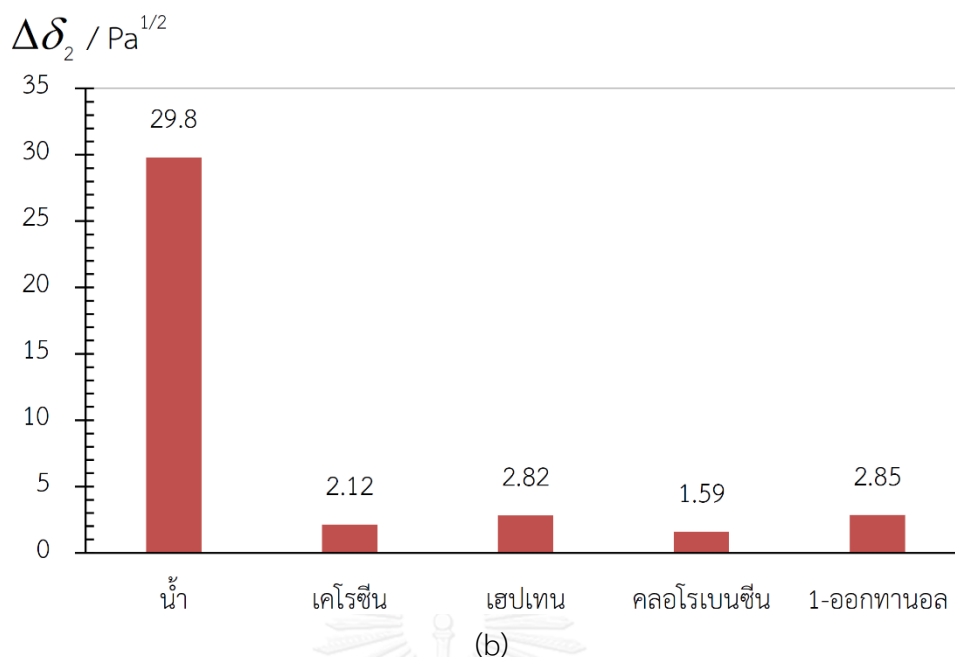


รูปที่ 4.6 ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน; น้ำ (□) [81], นอร์มัลเฮกเซน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■) [112, 113]

ในงานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้พารามิเตอร์การละลายได้ของ Hansen (Hansen solubility parameter,  $\delta$ ) [114] ในการวิเคราะห์การเข้ากันได้ในระบบของเหลวสององค์ประกอบร่วมกับผลการทดลองจริง ค่า  $\delta$  ของสารที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ ก-4 และรูปที่ 4.7



(a)



รูปที่ 4.7 ผลต่างของค่าพารามิเตอร์การละลายได้ของ Hansen ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน

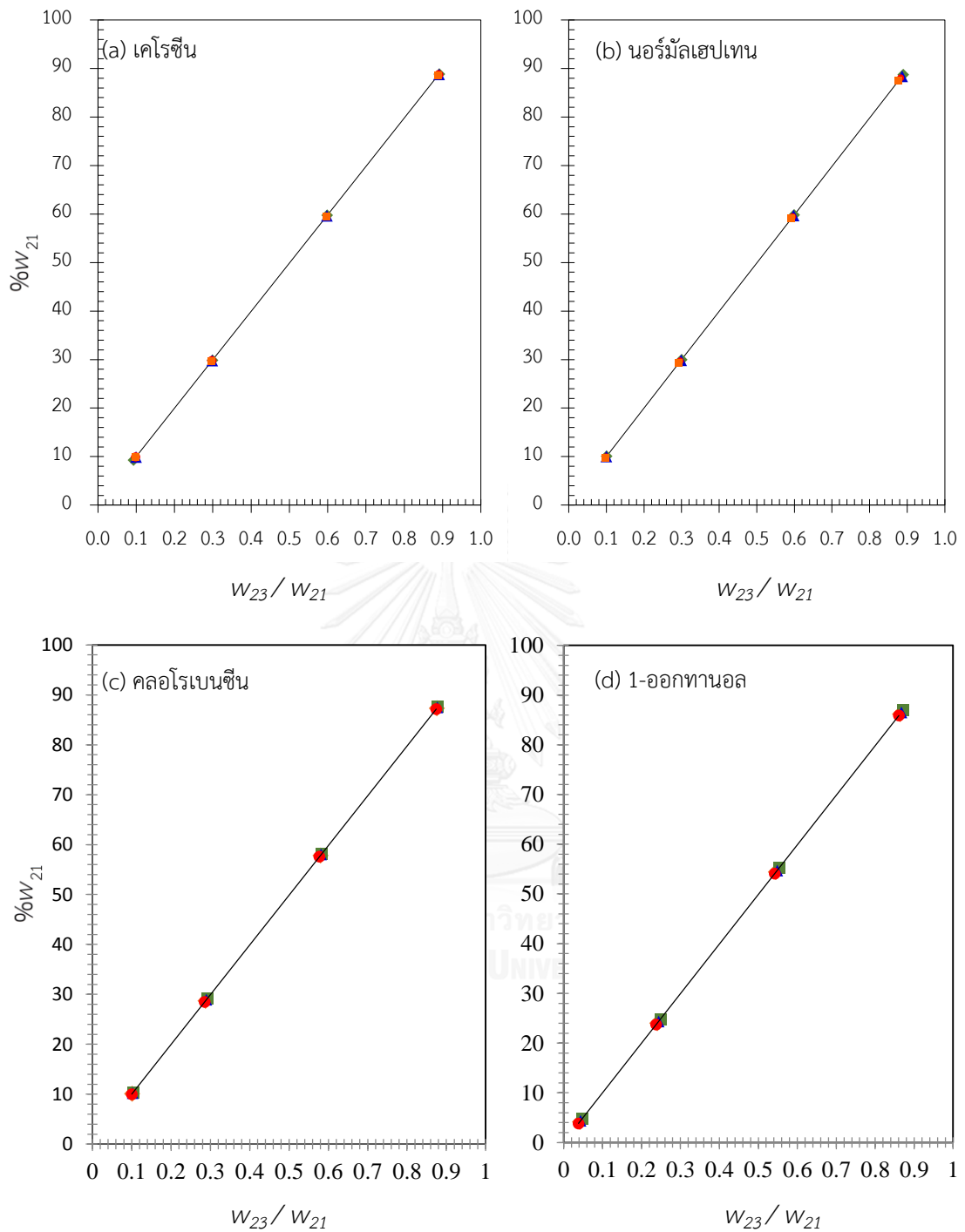
$$(a) \Delta\delta_1 = |\Delta\delta_{\text{water}} - \Delta\delta_{\text{solvent, D2EHPA}}| \quad (b) \Delta\delta_2 = |\Delta\delta_{\text{D2EHPA}} - \Delta\delta_{\text{solvent, water}}|$$

โดยหลักการแล้ว ค่า  $\delta$  สัมพันธ์กับสภาพขั้วของโมเลกุลรวมทั้งแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย [114] ดังนั้น สารที่มีค่า  $\delta$  ใกล้เคียงกัน หรือผลต่างของ  $\delta$  มีค่าน้อย จะมีความสามารถละลายในกันและกันได้ดี ในทางตรงกันข้าม สารที่มีค่า  $\delta$  ต่างกันมากๆ จะละลายในกันและกันได้เพียงบางส่วนหรือไม่ละลายเลย จากตารางที่ ก-4 ค่า  $\Delta\delta_1$  แทนผลต่างของค่า  $\delta$  ระหว่างน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์หรือ D2EHPA ส่วนค่า  $\Delta\delta_2$  แทนผลต่างของค่า  $\delta$  ระหว่าง D2EHPA และตัวทำละลายอินทรีย์หรือน้ำจากตารางที่ ก-4 จะเห็นได้ว่า ค่า  $\Delta\delta_1$  ของน้ำกับ 1-ออกทานอล มีค่าน้อยที่สุด แสดงให้เห็นว่าน้ำและ 1-ออกทานอลละลายในกันและกันได้ดี หรือน้ำสามารถละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์ที่มี 1-ออกทานอลเป็นตัวทำละลายได้ดีที่สุดในขณะเดียวกันน้ำจะละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์ที่มีเคโรซีนเป็นตัวทำละลายได้น้อยที่สุดเนื่องจากมีค่า  $\Delta\delta_1$  สูงที่สุดในบรรดาตัวทำละลายอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด แนวโน้มที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับผลการทดลองในตารางที่ ก-1 และ ก-2 เมื่อพิจารณาการละลายของ D2EHPA ในวัฏภาคสารอินทรีย์ พบว่า D2EHPA ละลายในคลอโรเบนซีนได้มากที่สุด รองมาคือออร์มัลเฮปแทนหรือเคโรซีน อย่างไรก็ตามแนวโน้มค่า  $\Delta\delta_2$  ไม่อาจกล่าวได้ว่าสอดคล้องกับการทดลองหรือไม่เนื่องจาก D2EHPA นั้นสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด จึงไม่สามารถคำนวณค่าการละลายได้ของสาร เหตุผลที่อาจใช้อธิบายแนวโน้มของค่า  $\Delta\delta_2$  จากตารางที่ ก-4 คือลำดับความเป็นขั้วของโมเลกุลและแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล กล่าวคือ การที่ 1-ออกทานอลสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกันส่งผลให้ต้อง

ใช้พลังงานที่สูงกว่าในการสลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลด้วยตัวเองเพื่อสร้างพันธะไฮโดรเจนใหม่กับโมเลกุลของ D2EHPA ดังนั้นการละลายของ D2EHPA และ 1-ออกทานอลจึงเกิดได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับตัวทำละลายอีก 3 ชนิด ซึ่งไม่มีพันธะไฮโดรเจน ในกรณีของคลอโรเบนซีน นอกจากพลังงานในการสลายพันธะจะต่ำแล้วยังสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีขั้วกับโมเลกุลของ D2EHPA เกิดการคายพลังงานออกมาทำให้ระบบมีเสถียรภาพ ในขณะที่โมเลกุลของเคโรซีนและนอร์มัลเฮปเทนมีเพียงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้วกับ D2EHPA เท่านั้น จึงคายพลังงานออกมาได้ต่ำกว่า ดังนั้น D2EHPA และคลอโรเบนซีนจึงละลายในกันและกันได้ดีที่สุด จากข้อมูลข้างต้น ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมในการละลายสารสกัด D2EHPA เพื่อสกัดโลหะไอออนจากวัฏภาคน้ำ คือ เคโรซีน เนื่องจากตัวทำละลายที่ดีจะต้องมีการปนเปื้อนของน้ำในวัฏภาคน้ำอินทรีย์น้อยที่สุด ป้องกันการสูญเสียสารสกัดไปสู่วัฏภาคน้ำให้เกิดน้อยที่สุด อีกทั้งตัวทำละลายอินทรีย์เองจะต้องไม่ละลายในวัฏภาคน้ำ [115, 116]

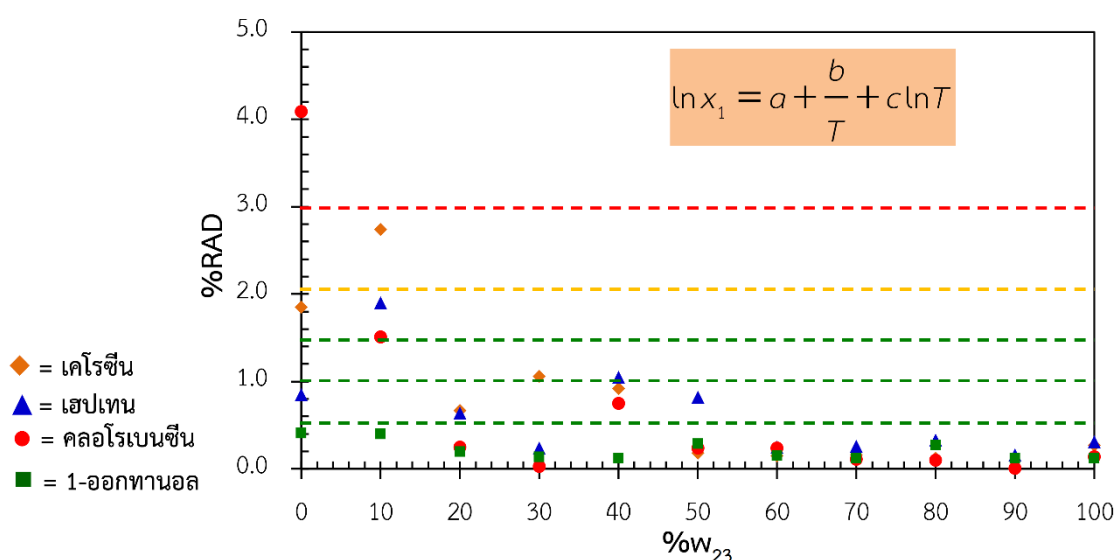
ข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค (tie-line) ของระบบของเหลวสามองค์ประกอบแสดงในตารางที่ ก-3 และรูปที่ 4.2 – 4.5 แสดงให้เห็นว่า ความชันของเส้นเชื่อมวัฏภาคลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบ เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ D2EHPA ละลายในวัฏภาคน้ำได้มากขึ้นและทำให้สัดส่วนของ D2EHPA ในวัฏภาคน้ำอินทรีย์จะลดลง หรือเมื่อพิจารณาควบคู่กับสมการที่ 3.10 อาจกล่าวได้ว่า การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในช่วง 303.15-333.15 เคลวิน ส่งผลต่อค่าการละลายได้ในวัฏภาคน้ำของ D2EHPA มากกว่าในกรณีของตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเพียงเล็กน้อย

ความแม่นยำของข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาคในตารางที่ ก-3 สามารถตรวจสอบได้จากสมการ Bachman โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $w_{23}$  (แกนตั้ง) และ  $w_{23} / w_{11}$  (แกนนอน) พบว่ากราฟมีความเป็นเส้นตรงสูง ดังแสดงในตารางที่ ก-5 และรูปที่ 4.8(a) – (d) สำหรับระบบที่มีตัวทำละลายอินทรีย์ต่างชนิดกันที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนั้นข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาคจึงมีความแม่นยำและเชื่อถือได้ นอกจากนี้ยังสามารถนำค่าคงตัว  $A$  และ  $B$  ที่ได้จากกราฟสามารถนำไปใช้คำนวณค่าการละลายได้ของ D2EHPA ในวัฏภาคน้ำอินทรีย์ตามสมการที่ 3.11



รูปที่ 4.8 สหสัมพันธ์ของสมการ Bachman กับข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาค สำหรับสมดุลวัฏภาคระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3); 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

ในงานวิจัยนี้ ค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ ( $w_{13}$ ) ที่อุณหภูมิต่างๆสามารถทำนายได้ด้วยสมการ Apelblat โดยพิจารณาเป็นระบบสององค์ประกอบระหว่าง น้ำ (1) + สารผสม (ของ D2EHPA+ตัวทำละลายอินทรีย์) (2) จากการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณพบว่ามีความแม่นยำ โดยมีค่าส่วนเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์ (relative average deviation, RAD) ในช่วง 0.01-4.09% ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ ดังแสดงในตารางที่ ก-6



รูปที่ 4.9 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการ Apelblat ทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์

หมายเหตุ เกณฑ์การยอมรับค่า %RAD

$\leq 0.5$ %RAD = ดีเยี่ยม	$\leq 1.0$ %RAD = ดีมาก
$\leq 1.5$ %RAD = ดี	$\leq 2.0$ %RAD = ยอมรับได้
$\leq 3.0$ %RAD = ไม่ดี	$\geq 3.0$ %RAD = ยอมรับไม่ได้

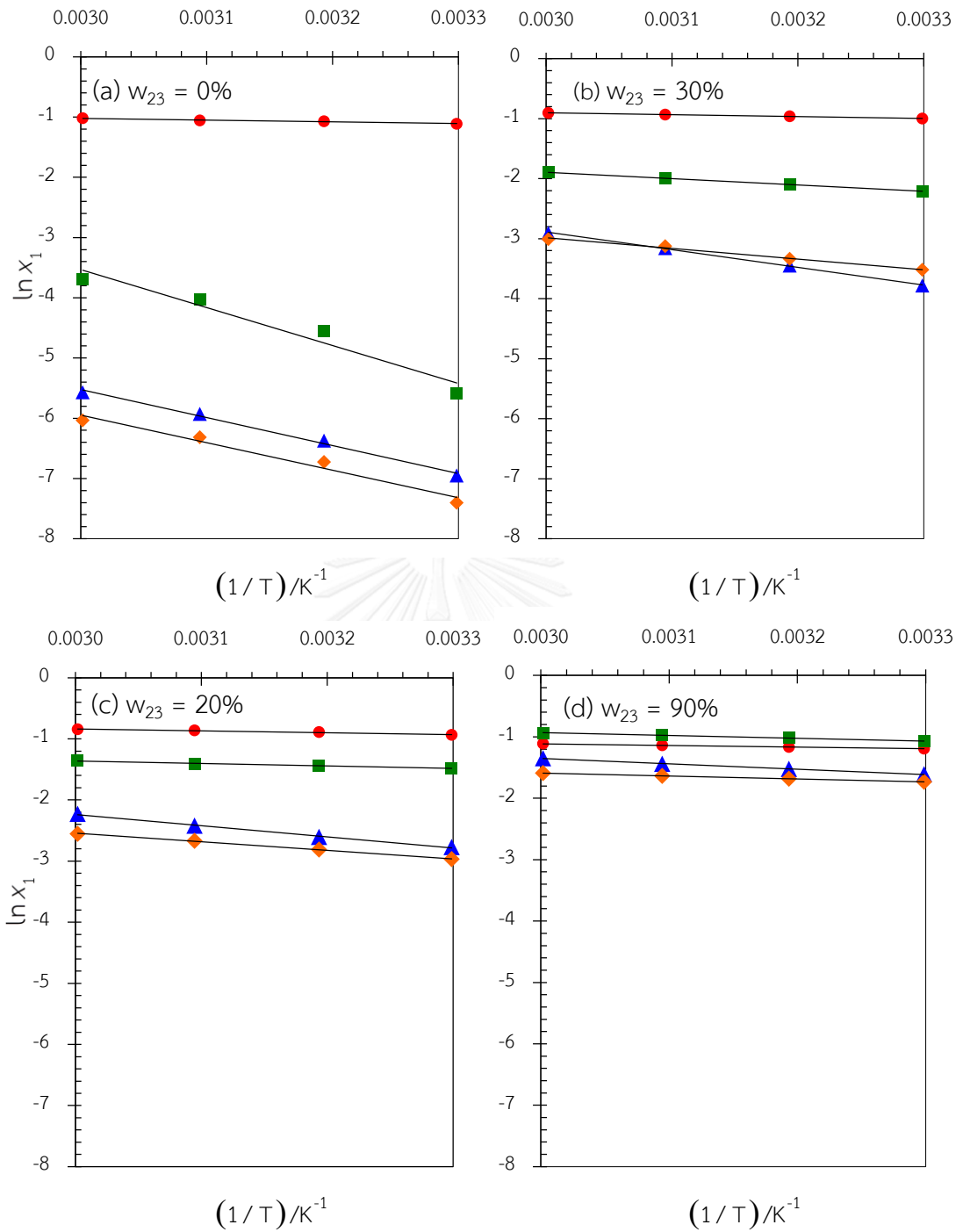
ค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ยังสามารถทำนายได้ด้วยสมการ van't Hoff ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการละลายได้ของสารที่อุณหภูมิต่างๆกับเอนทัลปีและเอนโทรปีของการละลาย ดังสมการที่ 3.13 จะเห็นได้ว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\ln x_1$  (แกนตั้ง) และ  $1/T$  (แกนนอน) ในรูปที่ 4.10(a) - (d) มีความเป็นเส้นตรงสูง ดังนั้นสมการ van't Hoff จึงมีความแม่นยำในการทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 4.10 ค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์คำนวณได้จากความชันและจุดตัดแกนตั้งของกราฟ ตามลำดับ ค่าที่ได้แสดงในตารางที่ ก-7 และรูปที่ 4.12 โดยการที่ค่า  $\Delta H_d$  ที่เป็นบวกตลอดช่วงความเข้มข้นของ D2EHPA และมีค่าลดลงตามปริมาณ D2EHPA ที่เพิ่มขึ้นชี้ให้เห็นว่ากระบวนการ

ละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์เป็นแบบดูดพลังงานและ D2EHPA ยังช่วยให้น้ำละลายในวัฏภาคสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น นอกจากนี้ การที่  $\Delta S_d$  เป็นบวกแสดงให้เห็นว่าเอนโทรปีเป็นตัวขับเคลื่อนกระบวนการละลายและการและความเป็นระเบียบของระบบเพิ่มขึ้นตามปริมาณ D2EHPA ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน [117]

ค่าพลังงานกิบส์ของการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ ( $\Delta G_d$ ) คำนวณได้จากค่า  $\Delta H_d$  และ  $\Delta S_d$  ดังสมการที่ 3.15 จากนั้นสร้างกราฟเส้นตรงระหว่างค่า  $\Delta G_d$  (แกนตั้ง) และ  $\ln x_1$  (แกนนอน) ดังสมการที่ 3.16 พบว่า เส้นตรงที่ได้ให้ค่า  $R^2$  ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ดังนั้นค่า  $\Delta G_d$  ที่คำนวณได้จึงมีความน่าเชื่อถือ ดังแสดงในตารางที่ ก-8 และรูปที่ 4.13

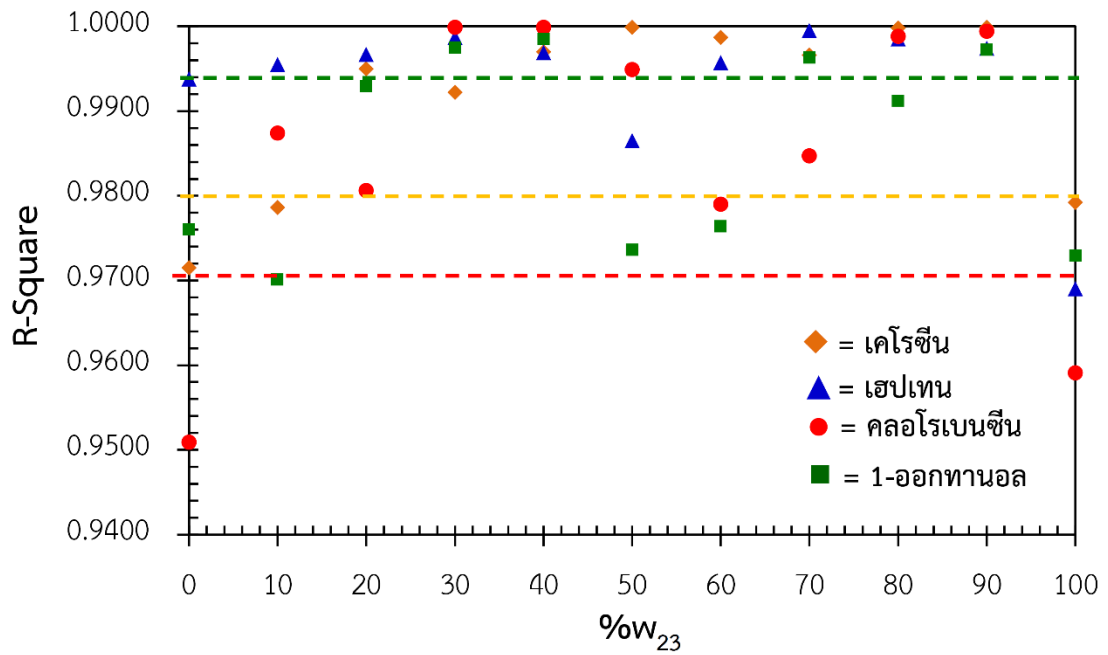
จากตารางที่ ก-8 จะเห็นได้ว่า  $\Delta G_d$  มีค่าเป็นบวกทุกๆ ความเข้มข้นของ D2EHPA ดังนั้นกระบวนการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์เป็นแบบที่เกิดขึ้นเองไม่ได้ (non-spontaneous process)



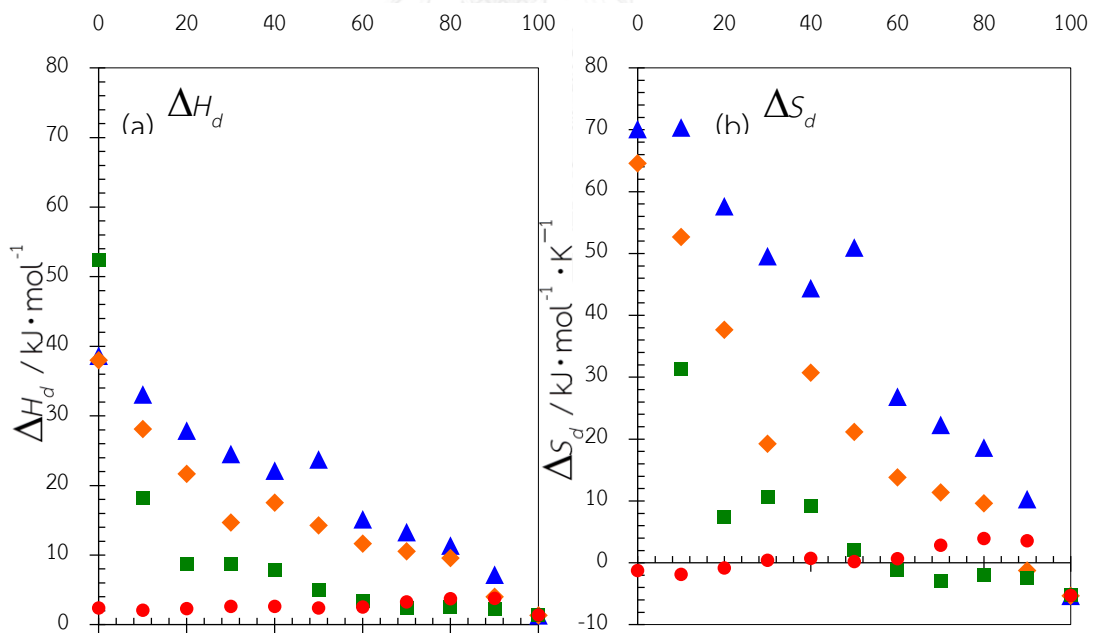


รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ของสมการ van't Hoff สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)

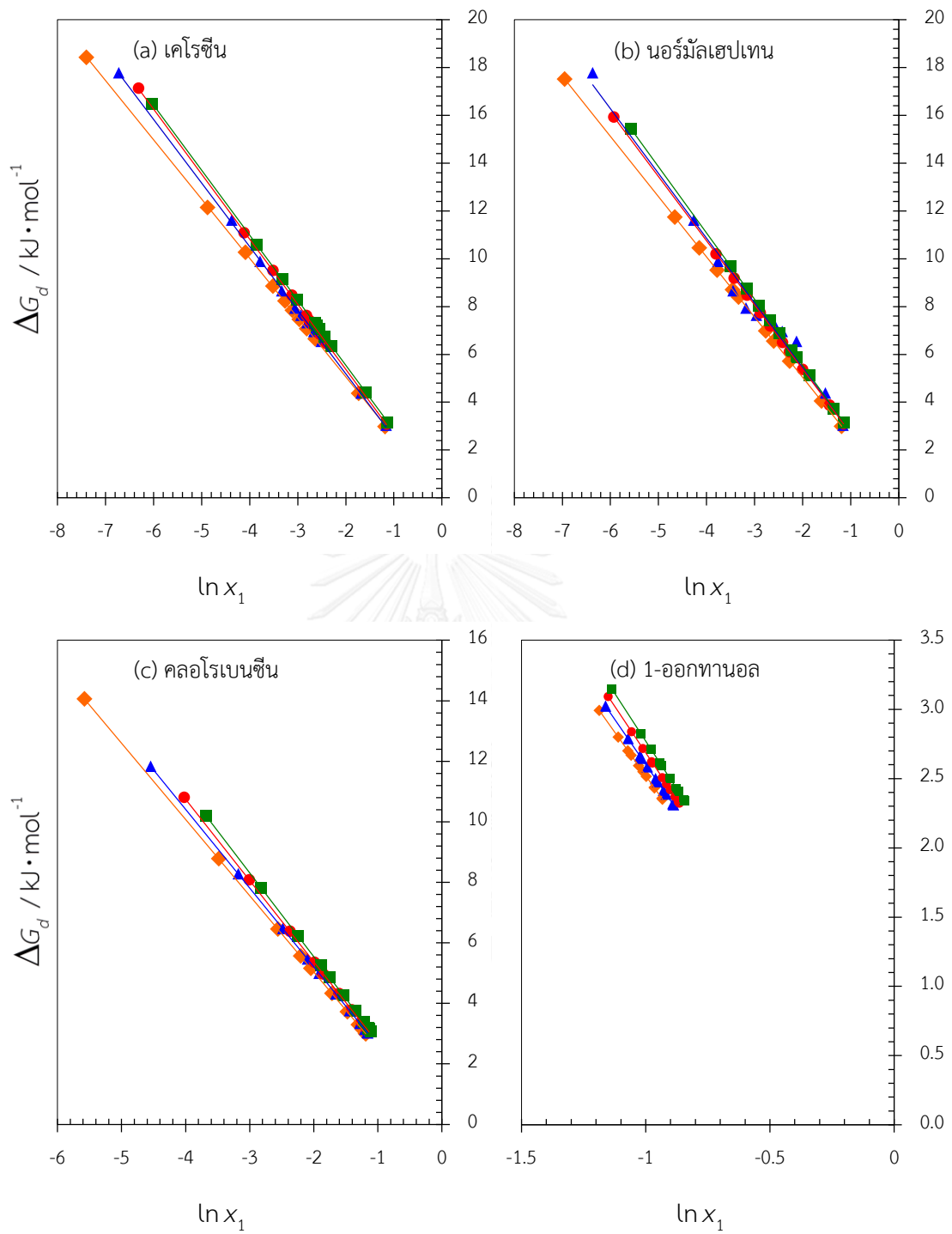




รูปที่ 4.11 ค่า R-Square สำหรับการใส่สมการ van't Hoff ทำนายค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์



รูปที่ 4.12 (a) ค่า  $\Delta H_d$  และ (b) ค่า  $\Delta S_d$  สำหรับการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปแทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)

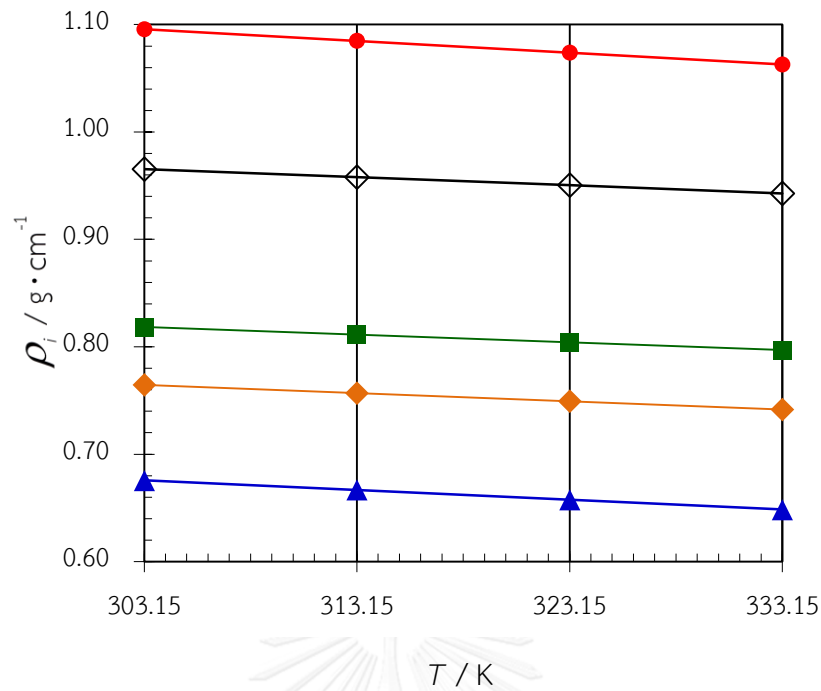


รูปที่ 4.13 ค่า  $\Delta G_d$  สำหรับการละลายของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

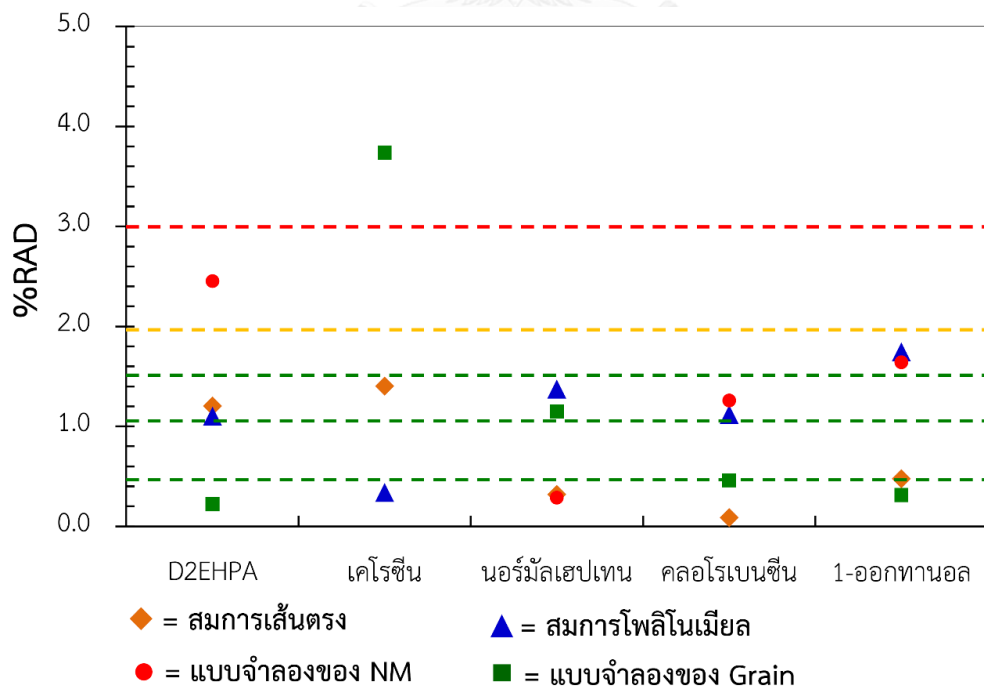
## 4.2 ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

ข้อมูลความหนาแน่นของวัฏภาคสารอินทรีย์สำหรับระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ ที่อุณหภูมิ 303.15, 313.15, 323.15 และ 333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล แสดงในตารางที่ ข-1 และ ข-2 ลำดับความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์จากมากไปน้อย คือ คลอโรเบนซีน > D2EHPA > 1-ออกทานอล > เคโรซีน > นอร์มัลเฮปเทน กรณีของตัวทำละลายอินทรีย์ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน และ 1-ออกทานอล พบว่า ค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบเพิ่มขึ้นตามปริมาณ D2EHPA ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + คลอโรเบนซีน มีค่าลดลงตามปริมาณ D2EHPA ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามอิทธิพลของอุณหภูมิต่อระบบของเหลวทั้ง 4 ชนิด มีแนวโน้มเดียวกันคือ ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเหลวอ่อนลงส่งผลให้เกิดการขยายตัวของปริมาตร

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการทำนายค่าความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆโดยใช้สมการเส้นตรง (สมการที่ 3.21) สมการโพลีโนเมียล (สมการที่ 3.22) แบบจำลองของ Nasrifar & Moshfeghian (สมการ 3.23) และแบบจำลองของ Grain (สมการที่ 3.27) เมื่อเทียบกับผลการทดลองพบว่า สมการเส้นตรงและสมการโพลีโนเมียลมีความแม่นยำในช่วง 0.03-1.74 %RAD. ดังตารางที่ ข-3 และรูปที่ 4.14 ความแม่นยำของแบบจำลอง Nasrifar & Moshfeghian อยู่ในช่วง 0.28-9.86 %RAD และความแม่นยำของแบบจำลองของเกรนอยู่ในช่วง 0.22-3.74 %RAD ดังตารางที่ ข-4 และ ข-5 ตามลำดับ (รูปที่ 4.15)

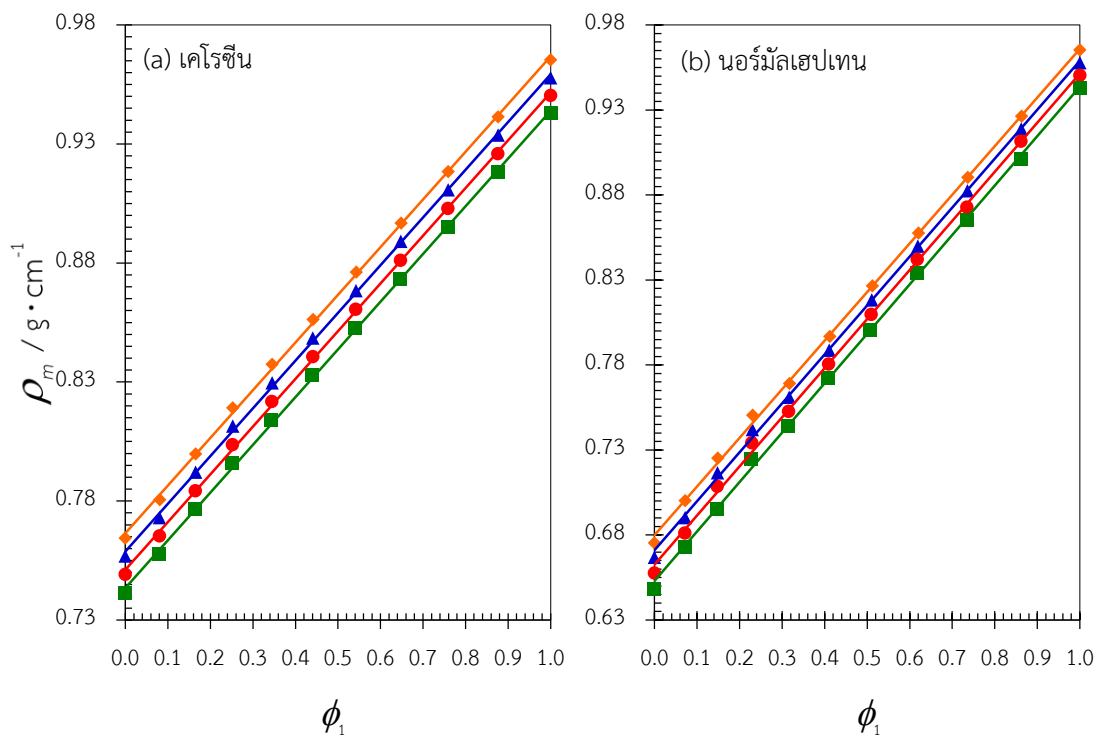


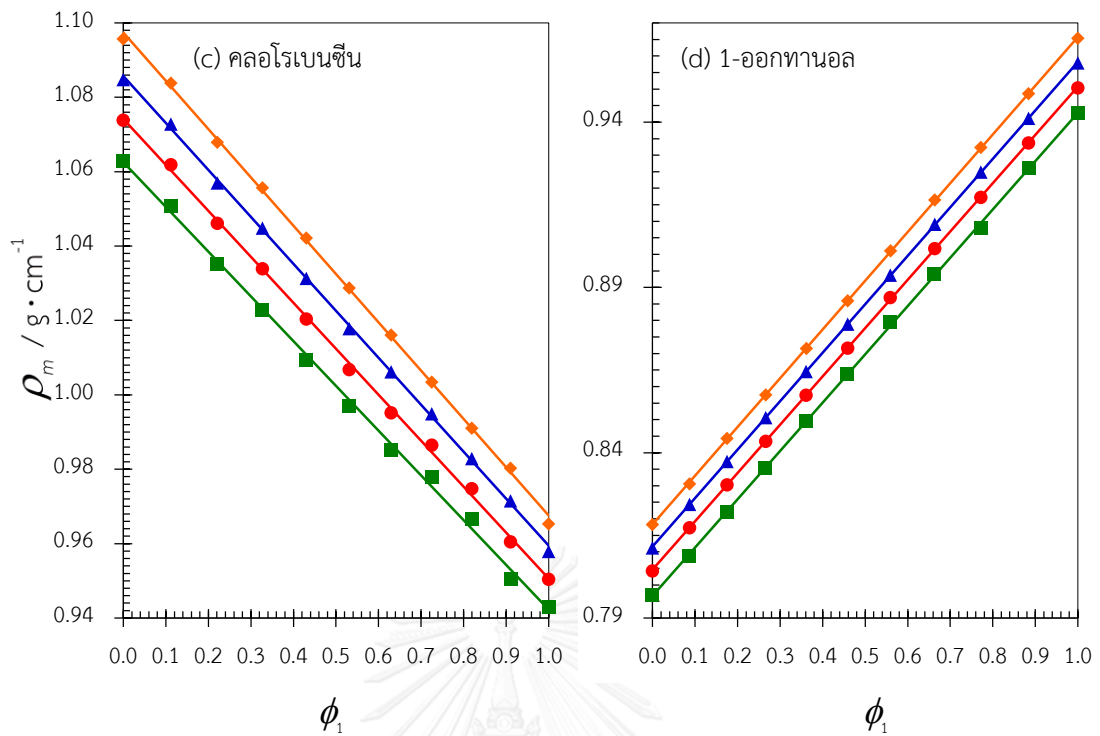
รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ; D2EHPA (◇), คลอรีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■), เส้นตรง (-) สหสัมพันธ์ด้วยสมการที่ 3.21



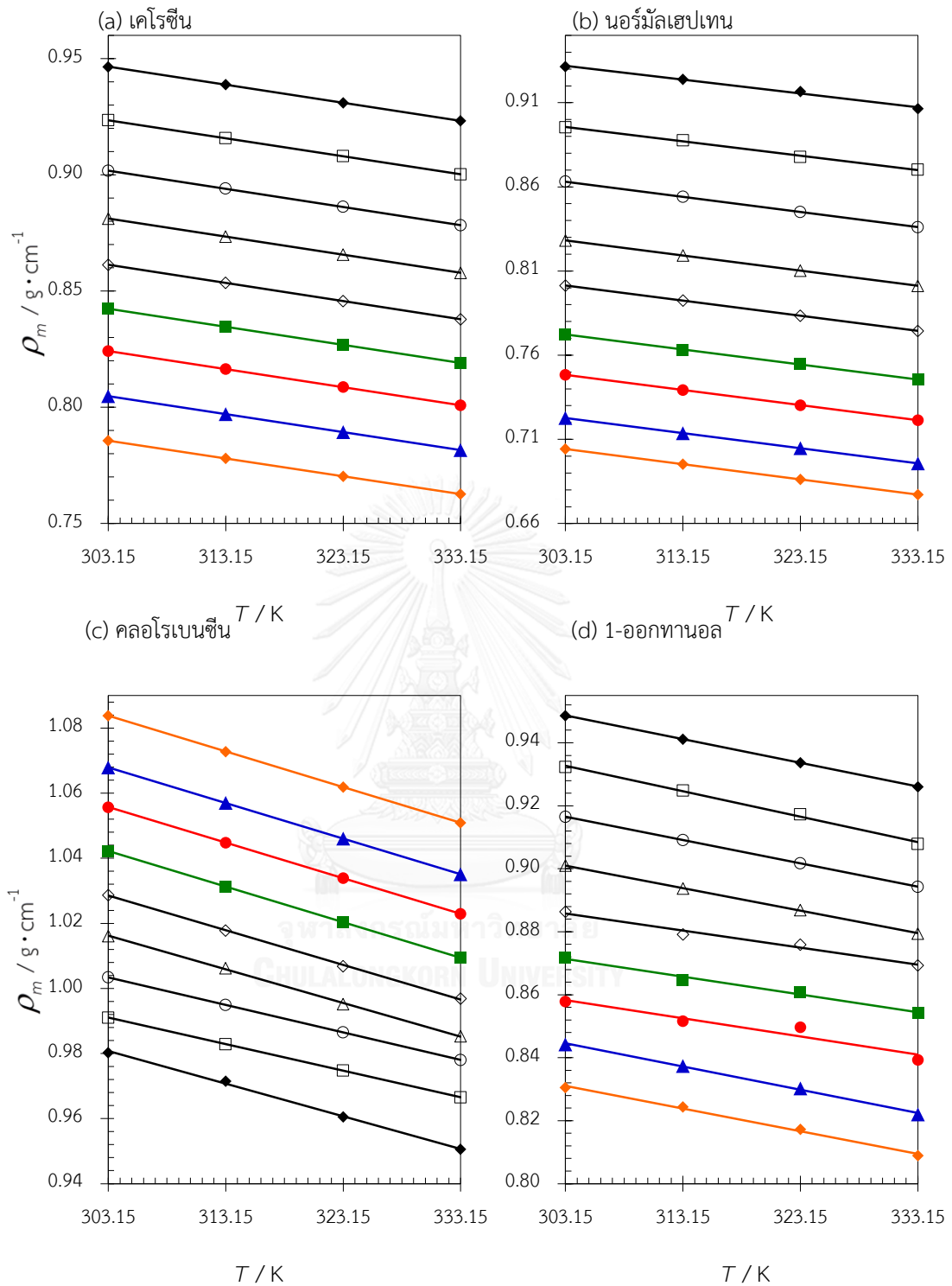
รูปที่ 4.15 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพันธ์สำหรับการใช้สมการคณิตศาสตร์ทำนายค่าความหนาแน่นของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณ D2EHPA สามารถทำนายได้ด้วยสมการสารละลายอุดมคติ (สมการที่ 3.28) และสมการเส้นตรง (สมการที่ 3.29) นอกจากนี้สมการเส้นตรงยังใช้ทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (สมการที่ 3.30) โดยสมการสารละลายอุดมคติให้ความแม่นยำในช่วง 0.02–0.19 %RAD สมการเส้นตรงให้ความแม่นยำในช่วง 0.02–0.20 %RAD และ 0.01–1.72 %RAD สำหรับสมการที่ 3.29 และ 3.30 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ ข-6 และ ข-7 รวมทั้งรูปที่ 4.16 และ 4.17

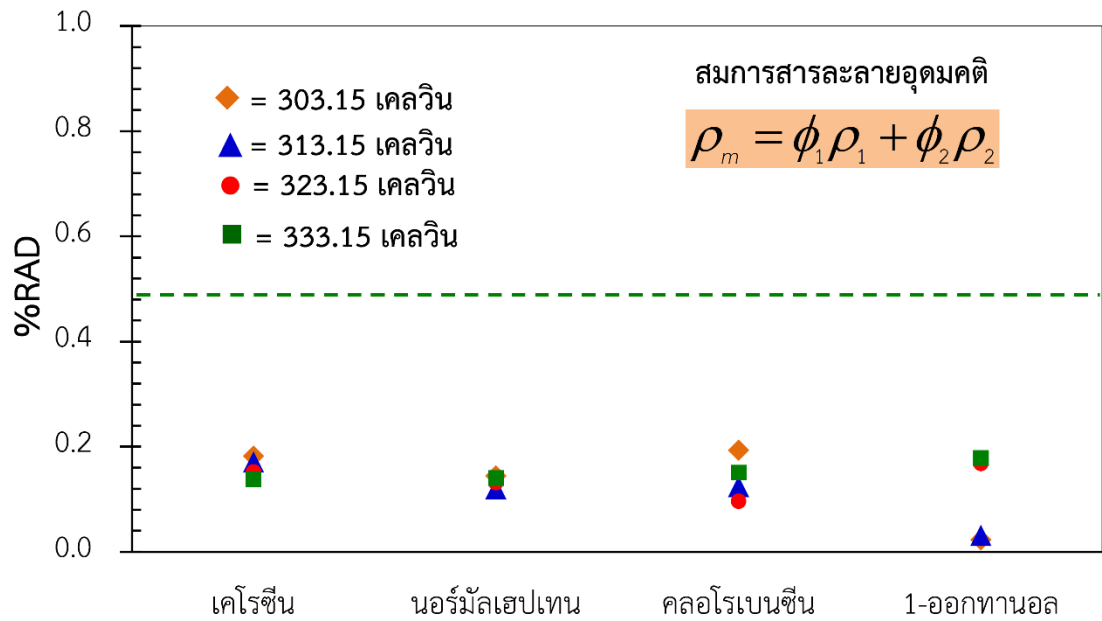




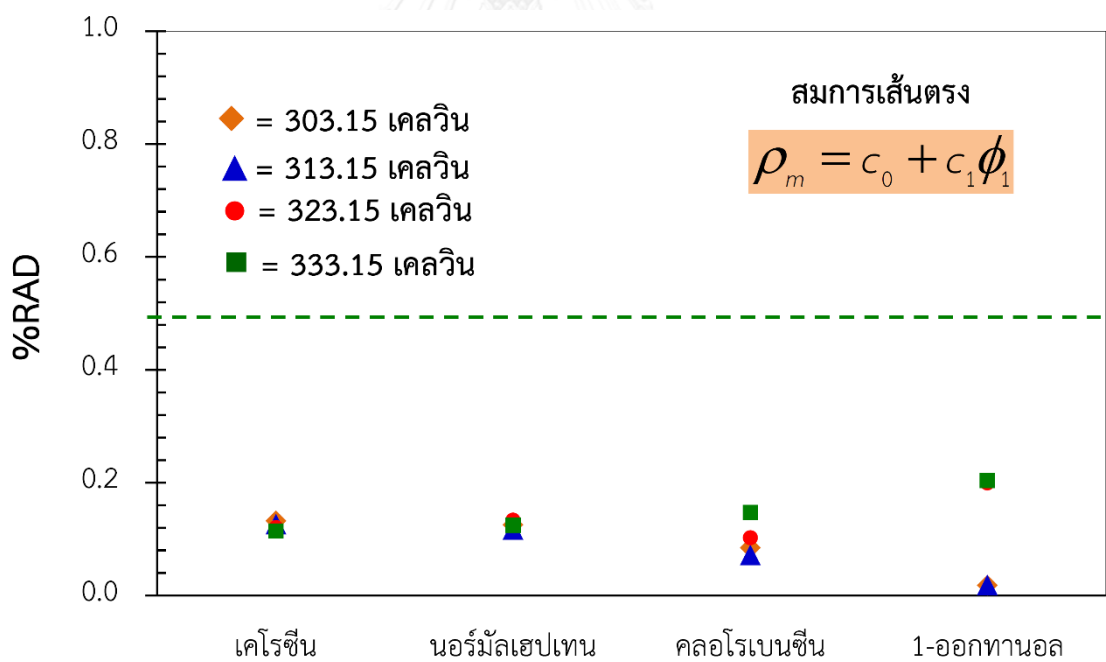
รูปที่ 4.16 ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน, เส้นตรง (—) สหสัมพันธ์ด้วยสมการที่ 3.29



รูปที่ 4.17 ความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิต่างๆ;  $x_1 = 0.10$  (◆),  $x_1 = 0.20$  (▲),  $x_1 = 0.30$  (●),  $x_1 = 0.40$  (■),  $x_1 = 0.50$  (◇),  $x_1 = 0.60$  (△),  $x_1 = 0.70$  (○),  $x_1 = 0.80$  (□),  $x_1 = 0.90$  (◆) เส้นตรง (-) สหสัมพันธ์ด้วยสมการที่ 3.30

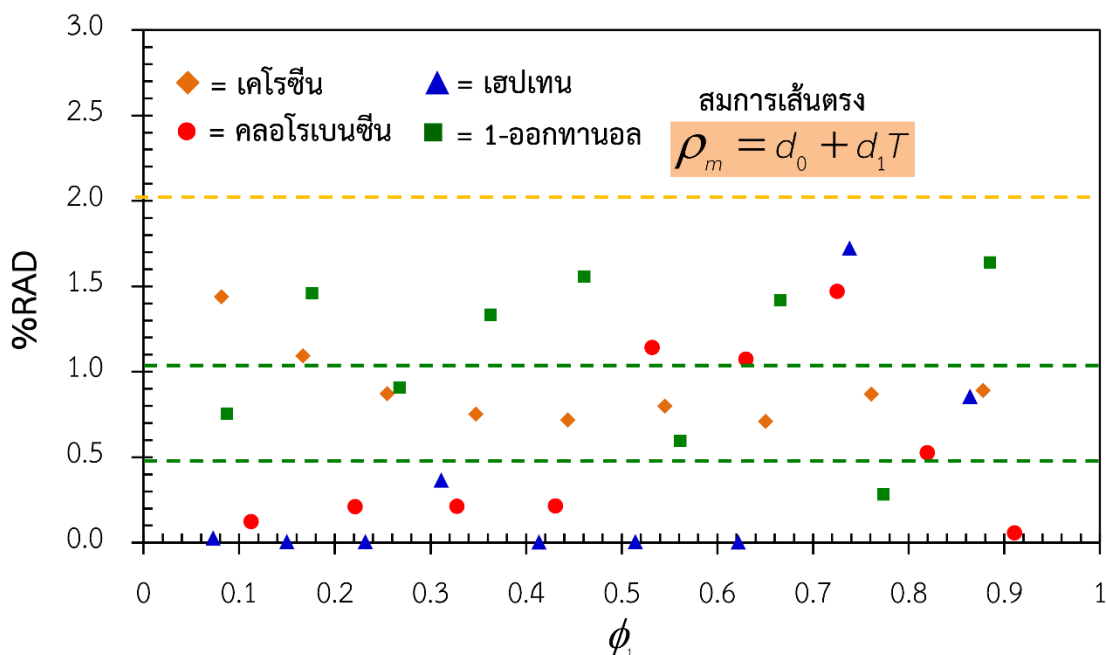


รูปที่ 4.18 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการสารละลายอุดมคติทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2)



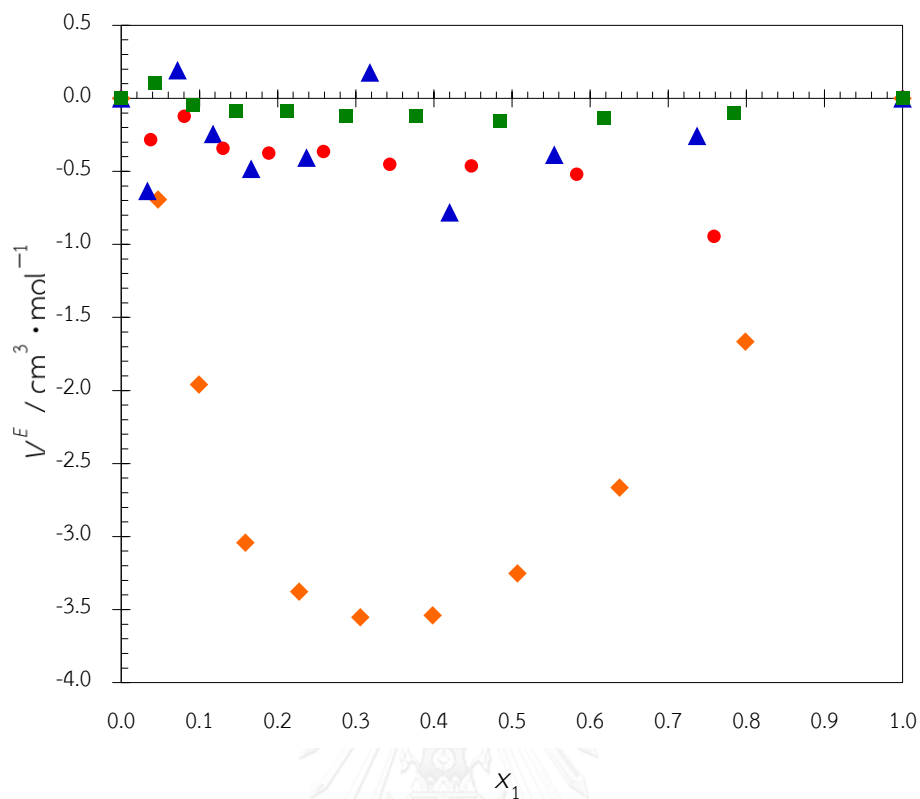
รูปที่ 4.19 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการเส้นตรงทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2)



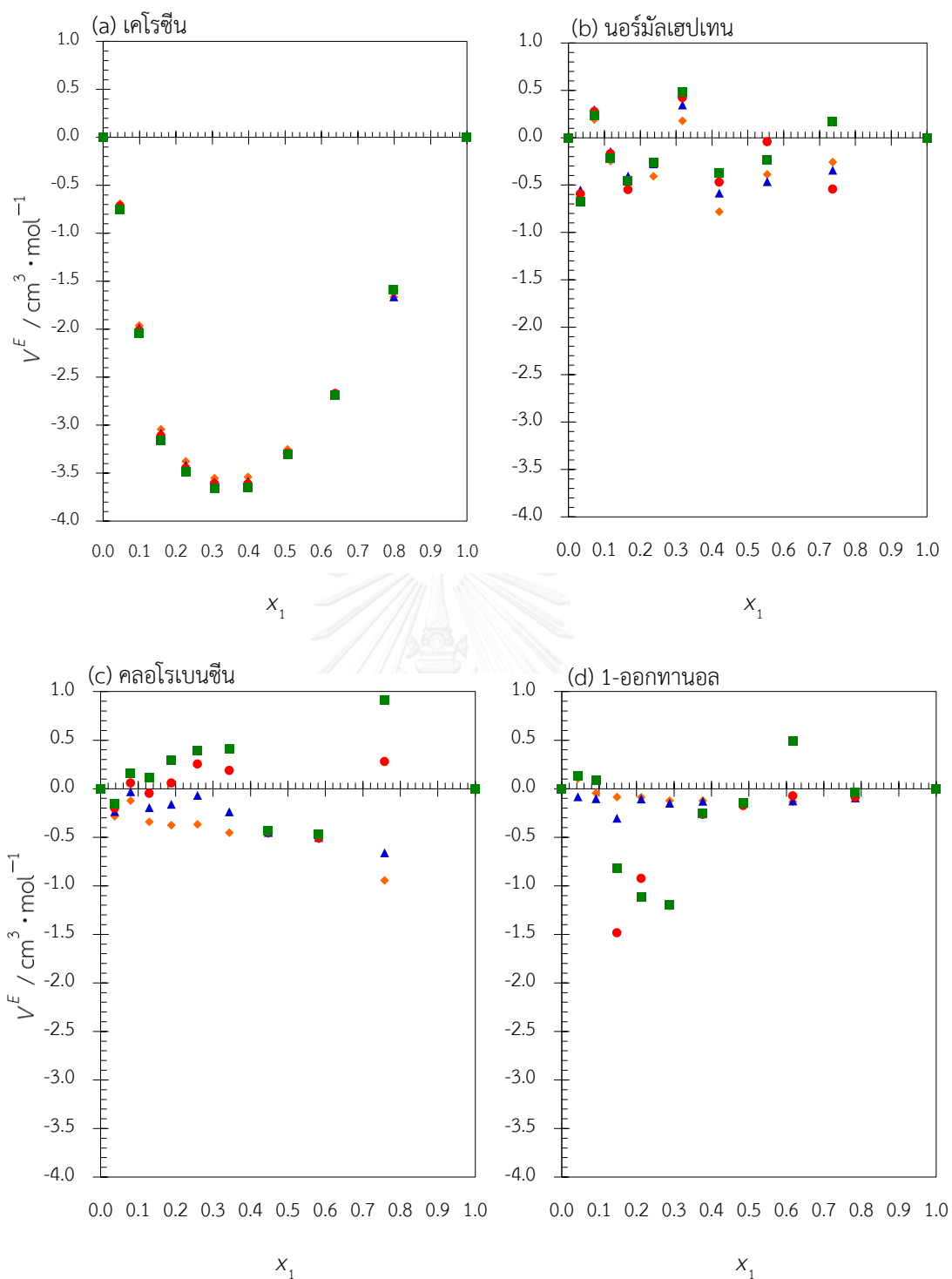


รูปที่ 4.20 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการเส้นตรงทำนายค่าความหนาแน่นของระบบของเหลว-เหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ข้อมูลความหนาแน่นของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบที่ได้จากการทดลองถูกนำมาใช้ในการคำนวณสมบัติบางประการของระบบ ได้แก่ ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกิน (excess molar volume,  $V^E$ ) ปริมาตรโมลาร์ปรากฏ (apparent molar volume,  $V_\phi$ ) และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient,  $\alpha$ ) ค่า  $V^E$ ,  $V_\phi$  และ  $\alpha$  ที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ ข-8 ถึง ข-10 ตามลำดับ รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบค่า  $V^E$  ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบทั้ง 4 ระบบ ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล และ รูปที่ 4.22 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า  $V^E$  ตามอุณหภูมิในช่วง 303.15-333.15 เคลวิน



รูปที่ 4.21 ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล; D2EHPA ( $\diamond$ ), เคลโรซีน ( $\blacklozenge$ ), นอร์มัลเฮปแทน ( $\blacktriangle$ ), คลอโรเบนซีน ( $\bullet$ ), 1-ออกทานอล ( $\blacksquare$ )



**รูปที่ 4.22** ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน

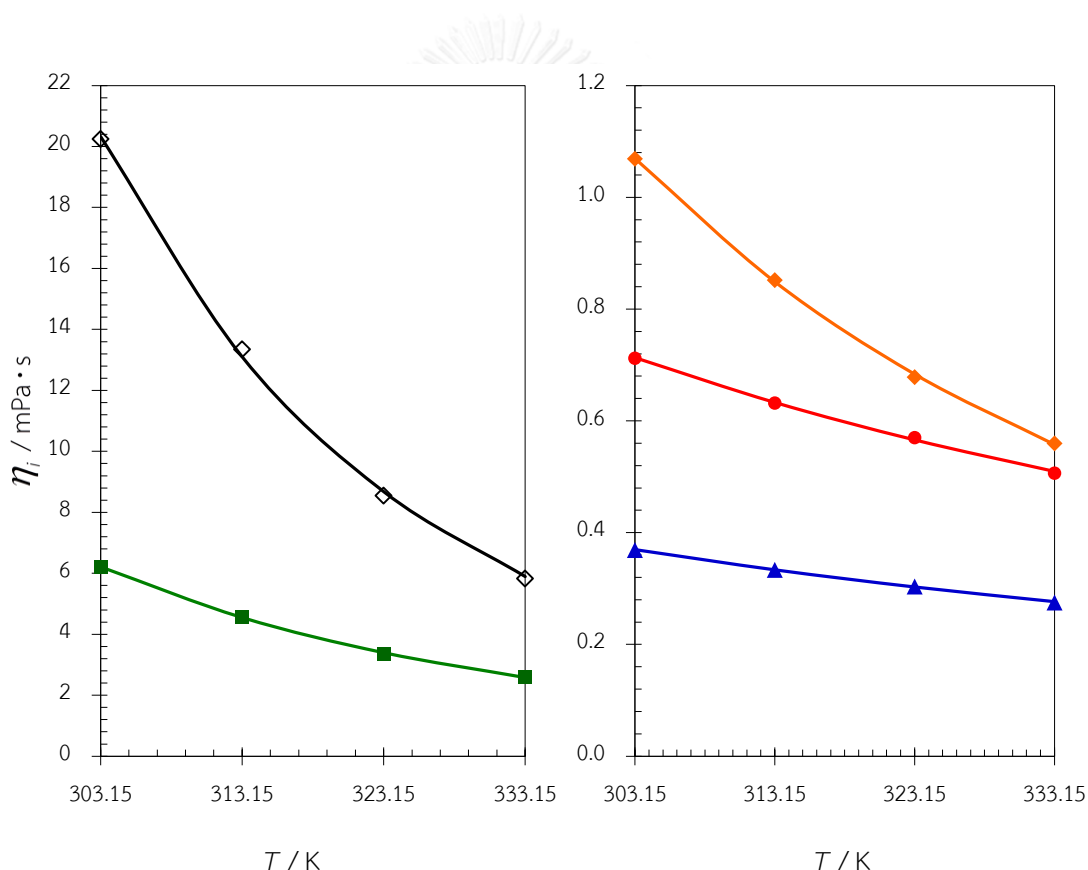
ค่า  $V^E$  บ่งบอกถึงอันตรกิริยาระหว่างสารทั้งสองชนิดที่รวมอยู่ในระบบเดียวกัน ค่า  $V^E$  ในเชิงบวกบ่งบอกถึงการลดลงของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (พันธะไฮโดรเจน, แรงไดโพล-ไดโพล, แรงแวนเดอร์วาลส์) นอกจากนี้ยังรวมถึงแรงผลักอันเกิดจากประจุไฟฟ้าหรือการกีดขวางเนื่องจากขนาด (steric hinderance) [76] ส่วนค่า  $V^E$  ในเชิงลบอาจเกิดจากโมเลกุลชนิดเดียวกันจัดเรียงตัวเกิดเป็นช่องว่างที่พอเหมาะให้โมเลกุลของสารอีกชนิดหนึ่งเข้ามาแทรกได้ หรือเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารต่างชนิดกันในรูปแบบการถ่ายโอนประจุหรือพันธะไฮโดรเจนแล้วทำให้การจัดเรียงตัวของโมเลกุลในระบบสององค์ประกอบดีกว่าเมื่อเทียบกับในสารบริสุทธิ์ [77] ในกรณีระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + เคโรซีน พบว่า ค่า  $V^E$  มีค่าติดลบทุกสัดส่วนความเข้มข้นและทุกอุณหภูมิ (รูปที่ 4.22 (a)) ในขณะที่ระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + นอร์มัลเฮปเทน หรือคลอโรเบนซีน หรือ 1-ออกทานอล มีค่า  $V^E$  ทั้งในเชิงบวกและเชิงลบขึ้นอยู่กับสัดส่วนความเข้มข้นของสารองค์ประกอบและอุณหภูมิของระบบ (รูปที่ 4.22 (b) – (d)) ขนาดของค่า  $V^E$  ในเชิงลบเรียงลำดับจากมากไปน้อย ได้แก่ เคโรซีน > นอร์มัลเฮปเทน > คลอโรเบนซีน > 1-ออกทานอล

เนื่องจากการละลายในกันและกันของระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + 1-ออกทานอล จำเป็นต้องทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกันทั้งของ D2EHPA และ 1-ออกทานอล จากนั้นจึงสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันขึ้นมาใหม่ระหว่างหมู่ฟอสฟอริลของ D2EHPA และหมู่ไฮดรอกซิลของ 1-ออกทานอล ( $P=O \cdots H-O$ ) ทำให้ค่า  $V^E$  ติดลบน้อยที่สุดแตกต่างจากระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + เคโรซีน ซึ่งมีค่า  $V^E$  ติดลบสูงที่สุดอันเนื่องมาจากผลของการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนผ่านพันธะ (inductive effect) ของออกซิเจนอะตอมในโมเลกุล D2EHPA

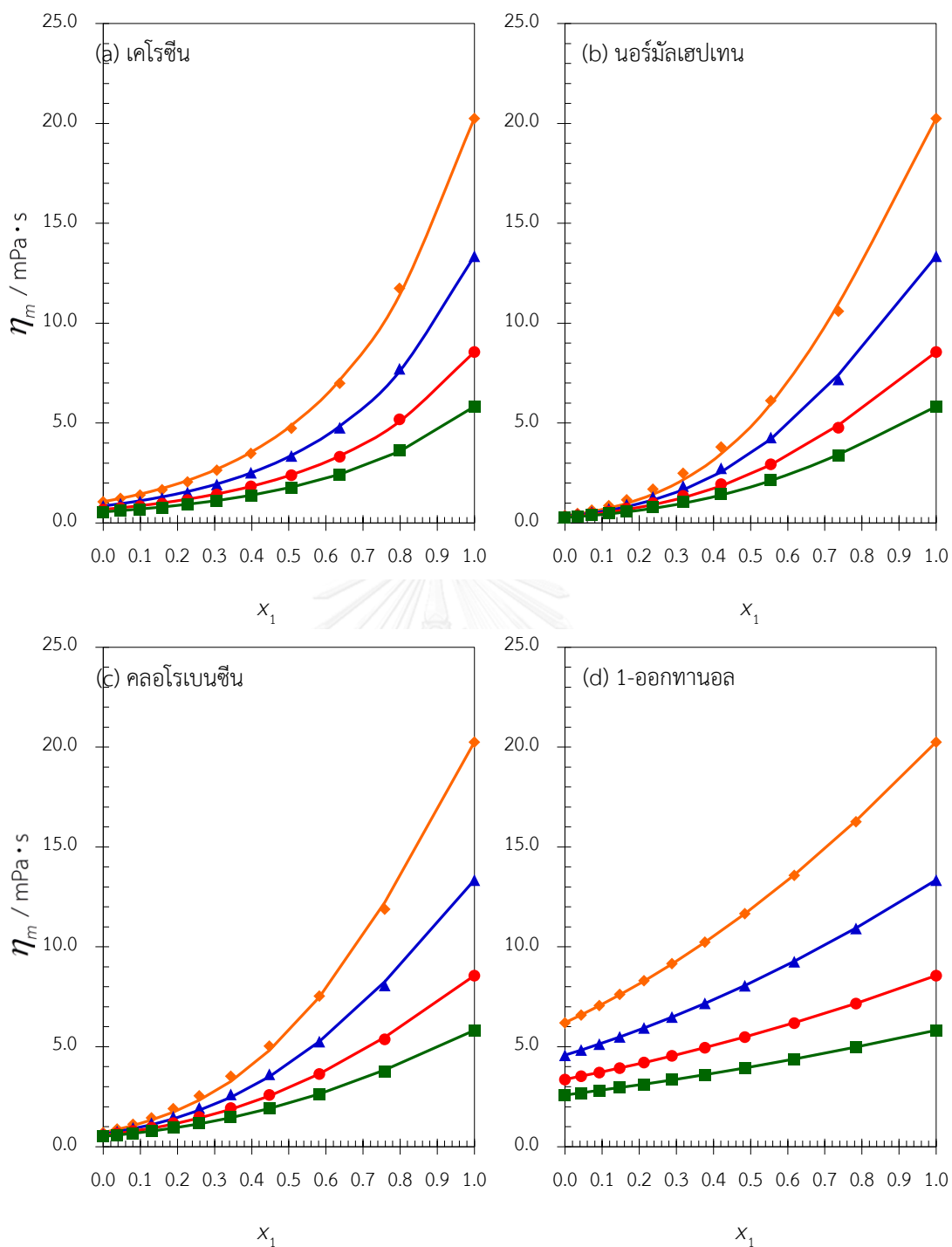
จากรูปที่ 4.22 (a) จะเห็นได้ว่าที่สัดส่วนโมลของ D2EHPA เท่ากับ 0.33 จะให้ค่า  $V^E$  ต่ำที่สุดหรือกล่าวได้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมล D2EHPA ต่อ เคโรซีน เท่ากับ 1 : 2 จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างระหว่างโมเลกุลมากที่สุด นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า  $V^E$  ติดลบมากยิ่งขึ้นเนื่องจากการละลายได้ของ D2EHPA ในตัวทำละลายเคโรซีนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ [97]

### 4.3 ความหนืดของระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

ค่าความหนืดโคเนมาติกส์ที่ได้จากการทดลองและค่าความหนืดไดนามิกส์ที่ได้จากการคำนวณของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์แสดงในตารางที่ ค-1 และ ค-2 แนวโน้มค่าความหนืดที่อุณหภูมิและสัดส่วนโมลต่างๆสำหรับของเหลวบริสุทธิ์และของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบแสดงดังรูปที่ 4.23 และ 4.24 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า D2EHPA มีความหนืดสูงกว่าตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดอื่นๆ และการเพิ่มอุณหภูมิรวมทั้งปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์จะส่งผลให้ค่าความหนืดลดลง นอกจากนี้ค่าความหนืดของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบมีการเพิ่มขึ้นแบบไม่เป็นเส้นตรงตามสัดส่วนโมลของ D2EHPA

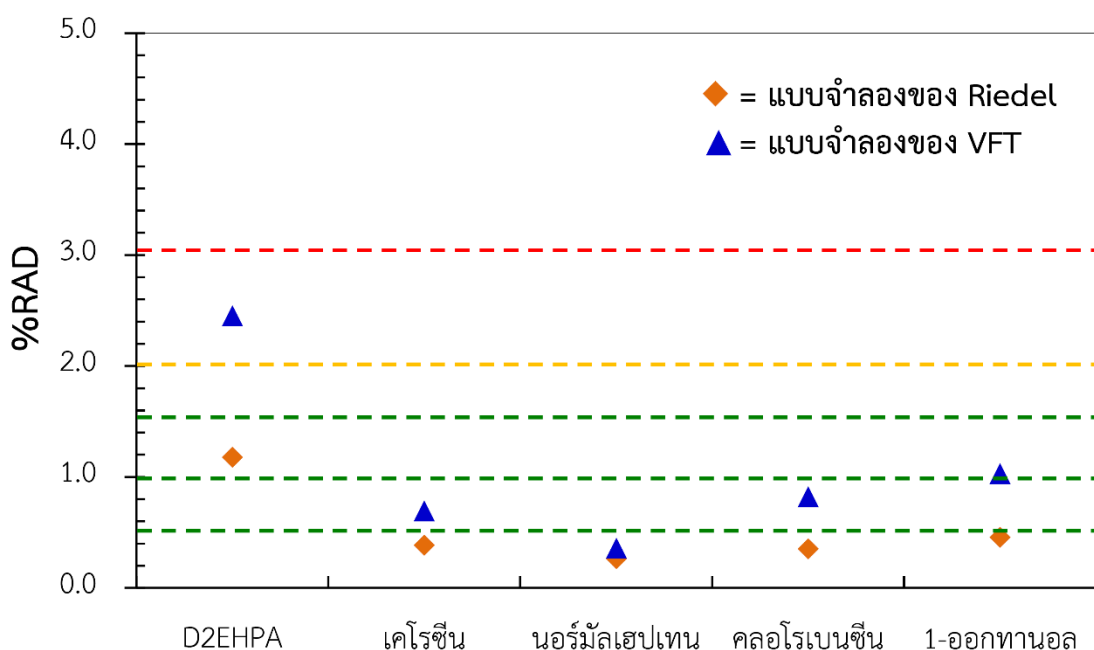


รูปที่ 4.23 ความหนืดไดนามิกส์ของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ; D2EHPA ( $\diamond$ ), เคโรซีน ( $\diamond$ ), นอร์มัลเฮปเทน ( $\blacktriangle$ ), คลอโรเบนซีน ( $\bullet$ ), 1-ออกทานอล ( $\blacksquare$ ), เส้นตรง (-) แบบจำลองของ Riedel



รูปที่ 4.24 ความหนืดไดนามิกส์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 เคลวิน (■), แบบจำลองของ Grunberg-Nissan

ในงานวิจัยนี้แบบจำลองของ Riedel และแบบจำลองของ Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) ถูกใช้ในการทำนายค่าความหนืดไดนามิกส์ของของเหลวบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงใน [สมการที่ 3.36](#) และ [3.37](#) ตามลำดับ จาก [ตารางที่ ค-3](#) จะเห็นได้ว่าค่าสหสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองของรีเดลและแบบจำลอง VFT มีค่าน้อยกว่า 1.1 และ 2.5 %RAD ตามลำดับ ([รูปที่ 4.25](#)) ดังนั้นแบบจำลองทั้งสองจึงมีความแม่นยำเพียงพอในการทำนายความหนืดไดนามิกส์ของของเหลวบริสุทธิ์

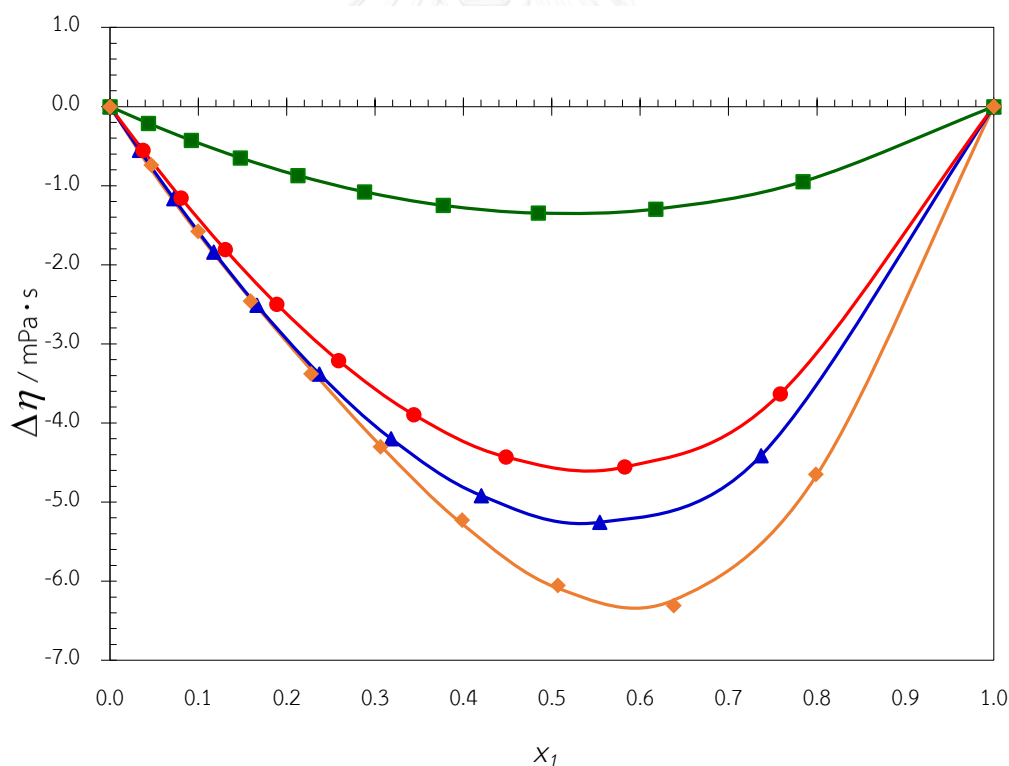


**รูปที่ 4.25** ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์สำหรับการใช้สมการคณิตศาสตร์ทำนายค่าความหนืดของของเหลวบริสุทธิ์

ในกรณีระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบจะใช้แบบจำลองของ Grunberg-Nissan ([สมการที่ 3.38](#)) และแบบจำลองของ Hind ([สมการที่ 3.39](#)) ในการทำนายความหนืดไดนามิกส์ของระบบที่สัดส่วนโมลต่างๆของสารแต่ละองค์ประกอบ ดัง [ตารางที่ ค-4](#)

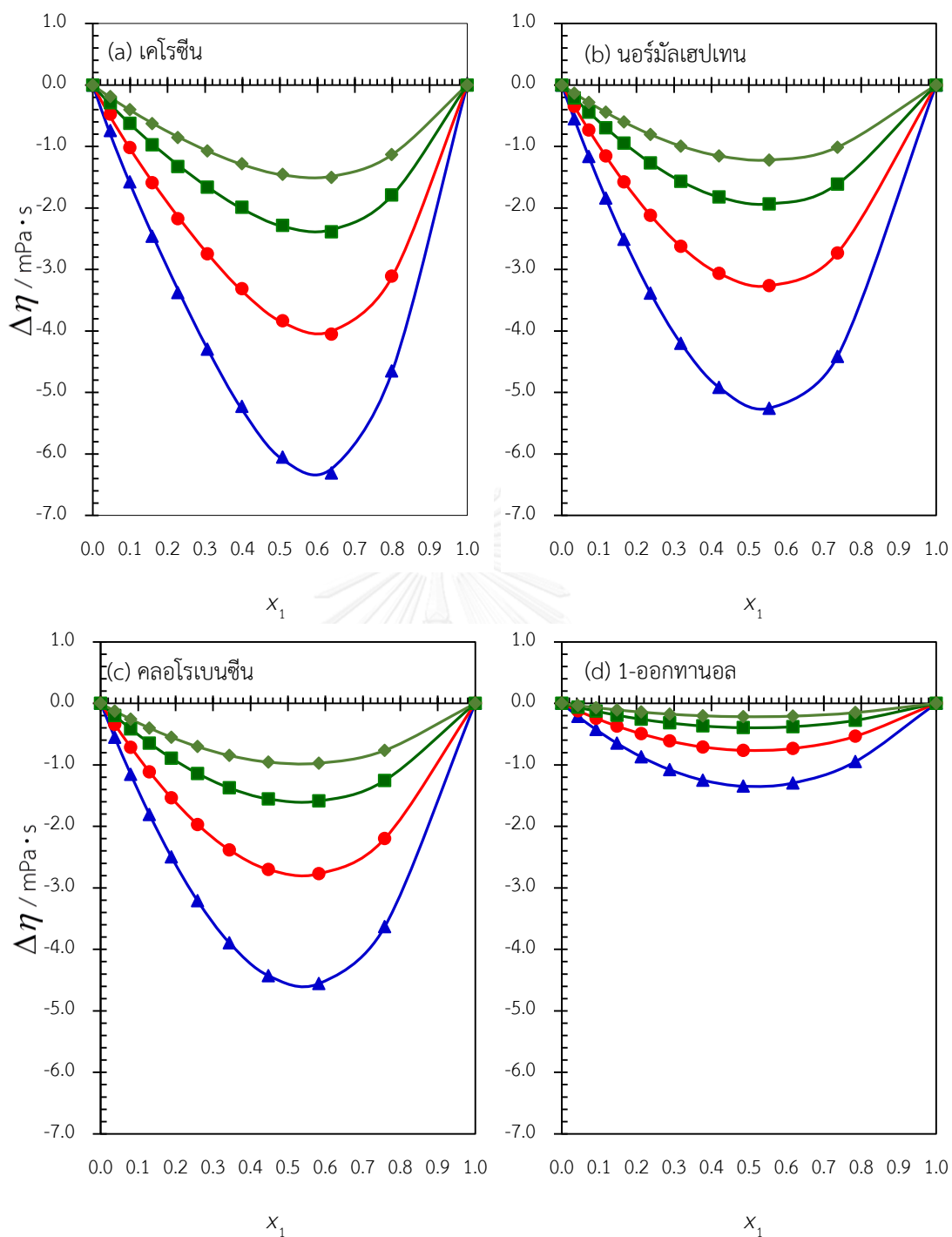
ในการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ D2EHPA กับตัวทำละลายอินทรีย์ของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบ นอกจากค่าปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินแล้วยังสามารถพิจารณาได้จากค่าความหนืดเบี่ยงเบน (viscosity deviation,  $\Delta\eta$ ) โดยใช้ข้อมูลความหนืดที่ได้จากการทดลองในการคำนวณดัง [สมการที่ 3.40](#) พบว่า ระบบของเหลวสององค์ประกอบทั้ง 4 ระบบมีพฤติกรรมเหมือนกัน คือ  $\Delta\eta$  มีการเบี่ยงเบนในเชิงลบในทุกสัดส่วนโมลของ D2EHPA เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า  $\Delta\eta$  ยิ่งติดลบมากขึ้น โดยค่า  $\Delta\eta$  ติดลบมากที่สุดในช่วงสัดส่วนโมล 0.50 – 0.60 ของ D2EHPA [รูป](#)

ที่ 4.26 เปรียบเทียบค่า  $\Delta\eta$  ของทั้ง 4 ระบบ ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล จะเห็นได้ว่า ระบบของ D2EHPA + เคโรซีนมีค่า  $\Delta\eta$  ตีลบมากที่สุด รองลงมาคือระบบของ D2EHPA + นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล ตามลำดับ แนวโน้มที่เกิดขึ้นอาจเป็นผลมาจากขนาดของโมเลกุลโดยปริมาตรโมลาร์ของสารประกอบทั้ง 5 ชนิด จากมากไปน้อย คือ D2EHPA ( $334.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) เคโรซีน ( $187.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 1-ออกทานอล ( $159.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) นอร์มัลเฮปเทน ( $148.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) และ คลอโรเบนซีน ( $102.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ดังนั้น การที่  $\Delta\eta$  ของระบบ D2EHPA + เคโรซีน มีค่าตีลบสูง เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลของ D2EHPA กับโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน ( $C_9 - C_{11}$ ) ของเคโรซีน ในขณะที่ค่า  $\Delta\eta$  ของระบบ D2EHPA + 1-ออกทานอล มีค่าตีลบต่ำ เกิดจากแรงผลักบางส่วนระหว่างโมเลกุลของ D2EHPA กับโมเลกุลของ 1-ออกทานอล โดยแนวโน้มของ  $\Delta\eta$  ในการทดลองนี้มีลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Swain และคณะ ซึ่ง  $|\Delta\eta_{D2EHPA+o-xylene}| > |\Delta\eta_{D2EHPA+toluene}| > |\Delta\eta_{D2EHPA+benzene}|$  ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของโมเลกุลตัวทำละลายอินทรีย์หรือปริมาตรโมลาร์ของสารแต่ละชนิด



รูปที่ 4.26 ความหนืดเพียงเบนของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล; D2EHPA ( $\diamond$ ), เคโรซีน ( $\blacklozenge$ ), นอร์มัลเฮปเทน ( $\blacktriangle$ ), คลอโรเบนซีน ( $\bullet$ ), 1-ออกทานอล ( $\blacksquare$ ), แบบจำลองโพลีโนเมียลของ Redlich-Kister (—)

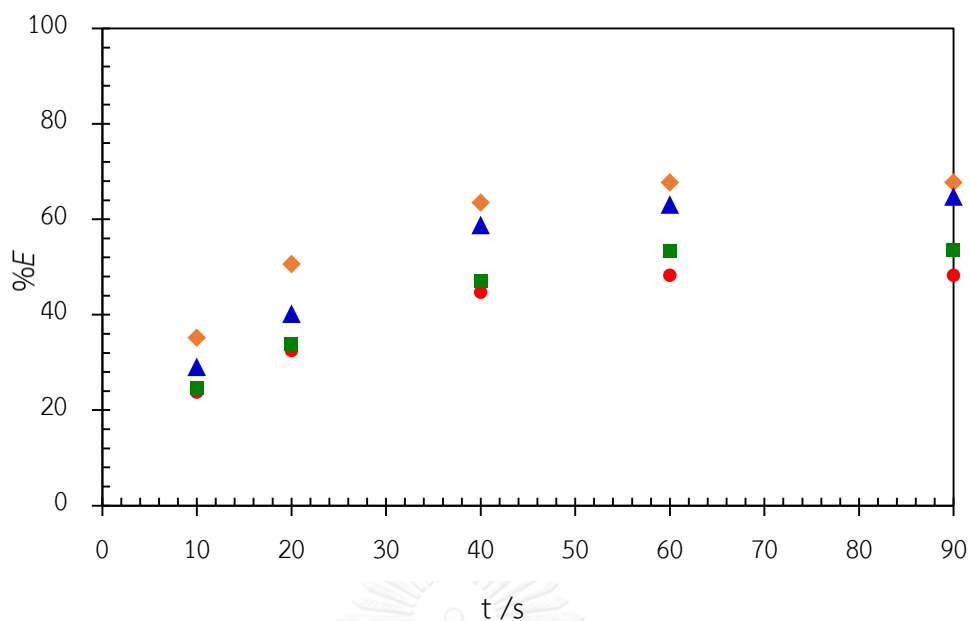




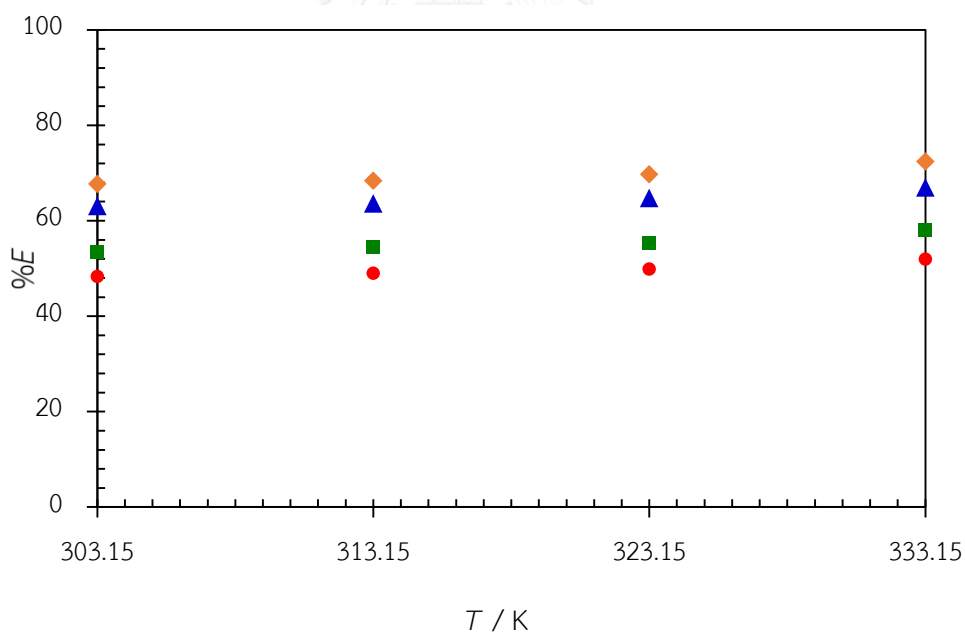
รูปที่ 4.27 ความหนืดเชิงเบนของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่สัดส่วนโดยปริมาตรต่างๆของ D2EHPA; 303.15 (◆), 313.15 (▲), 323.15 (●), 333.15 (■) เคลวิน, แบบจำลองโพลีโนเมียลของRedlich-Kister (—)

### 4.3 การสกัดนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายซุบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย

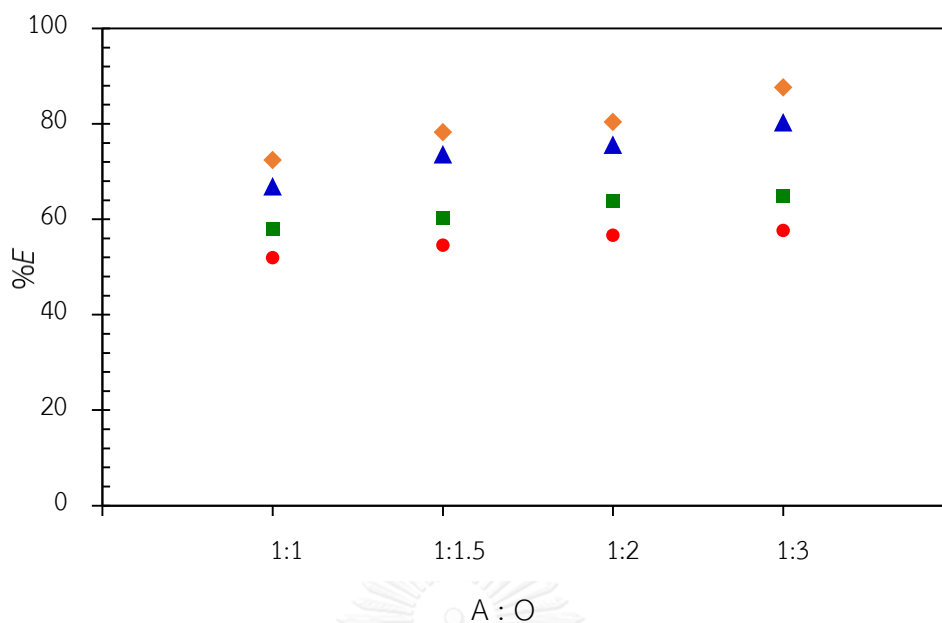
จากรูปที่ 4.28 สัดส่วนโดยปริมาตรของสารละลายป้อนและสารละลายสกัด (A : O) เท่ากับ 1:1 จะเห็นได้ว่าสารละลายสกัดที่มีโครซินเป็นตัวทำละลายสามารถสกัดนิกเกิล(II) ไอออนจากสารละลายป้อนได้สูงที่สุด รองลงมาคือ ตัวทำละลายนอร์มัลเฮปเทน 1-ออกทานอล และคลอโรเบนซีน ตามลำดับ ร้อยละการสกัดเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่อปฏิกิริยาผ่านไปเวลา 60 นาที เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบจาก 303.15 เป็น 313.15 323.15 และ 333.15 เคลวิน พบว่า สามารถสกัดนิกเกิล(II) ไอออนได้มากขึ้นตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของร้อยละการสกัดนั้นเป็นในลักษณะค่อยๆเพิ่ม ดังรูปที่ 4.29 เมื่อเพิ่มปริมาณของสารละลายสกัดจาก A : O = 1:1 เป็น A : O เท่ากับ 1:1.5 1:2 และ 1:3 ตามลำดับ พบว่า ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดดังรูปที่ 4.30 ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออนที่สภาวะสมดุลหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดคำนวณได้จากสมการที่ 3.44 พบว่า ลำดับค่า  $D$  จากน้อยไปมากตามชนิดของตัวทำละลาย ได้แก่ โครซิน นอร์มัลเฮปเทน 1-ออกทานอล และคลอโรเบนซีน ตามลำดับ ซึ่งมีลำดับเดียวกับค่าร้อยละการสกัด นอกจากนี้ ระบบการสกัดที่ใช้ตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด จะมีค่า  $D$  ต่ำที่สุดเมื่ออัตราส่วน A : O = 1:1 ดังรูปที่ 4.31 โดยค่า  $D$  ที่ต่ำ ชี้ให้เห็นว่ามีปริมาณนิกเกิล(II) ไอออน ในวัฏภาคสารอินทรีย์อยู่เยอะเยียบกับปริมาตรรวมของวัฏภาคสารอินทรีย์ซึ่งแสดงในหน่วยความเข้มข้น หรือกล่าวได้ว่านิกเกิล(II) ไอออนถูกสกัดจากสารละลายป้อนมายังสารละลายสกัดได้เยอะ ข้อมูลค่า  $K_D$  มีความสำคัญควบคู่กับค่าร้อยละการสกัดในการพิจารณาสำหรับการออกแบบระบบการแยกด้วยตัวทำละลาย เนื่องจากพบว่าในบางกรณี ระบบการสกัดที่ให้ค่าร้อยละการสกัดสูงแต่มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวน้อยกว่าเมื่อเทียบกับอีกระบบหนึ่ง ในงานวิจัยนี้ก็เช่นเดียวกัน กรณีของโครซินจากรูปที่ 4.30 และ 4.31 จะเห็นได้ว่าที่ค่า A : O = 1:3 จะให้ร้อยละการสกัดที่มากกว่า A : O = 1:1 แต่สำหรับค่า  $D$  ให้ผลในทางกลับกัน ดังนั้น เมื่อพิจารณาความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้วควรเลือกที่ A : O = 1:1 เพราะใช้ปริมาณสารละลายสกัดน้อยกว่าอีกทั้งยังให้ร้อยละการสกัดที่สูงในเกณฑ์ยอมรับได้



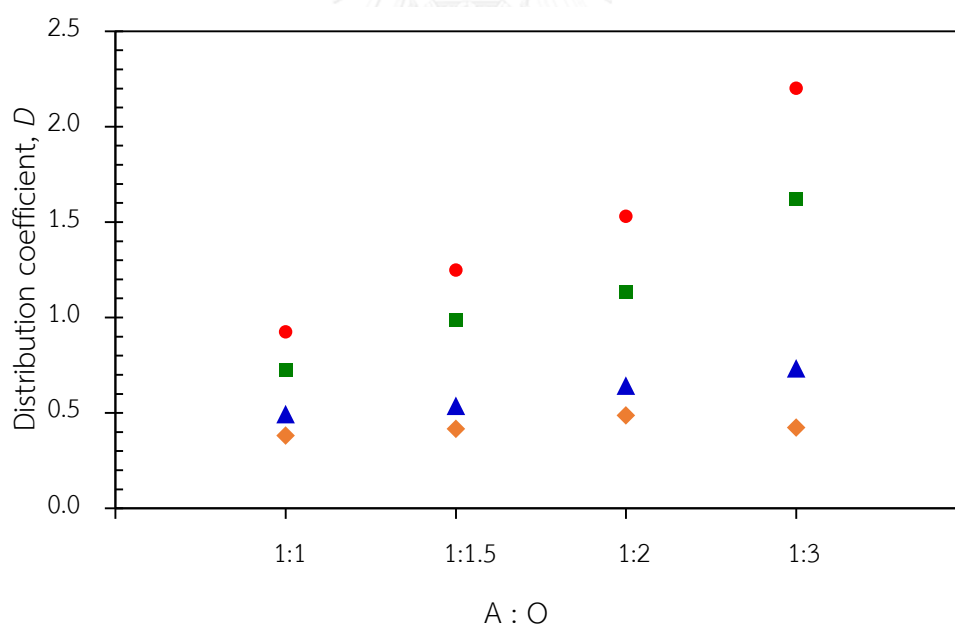
รูปที่ 4.28 ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน A : O = 1 : 1 ณ เวลาต่างๆ; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)



รูปที่ 4.29 ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที A : O = 1 : 1; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)



รูปที่ 4.30 ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน ที่สัดส่วน A : O ต่างๆ อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)



รูปที่ 4.31 สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออน ที่สัดส่วน A : O ต่างๆ อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน เวลา 90 นาที; เคโรซีน (◆), นอร์มัลเฮปเทน (▲), คลอโรเบนซีน (●), 1-ออกทานอล (■)

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาค่าการละลายได้ในสมดุลวัฏภาคระบบของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + กรดไต-(2-เอทิลเฮกซิล) ฟอสฟอริก (D2EHPA) + ตัวทำละลายอินทรีย์ ที่ช่วงอุณหภูมิ 303.15 – 333.15 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งงานวิจัยนี้ถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนของการสร้างแผนภูมิวัฏภาคระบบของเหลวสามองค์ประกอบ ส่วนของการศึกษาค่าความหนาแน่นและความหนืดซึ่งเป็นสมบัติทางกายภาพของวัฏภาคสารอินทรีย์หรือระบบของเหลวสององค์ประกอบ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์ และส่วนของการสกัดแยกสารละลายนิกเกิล(II) ไอออน ที่ได้จากน้ำล้างชิ้นงานจากกระบวนการชุบเคลือบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

ส่วนที่หนึ่ง สมดุลวัฏภาคในระบบของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

พฤติกรรมของการละลายได้ของสารในระบบของเหลวสามองค์ประกอบที่มีตัวทำละลายต่างชนิดกัน (เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล) เป็นแบบประเภทที่ 2 ตามการจำแนกของ Treybal ตัวทำละลายทั้ง 4 ชนิด ให้พฤติกรรมละลายได้ในลักษณะนี้เช่นเดียวกันทุกอุณหภูมิที่ศึกษา (303.15 313.15 323.15 และ 333.15 เคลวิน) ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ

สภาพขั้วของตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อการละลายได้ของสาร เนื่องจากน้ำและD2EHPA เป็นสารมีขั้ว จึงละลายในตัวทำละลาย 1-ออกทานอลที่มีขั้วได้ดี ลำดับค่าการละลายได้เรียงจากพื้นที่ในแผนภูมิมากไปน้อย ได้แก่ 1-ออกทานอล คลอโรเบนซีน นอร์มัลเฮปเทน และเคโรซีน

อุณหภูมิของระบบยังมีอิทธิพลต่อค่าการละลายได้ซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลต่อพลังงานจลน์ของโมเลกุลน้ำ D2EHPA และตัวทำละลายอินทรีย์ ทำให้สามารถเคลื่อนที่ไปยังวัฏภาคตรงข้ามได้ง่ายขึ้น ในทำนองเดียวกัน ความชันของเส้นเชื่อมวัฏภาคมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบแสดงให้เห็นว่า D2EHPA สามารถละลายในวัฏภาคน้ำได้เพิ่มขึ้น

ค่าการละลายได้ของน้ำในวัฏภาคสารอินทรีย์ (D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความเข้มข้น สามารถทำนายได้อย่างแม่นยำด้วยสมการ Apelblat ซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์ (RAD จากการคำนวณเทียบกับค่าจริงอยู่ในช่วง 0.01 – 4.09% ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ ข้อมูล

การละลายได้ของน้ำมีประโยชน์ในการพิจารณาเลือกระบบและสภาวะที่ทำให้เกิดการปนเปื้อนของน้ำในวิทยาศาสตร์อินทรีย์ให้น้อยที่สุดในระหว่างกระบวนการสกัดแยกสาร

ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของกระบวนการละลายของน้ำในวิทยาศาสตร์อินทรีย์ ได้แก่ พลังงานกิ๊บส์ เอนทัลปี และเอนโทรปี สามารถคำนวณได้จากสมการ van't Hoff สมการนี้ยังสามารถคำนวณค่าการละลายได้ของสารเช่นเดียวกับสมการ Apelblat ค่าพลังงานงานกิ๊บส์ที่คำนวณได้เป็นบวก แสดงให้เห็นว่า กระบวนการละลายนี้เกิดขึ้นเองไม่ได้ ค่าเอนทัลปีเป็นบวก แสดงให้เห็นว่า กระบวนการละลายนี้เป็นแบบดูดพลังงาน และค่าเอนโทรปีเป็นบวก แสดงให้เห็นว่า กระบวนการละลายนี้ถูกขับเคลื่อนด้วยเอนโทรปี

ตัวทำละลายเคโรซีนมีความเหมาะสมที่สุดในการเลือกเป็นตัวทำละลาย D2EHPA เนื่องจากไม่สูญเสีย D2EHPA ไปยังวัฏภาคน้ำ และมีการปนเปื้อนของได้น้อย

ส่วนที่สอง ความหนาแน่นและความหนืดในระบบของเหลวสององค์ประกอบของ D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

ค่าความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์เรียงจากมากไปน้อย ได้แก่ คลอโรเบนซีน D2EHPA 1-ออกทานอล เคโรซีน และนอร์มัลเฮปเทน

การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความหนาแน่นของสารและระบบสององค์ประกอบลดลง เนื่องจากการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นของโมเลกุลและการขยายตัวทางความร้อน

ค่าความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิสามารถทำนายได้ด้วยสมการโพลิโนเมียลแบบจำลองของ Nasrifar & Moshfeghian (NM) และแบบจำลองของ Grain ซึ่งทุกแบบจำลองให้ค่าการคำนวณที่คลาดเคลื่อนในช่วง  $\pm 2.00$  %RAD

ค่าความหนาแน่นของระบบของเหลวสององค์ประกอบที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความเข้มข้นสามารถคำนวณได้อย่างแม่นยำด้วยสมการเส้นตรง และสมการโพลิโนเมียล ซึ่งมีค่าความคลาดเคลื่อนในช่วง  $\pm 1.73$  %RAD

สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่สามารถคำนวณได้จากข้อมูลความหนาแน่น ได้แก่ ปริมาตรโมลาร์ส่วนเกิน ปริมาตรโมลาร์ปรากฏ และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของระบบของเหลวสององค์ประกอบ

ค่าปริมาตรโมลาร์ส่วนเกินของระบบ D2EHPA + เคโรซีน มีค่าเชิงลบทุกช่วงอุณหภูมิและความเข้มข้น ในขณะที่ระบบของตัวทำละลายอีก 3 ชนิด มีค่าทั้งเชิงบวกและเชิงลบ ลำดับขนาดค่า  $V^E$  ในเชิงลบจากมากไปน้อย ได้แก่ เคโรซีน นอร์มัลเฮปเทน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล

เนื่องจาก ค่า  $V^E$  ของระบบ D2EHPA + เคโรซีน มีค่าในเชิงลบมากที่สุด แสดงให้เห็นว่า D2EHPA เข้ากับตัวทำละลายเคโรซีนได้ดีที่สุด นอกจากนี้ในระบบของเหลวทั้ง 4 ระบบ ค่าปริมาตรโมลาร์ปรากฏและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนมีค่าเป็นบวกตลอดช่วงอุณหภูมิและความเข้มข้น แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ระบบของเหลวเกิดการขยายตัวเชิงปริมาตรมากขึ้น

ค่าความหนืดของสารบริสุทธิ์เรียงลำดับจากมากไปน้อย ได้แก่ D2EHPA 1-ออกทานอล เคโรซีน คลอโรเบนซีน และนอร์มัลเฮกเซน

การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ความหนืดของสารบริสุทธิ์และของระบบของเหลวสององค์ประกอบลดลง เนื่องจากการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นของโมเลกุล

ค่าความหนืดของสารบริสุทธิ์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิสามารถทำนายได้ด้วยแบบจำลองของ Riedel และแบบจำลองของ Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) ซึ่งแบบจำลองของ Riedel ให้ค่าการคำนวณที่แม่นยำกว่า ที่คลาดเคลื่อนในช่วง 0.26 – 1.18 %RAD

ค่าความหนืดของระบบของเหลวสององค์ประกอบที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความเข้มข้นสามารถคำนวณได้จากแบบจำลองของ Grunberg-Nissan และแบบจำลองของ Hind ซึ่งแบบจำลองของ Grunberg-Nissan ให้ค่าที่แม่นยำกว่า

สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่สามารถคำนวณได้จากข้อมูลความหนืด ได้แก่ ความหนืดเบี่ยงเบนของระบบของเหลวสององค์ประกอบ

ค่าความหนืดเบี่ยงเบนของระบบของเหลวสององค์ประกอบทั้ง 4 ระบบ มีค่าเชิงลบทุกช่วงอุณหภูมิและความเข้มข้น ลำดับขนาดค่า  $\Delta\eta$  ในเชิงลบจากมากไปน้อย ได้แก่ เคโรซีน นอร์มัลเฮกเซน คลอโรเบนซีน และ 1-ออกทานอล

$\Delta\eta$  ของระบบ D2EHPA + เคโรซีน มีค่าในเชิงลบมากที่สุด จากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลและการจัดเรียงโครงสร้างแบบอัดแน่น ยืนยันว่า D2EHPA เข้ากับตัวทำละลายเคโรซีนได้ดีที่สุด

ส่วนที่สาม การสกัดแยกนิกเกิล(II) ไอออน

ปฏิกิริยาการสกัดแยกนิกเกิล(II) ไอออนด้วย D2EHPA ด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย ใช้ระยะเวลา 60 – 90 นาที

ร้อยละการสกัดนิกเกิล(II) ไอออน เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและอัตราส่วนปริมาตรของสารละลายป้อนต่อปริมาตรสารละลายสกัด กล่าวคือ ที่อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน และ A : O = 1:3 จะให้ร้อยละการสกัดที่สูงที่สุดสำหรับตัวทำละลายทุกตัว เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเพิ่มพลังงานจลน์ของสารและ

อัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่วนค่า A : O ที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงการเพิ่มปริมาณสารสกัดในระบบส่งผลให้โอกาสการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

สารละลายสกัดที่มีโครซินเป็นตัวทำละลายให้ร้อยละการสกัดสูงสุดที่ 87.7% รองลงมาคือตัวทำละลายนอร์มัลเฮปเทน (80.3%) 1-ออกทานอล (65.0%) และคลอโรเบนซีน (57.7%) ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากอิทธิพลของสภาพขั้วของตัวทำละลายและการเข้ากันได้ของสารสกัด D2EHPA กับตัวทำโครซินได้ดีที่สุด

การกระจายตัวของนิกเกิล(II) ไอออน ในวัฏภาคสารอินทรีย์เกิดได้ดีที่ค่า A : O = 1:1 และอุณหภูมิ 333.15 เคลวิน โดยพิจารณาจากการมีค่า  $K_D$  ที่ต่ำที่สุด

สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกนิกเกิล(II) ไอออน จากสารละลายป้อนที่มีความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน 3.5 กรัม/ลิตร pH = 5.4 คือ ที่อุณหภูมิ 333.15 เคลวิน ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นของสารละลายสกัด D2EHPA 0.5 โมลต่อลิตรในตัวทำละลายโครซิน ระยะเวลาในการสกัด 90 นาที อัตราส่วน A : O = 1:1

ผลการทดลองที่ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่มาจากกระบวนการชุบเคลือบนิกเกิลแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (กระบวนการคานีเจน) โดยการรับน้ำล้างชิ้นงานที่ปล่อยทิ้งจากกระบวนการซึ่งมีความเข้มข้นของนิกเกิล(II) ไอออน ในช่วง 3 – 5 กรัม/ลิตร ผ่านหน่วยสกัดแยกที่ออกแบบโดยใช้ข้อมูลผลการทดลองจากงานวิจัยนี้ เพื่อให้การสกัดแยกที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด และได้น้ำเสียที่มีนิกเกิล(II) ไอออนปนอยู่น้อยก่อนปล่อยสู่โรงงานบำบัดน้ำเสียรวม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1) ปัจจัยด้าน pH ของสารละลายป้อน และความเข้มข้นของสารละลายสกัดยังส่งผลต่อประสิทธิภาพการสกัดซึ่งควรศึกษาในโอกาสต่อไป



รายการอ้างอิง

[125]



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ นายวันเฉลิม ศรีระชาติ

เกิด วันที่ 24 มิถุนายน พ.ศ. 2531 ที่จังหวัดนครปฐม

การศึกษา

พ.ศ. 2544 สำเร็จการศึกษาชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนสุพิทยานุกูล จังหวัดนครปฐม

พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นและตอนปลายจากโรงเรียนนาครประสิทธิ์ จังหวัดนครปฐม

พ.ศ. 2554 สำเร็จการศึกษาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

พ.ศ. 2556 เข้าศึกษาหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประสบการณ์

พ.ศ. 2554 พนักงานบริษัทไทยปาร์คเกอร์ไรซิ่ง จำกัด

พ.ศ. 2556 พนักงานควบคุมคุณภาพ ฝ่ายวิเคราะห์คุณภาพ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

ทุนสนับสนุนการศึกษา

พ.ศ. 2550 โครงการทุนศรีตังทอง ระดับปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

พ.ศ. 2558 โครงการทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต ระดับปริญญาโท บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

1. Rydberg, J., et al., *Solvent Extraction Principles and Practices*, ed. 2. 2004, New York: CRC Press. 480.
2. Whewell, R.J., H.J. Foakes, and M.A. Hughes, *Degradation in hydroxyoxime solvent extraction systems*. *Hydrometallurgy*, 1981. **7**: p. 7-26.
3. Wise, D.L., *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*. 1994: CRC Press.
4. Gilani, H.G., M. Ganji, and S. Fallahi, *Mathematical model of liquid-liquid equilibrium for a ternary system using the GMDH-type neural network and genetic algorithm*. *Appl. Math. Modell.*, 2012. **36**: p. 4096-4105.
5. Gilani, H.G., A.G. Gilani, and M. Sangashekan, *Tie-line data for the aqueous solutions of phenol with organic solvents at  $T = 298.2$  K*. *J. Chem. Thermodyn.*, 2013. **58**: p. 142-148.
6. Letcher, T.M., *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*,. 2007: Elsevier.
7. Ioannou, T.K., M. Smutz, and R.G. Bautista, *Single and multicomponent equilibrium data for the extraction of  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$  and  $\text{CeCl}_3$  in acidic chloride solutions with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*. *Metall. Trans.* , 1972. **3**: p. 2639-2648.
8. Ahmed, A.A., et al., *Separation of La and Ce with PC-88A by counter-current mixer-settler extraction column*. *Sep. Purif. Technol.* , 2002. **26**: p. 265-272.
9. Ojo, J.O., *Solvent extraction of vanadium (V) from nitric acid solutions with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate*. *Malays. J. Chem.*, 2010,. **12**: p. 40-48.
10. Torkaman, R., et al., *A kinetic study on solvent extraction of samarium from nitrate solution with D2EHPA and Cyanex 301 by the single drop technique*. *Hydrometallurgy*, 2014. **150**: p. 123-129.

11. Bin, T., et al., *Investigation of molecular interactions in the complex formation of tartaric acid derivatives with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid*. Sci. China. Ser. B., 2008. **51**: p. 887-892.
12. Zafarani-Moattar, M.T. and P. Jafari, *The effect of temperature on the liquid-liquid equilibria of some aliphatic alcohols+di-sodium hydrogen citrate+water systems: Experimental and correlation*. Fluid Phase Equilib., 2013. **353**: p. 50-60.
13. Cháfer, A., et al., *Measurements and correlation at different temperatures of liquid-liquid equilibria of 2-butanol or 2-methyl-2-butanol+1,2,3-propanetriol plus water ternary systems*. Fluid Phase Equilib., 2014. **377**: p. 38-44.
14. García-Flores, B.E., et al., *(Liquid + liquid) equilibria in the (water + tetrahydrofuran + methylcyclohexane) ternary system at temperatures between (278 and 343) K and atmospheric pressure: Experimental data and correlation*. Fluid Phase Equilib., 2015. **385**: p. 166-174.
15. González, E.J., et al., *Phase equilibria of binary mixtures (ionic liquid + aromatic hydrocarbon): Effect of the structure of the components on the solubility*. Fluid Phase Equilib., 2013. **360**: p. 416-422.
16. Principe, F. and G.P. Demopoulos, *The solubility and stability of organophosphoric acid extractants in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl media*. Hydrometallurgy, 2003. **68**: p. 115-124.
17. Meguro, Y., et al., *Solubility of organophosphorus metal extractants in supercritical carbon dioxide*. Anal. Chem., 1998. **70**: p. 774-779.
18. Garcia, I.G., A.C. Perez, and F.C. Calero, *Liquid-liquid equilibrium data for the ternary systems water-ethyl alcohol-organic acid (hexanoic, heptanoic, octanoic, and nonanoic acid) and water-ethyl alcohol-phthalic acid dialkyl ester (diethyl, dibutyl and dioctyl ester)*. J. Chem. Eng. Data., 1988. **33** p. 468-472.
19. Ye, C., *Liquid-liquid equilibria for the ternary system containing water + phosphoric acid + organic entrainers at 308.15 and 328.15 K*. J. Mol. Liq., 2013. **186**: p. 39-43.

20. Cheng, C.Y., *Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA*. Hydrometallurgy, 2000. **56**: p. 369-386.
21. Radhika, S., et al., *Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99*. Hydrometallurgy, 2011. **110**: p. 50-55.
22. Venkateswaran, P., A.N. Gopalakrishnan, and K. Palanivelu, *Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater*. J. Environ. Sci., 2007. **19**: p. 1446-1453.
23. Chakravorty, V., S.A. Perevalov, and Y.M. Kulyako, *Extraction of californium/III/ from aqueous pyrophosphate and tripolyphosphate solutions with D2EHPA*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1989. **136**: p. 85-94.
24. Sunsandee, N., et al., *Mathematical model and experimental validation of the synergistic effect of selective enantioseparation of (S)-amlodipine from pharmaceutical wastewater using a HFSLM*. J. Ind. Eng. Chem., 2014. **20**: p. 1612-1622.
25. Ren, X., W.Y. Lu, and Q. Wei, *Ca(II) extraction by D2EHPA from calcium lactate solution to produce lactic acid: Process and Kinetics*. AASRI Procedia., 2012. **3**: p. 341-350.
26. Wongkaew, K., et al., *Effect of diluent polarity on membrane stability in the separation of trace Pd(II) from wastewater by HFSLM using LIX84-I*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014.
27. Spigno, G., L. Tramelli, and D.M.D. Faveri, *Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics*. Journal of Food Engineering, 2007. **81**(1): p. 200-208.
28. Lin, S.-T., C.-M. Hsieh, and M.-T. Lee, *Solvation and chemical engineering thermodynamics*. J. Chin. Inst. Chem. Eng., 2007. **38**: p. 467-476.
29. Bahadur, N.P., et al., *Temperature Dependence of Octanol-Water Partition Coefficient for Selected Chlorobenzenes*. J. Chem. Eng. Data, 1997. **42**(4): p. 685-688.
30. Wang, L. and T.T. Lv, *Determination and modeling of the solubility and prediction of the dissolution properties of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in*

- toluene, tetrachloromethane and the binary solvent mixtures of (cyclohexane + ethyl acetate)*. J. Mol. Liq., 2013. **181**: p. 29-33.
31. Yang, G.D., et al., *Solubility of daidzein in the binary system of ethanol and water*. J. Mol. Liq., 2013. **180**: p. 160-163.
  32. Meng, Z., et al., *Thermodynamics of solubility of thiomalic acid in different organic solvents from 278.15 K to 333.15 K*. Fluid Phase Equilib., 2013. **352**: p. 1-6.
  33. Liu, W., et al., *Determination of the solubility, dissolution enthalpy and entropy of 3-pentadecylphenyl acrylate in different organic solvents*. Thermochim. Acta., 2012. **544**: p. 89-94.
  34. Chester, T.L. and J.W. Coym, *Effect of phase ratio on van't Hoff analysis in reversed-phase liquid chromatography, and phase-ratio-independent estimation of transfer enthalpy*. J. Chromatogr. A., (2003. **1003**: p. 101-111.
  35. Blahusiak, M., et al., *Effect of viscosity of a liquid membrane containing oleyl alcohol on the pertraction of butyric acid*. Chemical Papers, 2013. **67**: p. 1560-1568.
  36. Basualto, C., et al., *Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method*. Talanta, 2003. **59**: p. 999-1007.
  37. Kapadi, U.R., et al., *Effect of temperature on excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of ethylenediamine and water*. Fluid Phase Equilib., 2003. **205**: p. 267-274.
  38. Widmer, H.M., *Solvation effects and ion association in solvent extraction systems. II. Thermodynamics of perchloric acid in the water-methyl isobutyl ketone system*. J. Phys. Chem., 1970. **74**: p. 3618-3624.
  39. Liao, W., et al., *Three-phase extraction study of cyanex 923-n-heptane/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system*. Talanta, 2002. **57**: p. 1085-1092.
  40. Fu, X., et al., *Three phase extraction study. I. Tri-butyl phosphate-kerosene:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O extraction system*. Coll. Surf. A., 1999. **152**: p. 335-343.
  41. Azam, M.A., S. Alam, and F.I. Khan, *The solubility/degradation study of organophosphoric acid extractants in sulphuric acid media*. J. Chem. Eng, IEB., 2010. **25**: p. 18-21.

42. Rao, Y.R. and S. Acharya, *A rapid titrimetric determination of D2EHPA and M2EHPA*. Hydrometallurgy, 1993. **32**: p. 129-135
43. Naganawa, H. and S. Tachimori, *Complex formation between tributyl phosphate and nitric acid and the hydration of the complexes in dodecane*. B. Chem. Soc. Jpn. , 1997. **70**: p. 809-819.
44. Abou-Nemeh, I. and H.J. Bart, *Microstructures in the system Water/D2EHPA/Span-80/n-dodecane*. Langmuir, 1998. **14**: p. 4451-4459.
45. Abou-Nemeh, I. and A.P.V. Peteghem, *Membrane aging and related phenomena in liquid surfactant membranes process*. Sep. Sci. Technol., 1994. **29**: p. 727-741.
46. Neuman, R.D. and J.P. Sang, *Characterization of association microstructures in hydrometallurgical nickel extraction by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid*. J. Colloid Interface Sci, 1992. **152**: p. 41-53.
47. Darvishi, D., et al., *Water adsorption in the organic phase for the D2EHPA-kerosene/water and aqueous  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  sulphate systems*. Hydrometallurgy, 2007. **88**: p. 92-97.
48. Sainz-Diaz, C.I., et al., *New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*. Hydrometallurgy, 1996. **42**: p. 1-11.
49. Vegilo, F. and M.J. Slater, *Design of liquid-liquid extraction columns for the possible test system Zn/D2EHPA in n-dodecane*. Hydrometallurgy, 1996. **42**: p. 177-195.
50. Mansur, M.B., M.J. Slater, and E.C.J. Biscoia, *Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system  $ZnSO_4/D2EHPA/n$ -dodecane*. Hydrometallurgy, 2002. **63**: p. 117-126.
51. Zhang, X. and C. Jian, *Liquid-liquid equilibrium for the ternary system methanol + acrylonitrile + water*. J. Chem. Eng. Data, 2012. **57**: p. 142-147.
52. Gok, A., et al., *Liquid-liquid equilibria of the (water + ethanol + linalyl acetate) ternary system at different temperatures*. J. Chem. Eng. Data, 2011. **56**.

53. Romero, L.A.F., et al., *Liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing, ethyl esters, anhydrous ethanol, and glycerol at 323.15 K and 353.15 K*. Fuel, 2012. **94**: p. 386–394.
54. Califano, F. and N. James, *Effects of viscosity on phase separation of liquid mixtures with a critical point of miscibility*. J. Eng. Technol. Res., 2013. **5**: p. 79-86.
55. Swain, N., et al., *Viscosities, densities and excess properties of binary mixtures of di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (DEHPA) with benzene, toluene and ortho-xylene*. J. Mol. Liq., 2001. **94**: p. 233-248.
56. Koekemoer, L.R., M.J.G. Badenhorst, and R.C. Everson, *Determination of viscosity and density of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid + aliphatic kerosene*. J. Chem. Eng. Data, 2005. **50**: p. 587-590.
57. Dalai, B., S.K. Dash, and S.K. Singh, *Viscometric, volumetric and acoustic properties of binary mixtures of a nuclear extractant with monocarboxylic acids (C1-C3) at 303.15 K*. Indian J. Pure Appl. Phys., 2014. **52**: p. 24-29.
58. Dalai, B., et al., *Physico-chemical properties of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid with apolar solvents from ultrasonic studies*. Phys. Chem. Liq. , 2012. **50**: p. 242-253.
59. Blatt, W. and L. Schneider, *Galvanotechnik*, 1996. **87**: p. 1118-124.
60. Orhan, G., et al., *Nickel recovery from the rinse waters of plating baths*. Hydrometallurgy, 2002. **65**: p. 1-8.
61. Ripperger, S., *Galvanotechnik*, 1984. **75**: p. 566-569.
62. Tanaka, M., et al., *Solvent extraction recovery of nickel from spent electroless nickel plating baths by a mixer-settler extractor*. Sep. Purif. Technol., 2008. **62**: p. 97-102.
63. Okubo, T., S. Nishihama, and K. Yoshizuka, *Separation and Recovery of Nickel from Waste Electroless Nickel-Phosphorus Plating Solution*. Solvent Extr. Res. Dev., 2013. **20**: p. 149-157.
64. Seader, J.D., E.J. Henley, and D.K. Roper, *Separation process principles : chemical and biochemical operations*. 3 ed. 2010: Wiley. 848.



65. Othmer, D.F. and P.L. Ku, *Solubility data for ternary liquid systems. Acetic acid and formic acid distributed between chloroform and water.* J. Chem. Eng. Data, 1960. **5**: p. 42-44.
66. Brandani, V., A. Chianese, and M. Rossi, *Ternary liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-benzene system.* J. Chem. Eng. Data, 1985. **30**(1): p. 27-29.
67. Dakshinamurty, P., V. Subrahmanyam, and M.N. Rao, *Ternary liquid equilibria system: Acetic acid + water + toluene.* J. Appl. Chem., 1973. **23**: p. 323-328.
68. Zhang, H., et al., *Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water (1) + Acetic Acid (2) + Diisopropyl Ether (3) at (293.15, 303.15, and 313.15) K.* J. Chem. Eng. Data, 2010. **55**(11): p. 5354-5358.
69. Nagata, I. and K. Tamura, *Ternary (liquid + liquid) equilibria for (acetonitrile + ethanol or 1-propanol + heptane) and (aniline + methanol + cyclohexane).* J. Chem. Thermodyn., 1997. **29**: p. 941-948.
70. Revellame, E.D., et al., *Experimental measurement and modeling of the Type 3 ternary system containing (decane + water + triacetin).* J. Chem. Thermodyn., 2013. **67**: p. 21-27.
71. Martin, A., et al., *Liquid-Liquid(-Liquid) Equilibria in Ternary Systems of Aliphatic Hydrocarbons (Heptane or Octane) + Phenols + Water.* J. Chem. Eng. Data, 2011. **56**: p. 741-749.
72. McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering.* 6th ed. 2001, New York: McGraw-Hill Companies, Inc.
73. Foust, A.S., et al., *Principle of unit operations.* 1980, New York: John Wiley & Son Inc.
74. Lee, M.J., et al., *Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures containing vegetable oils, methanol, and cosolvents.* Open Thermodyn. J., 2010. **4**: p. 122-128.
75. Rogošić, M., M. Bakula, and M. Upan, *Liquid-liquid equilibria in the ternary systems  $H_2O$  - phenol - 2-butanone and  $H_2O$  - phenol - 2-propanol.* Chem. Biochem. Eng. Q, 2012. **26**: p. 155-162.

76. Djojoputro, H. and S. Ismadji, *Density and viscosity of binary mixtures of ethyl-2-methylbutyrate and ethyl hexanoate with methanol, ethanol, and 1-propanol at (293.15, 303.15, and 313.15) K*. J. Chem. Eng. Data, 2005. **50**: p. 1343-1347.
77. Živković, N.V., et al., *Volumetric and viscometric behavior of binary systems 2-Butanol + PEG 200, + PEG 400, + tetraethylene glycol dimethyl ether, and + n-methyl-2-pyrrolidone*. J. Chem. Eng. Data, 2013. **58**: p. 3332-3341.
78. Al-Jimaz, A.S., J.A. Al-Kandary, and A.M. Abdul-Latif, *Acoustical and excess properties of {chlorobenzene + 1-hexanol, or 1-heptanol, or 1-octanol, or 1-nonanol, or 1-decanol} at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K*. J. Chem. Eng. Data 2007. **52**: p. 206-214.
79. Parthasaradhy, N.V., *Practical Electroplating Handbook*. 1988, New Jersey: Prentice Hall.
80. Agency, U.S.E.P., *Exemptions from the Requirement of a Tolerance for Petroleum Hydrocarbons*. 2006: Washington D.C.
81. Malmberg, C.G. and A.A. Maryott, *Dielectric constant of water from 0 to 100 degree C*. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1956. **56**: p. 1-8.
82. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. 84. 2003-2004: CRC Press,.
83. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*. 2012, ASTM. p. 13.
84. Gilani, H.G., M. Golpour, and S.S. Ashraf, *Fluid Phase Equilib.*, 2011. **310**: p. 192-197.
85. Apelblat, A. and E. Manzurola, *Solubilities of L-aspartic, DL-aspartic, DL-glutamic, p-hydroxybenzoic, o-anisic, p-anisic, and itaconic acids in water from T=278 K to T=345 K*. J. Chem. Thermodyn., 1997. **29**: p. 1527-1533.
86. Apelblat, A. and E. Manzurola, *Solubilities of o-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, 3,5-dinitrosalicylic, and p-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from T=(278 to 348) K*. J. Chem. Thermodyn., 1999. **31**: p. 85-91.
87. Sunsandee, N., et al., *Determination and modeling of aqueous solubility of 4-position substituted benzoic acid compounds in a high-temperature solution*. *Fluid Phase Equilib.*, 2013. **338**: p. 217-223.

88. Meng, Z., et al., *Thermodynamics of solubility of thiomalic acid in different organic solvents from 278.15 K to 333.15 K*. Fluid Phase Equilibria, 2013. **352**: p. 1-6.
89. Gonzalez, E.J., et al., *Phase equilibria of binary mixtures (ionic liquid + aromatic hydrocarbon): Effect of the structure of the components on the solubility*. Fluid Phase Equilib., 2013. **360**: p. 416-422.
90. Song, L., Y. Gao, and J. Gong, *Measurement and correlation of solubility of clopidogrel hydrogen sulfate (metastable form) in lower alcohols*. J. Chem. Eng. Data, 2011. **56**: p. 2553-2556.
91. Deiters, U.K., *The isothermal van't Hoff equation for phase equilibria—A forgotten relation?* Fluid Phase Equilib., 2012. **336**: p. 22-27.
92. Sousa, J.M.M.V., et al., *Solubility of HFCs in lower alcohols*. Fluid Phase Equilib., 2011. **303**: p. 115-119.
93. Mchaweh, A., et al., *A simplified method for calculating saturated liquid densities*. Fluid Phase Equilib., 2004. **224**: p. 157-167.
94. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, ed. 4. 1987, New York: McGraw-Hill.
95. Nelken, L.H., *Densities of vapors, liquids and solids*. Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds, ed. W.J. Lyman, W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt. 1990, Washington, D.C: American Chemical Society.
96. Dubey, G.P. and R. Kumar, *Densities, speeds of sound and viscosities of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-hexanol, 1-octanol and 1-decanol at T = (298.15 to 313.15) K*. J. Chem. Thermodyn., 2014. **71**: p. 27-36.
97. Kinart, C.M., et al., *Dimethylsulfoxide - n,n-dimethylformamide binary mixtures and their physicochemical properties*. Phys. Chem. Liq., 1998. **36**: p. 245-256.
98. Oswal, S.L. and S.S.R. Putta, *Excess molar volumes of binary mixtures of alkanols with ethyl acetate from 298.15 to 323.15 K*. Thermochim. Acta, 2001. **373**: p. 141-152.
99. Perry, R.H. and D.W. Green, *Perry's Chemical Engineerings' Handbook*, ed. 7. 1998, Sydney: McGraw-Hill.

100. Vogel, H., *The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature*. Phys. Z. , 1921. **22**: p. 645-646.
101. Fulcher, G.S., *Analysis of recent measurements of viscosity of glasses*. J. Amer. Ceram. Soc., 1925. **8**: p. 339-355.
102. Tammann, G. and W. Hesse, *The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids*. Z. Anorg. Allg. Chem. , 1926. **156**: p. 245-257.
103. Grunberg, L. and A.H. Nissan, *Mixture law for viscosity*. Nature, 1949. **164**: p. 799-800.
104. Hind, R.K., E. McLaughlin, and A.R. Ubbelohde, *Structure and viscosity of liquids. Camphor + pyrene mixtures*. Trans. Faraday Soc., 1960. **56**: p. 328-330.
105. Hwang, C.A., et al., *A simple relation to predict or to correlate the excess functions of multicomponent mixtures*. Fluid Phase Equilib., 1991. **62**: p. 173-189.
106. Ricci, J.E. and T.W. Davis, *An empirical relation between solubility of slightly soluble electrolytes and dielectric constant of the solvent*. J. Am. Chem. Soc., 1940. **62**: p. 407-413.
107. Jouyban, A., *Review of the cosolvency models for predicting solubility of drugs in water-cosolvent mixtures*. J. Pharm. Sci, 2008. **11**: p. 32-58.
108. Stephenson, R., J. Stuart, and M. Tabak, *Mutual solubility of water and aliphatic alcohols*. J. Chem. Eng. Data, 1984. **29**: p. 287-290.
109. Valiskó, M. and D. Boda, *Dielectric constant of the polarizable dipolar hard sphere fluid studied by Monte Carlo simulation and theories*. Condens. Matter Phys., 2005. **8**: p. 357-376.
110. Spencer, J.N., E.A. Robinson, and H.D. Schreiber, *Solvent and temperature effects on the hydrogen bond*. J. Phys. Chem., 1971. **75**: p. 2219-2222.
111. Dougherty, R.C., *Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach* J. Chem. Phys. , 1998. **109**: p. 7372-7378.
112. Wohlfarth, C., *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Landolt- Börnstein. 1991, Berlin: Springer-Verlag.

113. Marsh, K.N., *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*. 1987, Oxford: Blackwell Scientific Publications.
114. Hansen, C., *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient and Their Importance in Surface Coating Formulation*. 1967, Copenhagen: Danish Technical Press.
115. Ramaswamy, S., H.J. Huang, and B.V. Ramarao, *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*. 2013: Wiley.
116. Cheremisinoff, N.P., *Industrial Solvents Handbook*, , ed. R.A. Expanded. 2002: CRC Press.
117. Nevers, N., *Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers*, ed. 2. 2012.
118. Board, H.W., *TOPS 99 Product Data Sheet*. 2014: India.
119. Englin, B.A., et al., *Solubility of water in individual hydrocarbons*. Khim. Tekhnol.Topl. Masel 1965. **10**: p. 42-46.
120. Bittrich, H.J., H. Gedan, and G. Feix, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1979. **260**: p. 1009-1013.
121. IUPAC, *Solubility Data Series: Halogenated Benzenes, Toluenes and Phenol with Water*. 1985. **20**: p. 153-185.
122. Lang, B.E., *Solubility of water in octan-1-ol from (275 to 369) k*. *J. Chem. Eng. Data.*, 2012. **57**: p. 2221-2226.
123. Baes, C.F., et al., *Sep. Sci. & Technol.*, 1990. **25**: p. 1675-1688.
124. Hansen, C., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, ed. 2. 2007: CRC Press.
125. Wongsawa, T., et al., *Fluid Phase Equilib.*, 2015. **388**: p. 22-30.
126. Wagner, I. and J. Stichlmair, *The effect of viscosity on mass transfer in pulsed sieve-tray extraction columns*. *J. Eng. Technol. Res.*, 2001. **24**: p. 616-619.
127. Alonso, E., et al., *Thermophysical study of the n-hexane or n-heptane with 1-chloropropane systems*. *Thermochim. Acta.*, 2011. **525**: p. 71-77.
128. Queimada, A.J., et al., *Viscosity and liquid density of asymmetric hydrocarbon mixtures*. *Int. J. Thermophys.*, 2003. **24**: p. 1221-1239.

129. Kahl, H., T. Wadewitz, and J. Winkelmann, *Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures*. J. Chem. Eng. Data, 2003. **48**: p. 580-586.
130. Sagdeev, D.I., et al., *Experimental study of the density and viscosity of n-heptane at temperatures from 298 K to 470 K and pressure up to 245 MPa*. Int. J. Thermophys. , 2013. **34**: p. 1-33.
131. Saravanakumar, K. and T.R. Kubendran, *Density and viscosities for the binary mixtures of 1, 4-dioxane and benzene or chlorobenzene at 303.15, 308.15, 313.15 K and a pressure of 0.1 MPa*. Res. J. Chem. Sci., 2012. **2**: p. 50-56.
132. Igneshgrace, A. and A.R. Venis, *Excess volumes and viscosities of binary liquid mixtures of 2-ethoxyethanol and chlorobenzene at 303.15 K*. J. Chem. Pharm. Res., 2013. **5**: p. 314-317.
133. Udayaseelan, J., et al., *Ultrasonic studies of N,N-dimethylformamide with alkoxyethanols in carbon tetrachloride at different temperatures*. Scholars Resh. Libearary., 2011. **3**: p. 296-301.
134. Rathnam, M.V. and R.K. Singh, *Excess volumes of binary liquid mixtures containing methyl butyrate with bromobenzene, chlorobenzene and nitrobenzene at 303 K, 308 K and 313 K*. Indian J. Chem. Technol., 2004. **11**: p. 526-530.
135. Yang, C., W. Xu, and P. Ma, *Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of dimethyl carbonate with chlorobenzene, hexane, and heptane from (293.15 to 353.15) K and at Atmospheric Pressure*. J. Chem. Eng. Data, 2004. **49**: p. 1802-1808.
136. Easteal, A.J., P.J. Back, and L.A. Woolf, *PVT property measurements for liquid chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene from (278 to 338) K and (0.1 to 300) MPa*. J. Chem. Eng. Data 1997. **42**: p. 1261-1265.
137. Weng, W.L., *Viscosities and densities for binary mixtures of anisole with 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, and 1-octanol*. J. Chem. Eng. Data, 1999. **44**: p. 63-66.
138. Station, T.E.E., *TRC thermodynamic tables*, T.R.C.N.-h. Project, Editor. 1994, The Texas A & M University System: Texas.

139. Faria, M.A.F., et al., *Measurement of density and viscosity of binary 1-alkanol systems (C8–C11) at 101 kPa and temperatures from (283.15 to 313.15) K*. J. Chem. Eng. Data, 2005. **50**: p. 1938-1943.
140. Mathias, P.M. and T.W. Copeman, *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept*. Fluid Phase Equilib., 1983. **13**: p. 91–108.
141. Kumar, S., et al., *PVT properties of di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2011. **289**: p. 883-884.
142. Vargaftik, N.B., *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases Pure Substances and Mixtures*, ed. 2. 1975, New York: Hemisphere Publication.
143. Ambrose, D. and C. Tsonopoulos, *Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 2. Normal alkanes*. J. Chem. Eng. Data, 1995. **40**: p. 531-546.
144. Zawisza, A. and J. Vejrosta, *High-pressure liquid-vapour equilibria, critical state, and  $p(V, T, x)$  up to 573.15 K and 5.066 MPa for (heptane+propan-1-ol)*. J. Chem. Thermodyn., 1982. **14**: p. 239-249.
145. Linstrom, P.J. and W.G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69; Phase change data of n-heptane*. 2016, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD.
146. Young, S., *The internal heat of vaporization constants of thirty pure substances*. Sci. Proc. R. Dublin Soc. , 1910. **12**: p. 374.
147. Silva, M.V.d. and D. Barbosa, *Prediction of the solubility of aromatic components of wine in carbon dioxide*. J. of Supercritical Fluids, 2004. **31**: p. 9–25.
148. Gude, M. and A.S. Teja, *Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 4. Aliphatic alkanols*. J. Chem. Eng. Data, 1995. **40**: p. 1025-1036.
149. Linstrom, P.J. and W.G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69: Phase change data of 1-octanol*. 2016 National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD.
150. Kashiwagi, H. and T. Makita, *Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298–348 K at pressures up to 110 MPa*. Int. J. Thermophys., 1982. **3**: p. 289-305.

151. Knapstad, B., P.A. Skjoelvik, and H.A. Oeye, *Viscosity of pure hydrocarbons*. J. Chem. Eng. Data, 1989. **34**: p. 37-43.
152. Aminabhavi, T.M. and B. Gopalakrishna, *Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 2-ethoxyethanol with n-alkanes (C6 to C12), 2,2,4-trimethylpentane, and cyclohexane in the temperature interval 298.15-313.15 K*. J. Chem. Eng. Data, 1995. **40**: p. 632-641.
153. Will, S. and A. Leipertz, *Viscosity of liquid n-heptane by dynamic light scattering*. Int. J. Thermophys., 1997. **18**: p. 1339-1354.
154. Joshi, S.S., T.M. Aminabhavi, and S.S. Shukla, *Densities and shear viscosities of anisole with nitrobenzene, chlorobenzene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, and cyclohexane from 25 to 40 .degree.C*. J. Chem. Eng. Data, 1990. **35**: p. 247-253.
155. Singh, R.P. and C.P. Sinha, *Viscosities and activation energies of viscous flow of ternary mixtures of toluene, chlorobenzene, 1-hexanol, and benzyl alcohol*. J. Chem. Eng. Data, 1985. **30**: p. 470-474.
156. Lee, M.J., et al., *Density and viscosity for monoethanolamine + 1-propanol, + 1-hexanol, and + 1-octanol*. J. Chem. Eng. Data, 1997. **42**: p. 854-857.
157. Singh, R.P., et al., *Viscosity and density of ternary mixtures of toluene, bromobenzene, 1-hexanol, and 1-octanol*. J. Chem. Eng. Data, 1990. **35**: p. 93-97.



ภาคผนวก



## ภาคผนวก ก

ข้อมูลสมมูลวิทยากระบวนของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ  
น้ำ + D2EHPA + ตัวทำละลายอินทรีย์

ตารางที่ ก-1 การละลายได้ที่สภาวะสมดุลของระบบของเหลว-ของเหลวสององค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) และ น้ำ (1) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (2) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล (เปรียบเทียบผลระหว่างงานวิจัยนี้และรายการอ้างอิง)<sup>a</sup>

ระบบของเหลว-ของเหลวสอง องค์ประกอบ	$T / K$	วัฏภาคน้ำ (A)		วัฏภาคสารอินทรีย์ (O)	
		$\%w_1$	$\%w_2$ , อ้างอิง	$\%w_1$ , อ้างอิง	$\%w_2$
น้ำ (1)	303.15	99.990	0.010, 0.028 [41] <sup>b</sup>	2.399, 2.4 [118]	97.601
+ D2EHPA (2)	313.15	99.984	0.016, n/a	2.483, n/a	97.517
	323.15	99.982	0.018, n/a	2.521, n/a	97.479
	333.15	99.980	0.020, n/a	2.577, n/a	97.423
น้ำ (1)	303.15	99.998	0.002, n/a	0.007, 0.003 [17]	99.993
+ เครโซลีน (2)	313.15	99.996	0.004, n/a	0.013, n/a	99.987
	323.15	99.995	0.005, n/a	0.019, n/a	99.981
	333.15	99.993	0.007, n/a	0.025, n/a	99.975
น้ำ (1)	303.15	99.997	0.003, n/a	0.017, 0.014 [119]	99.983
+ นอร์มัลเฮกเซน (2)	313.15	99.995	0.005, n/a	0.031, 0.013 [120]	99.969
	323.15	99.994	0.006, n/a	0.048, 0.025 [119]	99.952
	333.15	99.991	0.009, n/a	0.069, n/a	99.931
น้ำ (1)	303.15	99.951	0.049, 0.054 [121]	0.041, 0.049 [121]	99.959
+ คลอโรเบนซีน (2)	313.15	99.929	0.071, 0.068 [121]	0.113, 0.074 [121]	99.887
	323.15	99.903	0.097, 0.088 [121]	0.192, 0.108 [121]	99.808
	333.15	99.888	0.112, 0.116 [121]	0.271, 0.115 [121]	99.729
น้ำ (1)	303.15	99.948	0.052, 0.064 [122]	4.932, 4.937 [122]	95.068
+ 1-ออกทานอล (2)	313.15	99.935	0.065, 0.065 [122]	5.221, 5.075 [122]	94.779
	323.15	99.911	0.089, 0.105 [122]	5.337, 5.256 [122]	94.663
	333.15	99.894	0.106, 0.088 [122]	5.625, 5.462 [122]	94.375

<sup>a</sup> Standard uncertainties:  $u(\%w_i) = 0.027$ ,  $u(T) = 0.1 \text{ K}$  และ  $u(p) = 10 \text{ kPa}$

<sup>b</sup> การละลายได้ที่ pH = pH 3.0

ตารางที่ ก-2 การละลายได้ที่สภาวะสมดุลของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล

เคโรซีน		นอร์มัลเฮปเทน		คลอโรเบนซีน		1-ออกทานอล	
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>
T = 303.15 K							
0.007	0.000	0.017	0.000	0.041	0.000	4.932	0.000
0.077	9.918	0.159	9.843	0.318	9.939	5.198	4.738
0.162	19.829	0.248	19.776	0.795	19.971	5.161	14.999
0.277	29.710	0.332	29.712	1.108	29.825	5.134	24.767
0.339	39.657	0.424	39.556	1.259	38.952	5.099	35.079
0.375	49.644	0.435	49.767	1.735	49.049	5.047	45.341
0.409	59.605	0.703	59.325	2.191	58.654	4.724	55.347
0.369	69.584	0.742	69.210	2.567	67.818	4.207	65.711
0.313	79.704	0.925	79.059	2.608	77.644	3.641	76.467
1.290	88.685	1.685	88.338	2.582	87.462	3.082	86.797
2.399	97.601	2.399	97.601	2.399	97.601	2.399	97.601
99.998	0.000	99.997	0.000	99.951	0.000	99.948	0.000
99.990	0.010	99.990	0.010	99.990	0.010	99.990	0.010
เคโรซีน		นอร์มัลเฮปเทน		คลอโรเบนซีน		1-ออกทานอล	
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>
T = 313.15 K							
0.013	0.000	0.031	0.000	0.113	0.000	5.221	0.000
0.128	9.878	0.239	9.663	0.435	9.827	5.481	4.524
0.221	19.834	0.368	19.701	0.865	19.158	5.446	14.776
0.334	29.746	0.469	29.417	1.259	28.774	5.442	24.521
0.420	39.669	0.564	39.355	1.459	38.619	5.398	34.864
0.451	49.627	0.641	49.569	1.876	48.196	5.422	44.977
0.483	59.576	0.836	59.094	2.299	57.898	5.073	55.115
0.439	69.618	0.898	69.305	2.654	67.515	4.543	65.399
0.389	79.679	1.087	78.816	2.739	77.392	3.993	76.151
1.368	88.714	1.873	88.141	2.682	87.383	3.348	86.411
2.483	97.517	2.483	97.517	2.483	97.517	2.483	97.517
99.996	0.000	99.995	0.000	99.929	0.000	99.935	0.000

99.984	0.016	99.984	0.016	99.984	0.016	99.984	0.016
เคโรซีน		นอร์มัลเฮปเทน		คลอโรเบนซีน		1-ออกทานอล	
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>
T = 323.15 K							
0.019	0.000	0.048	0.000	0.192	0.000	5.337	0.000
0.166	9.871	0.383	9.699	0.521	9.570	5.579	4.429
0.293	19.783	0.523	19.399	0.976	19.051	5.625	14.630
0.416	29.716	0.631	29.456	1.419	28.617	5.680	24.265
0.542	39.517	0.771	39.274	1.586	38.469	5.645	34.623
0.544	49.512	0.866	49.323	1.996	48.069	5.606	44.736
0.560	59.479	1.021	59.116	2.407	57.669	5.298	54.874
0.519	69.533	1.057	69.339	2.755	67.336	4.815	65.109
0.469	79.603	1.252	78.664	2.846	77.222	4.231	75.885
1.450	88.617	2.077	87.937	2.786	87.295	3.564	86.317
2.521	97.479	2.521	97.479	2.521	97.479	2.521	97.479
99.995	0.000	99.994	0.000	99.903	0.000	99.911	0.000
99.982	0.018	99.982	0.018	99.982	0.018	99.982	0.018
เคโรซีน		นอร์มัลเฮปเทน		คลอโรเบนซีน		1-ออกทานอล	
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>
T = 333.15 K							
0.025	0.00	0.069	0.00	0.271	0.00	5.625	0.00
0.218	9.842	0.519	9.507	0.636	9.416	5.865	4.078
0.357	19.759	0.685	19.364	1.121	18.933	5.889	14.352
0.470	29.666	0.821	29.579	1.591	28.449	5.968	24.014
0.648	39.450	0.958	38.994	1.766	38.289	5.946	34.417
0.642	49.397	1.061	49.228	2.173	47.874	5.825	44.781
0.636	59.465	1.265	58.675	2.586	57.476	5.486	54.639
0.600	69.436	1.256	68.618	2.895	67.197	5.096	64.866
0.539	79.509	1.478	78.424	2.971	77.089	4.513	75.608
1.534	88.515	2.334	87.906	2.897	87.169	3.786	86.342
2.577	97.423	2.577	97.423	2.577	97.423	2.577	97.423
99.993	0.000	99.991	0.000	99.888	0.000	99.894	0.000
99.980	0.010	99.980	0.010	99.980	0.010	99.980	0.010

<sup>a</sup> Standard uncertainties:  $u(\%w_i) = 0.027$ ,  $u(T) = 0.1$  K และ  $u(p) = 10$  kPa

ตารางที่ ก-3 ข้อมูลเส้นเชื่อมวัฏภาคของระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3) ที่อุณหภูมิ 303.15-333.15 เคลวิน ความดัน 0.1 เมกะปาสคาล<sup>a</sup>

วัฏภาคสารอินทรีย์			วัฏภาคน้ำ			ความชื้น
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	
เคโรซีน						
T = 303.15 K						
0.080	9.969	89.952	99.950	0.048	0.002	0.110
0.279	29.842	69.879	99.879	0.116	0.005	0.425
0.410	59.744	39.846	99.787	0.211	0.002	1.494
1.327	88.873	9.801	99.714	0.282	0.004	9.043
T = 313.15 K						
0.131	9.926	89.943	99.946	0.051	0.003	0.110
0.336	29.788	69.876	99.880	0.118	0.002	0.425
0.486	59.662	39.852	99.784	0.214	0.002	1.492
1.377	88.794	9.830	99.713	0.285	0.002	9.004
T = 323.15 K						
0.168	9.895	89.938	99.943	0.054	0.003	0.109
0.418	29.721	69.861	99.879	0.118	0.003	0.424
0.564	59.568	39.868	99.757	0.239	0.004	1.488
1.468	88.687	9.846	99.699	0.297	0.004	8.983
T = 333.15 K						
0.221	9.843	89.936	99.938	0.058	0.004	0.109
0.474	29.672	69.854	99.880	0.116	0.004	0.423
0.639	59.463	39.899	99.736	0.259	0.005	1.484
1.546	88.544	9.910	99.698	0.297	0.005	8.905

วิภูภาคสารอินทรีย์			วิภูภาคน้ำ			ความชื้น
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	
นอร์มัลเฮปเทน						
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.182	10.094	89.724	99.947	0.051	0.002	0.112
0.342	29.980	69.678	99.882	0.117	0.001	0.429
0.727	59.842	39.431	99.786	0.213	0.001	1.512
1.744	88.711	9.545	99.715	0.284	0.001	9.264
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.252	10.015	89.733	99.947	0.051	0.002	0.111
0.476	29.862	69.662	99.882	0.116	0.002	0.427
0.845	59.671	39.485	99.786	0.213	0.001	1.506
1.895	88.417	9.688	99.715	0.282	0.003	9.099
$T = 323.15 \text{ K}$						
0.391	9.919	89.691	99.947	0.049	0.004	0.110
0.638	29.676	69.687	99.881	0.116	0.003	0.424
1.029	59.436	39.534	99.786	0.213	0.001	1.498
2.092	88.020	9.889	99.717	0.282	0.001	8.873
$T = 333.15 \text{ K}$						
0.533	9.814	89.653	99.947	0.050	0.003	0.109
0.821	29.362	69.817	99.882	0.116	0.002	0.419
1.272	59.153	39.575	99.786	0.213	0.001	1.489
2.302	87.514	10.184	99.718	0.281	0.001	8.566

วิฤภาคสารอินทรีย์			วิฤภาคน้ำ			ความชื้น
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	
คลอโรเบนซีน						
T = 303.15 K						
0.341	10.286	89.374	99.908	0.053	0.039	0.115
1.098	29.101	69.801	99.872	0.095	0.033	0.416
2.183	58.199	39.619	99.838	0.136	0.026	1.467
2.594	87.580	9.827	99.768	0.221	0.011	8.900
T = 313.15 K						
0.457	10.183	89.361	99.899	0.060	0.041	0.113
1.264	28.907	69.829	99.856	0.099	0.044	0.413
2.325	57.997	39.678	99.806	0.143	0.051	1.460
2.695	87.448	9.857	99.749	0.198	0.053	8.900
T = 323.15 K						
0.556	10.063	89.381	99.885	0.068	0.048	0.112
1.427	28.690	69.883	99.842	0.105	0.054	0.409
2.434	57.820	39.747	99.787	0.154	0.060	1.453
2.787	87.308	9.905	99.736	0.201	0.063	8.850
T = 333.15 K						
0.675	9.983	89.342	99.877	0.072	0.051	0.111
1.601	28.450	69.949	99.834	0.108	0.058	0.406
2.611	57.547	39.842	99.775	0.163	0.063	1.443
2.897	87.144	9.959	99.719	0.212	0.069	8.790

วิฤภาคสารอินทรีย์			วิฤภาคน้ำ			ความชื้น
%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	%w <sub>1</sub>	%w <sub>2</sub>	%w <sub>3</sub>	
1-ออกทานอล						
T = 303.15 K						
5.203	4.679	90.118	99.900	0.059	0.041	0.051
5.152	24.763	70.085	99.869	0.097	0.034	0.352
4.750	55.179	40.071	99.819	0.156	0.025	1.374
3.087	86.886	10.028	99.755	0.234	0.011	8.651
T = 313.15 K						
5.488	4.337	90.175	99.900	0.045	0.055	0.048
5.467	24.319	70.214	99.871	0.081	0.048	0.345
5.105	54.710	40.184	99.828	0.137	0.035	1.359
3.359	86.483	10.158	99.760	0.224	0.016	8.506
T = 323.15 K						
5.582	4.148	90.270	99.892	0.027	0.081	0.046
5.698	23.999	70.304	99.870	0.056	0.074	0.341
5.327	54.382	40.292	99.832	0.111	0.057	1.349
3.576	86.163	10.261	99.764	0.207	0.029	8.401
T = 333.15 K						
5.869	3.812	90.319	99.884	0.015	0.101	0.042
5.974	23.703	70.323	99.867	0.042	0.091	0.337
5.517	54.086	40.397	99.830	0.097	0.073	1.339
3.835	85.858	10.306	99.767	0.194	0.039	8.343

<sup>a</sup> Standard uncertainties:  $u(\%w_i) = 0.027$ ,  $u(T) = 0.1$  K และ  $u(p) = 10$  kPa



ตารางที่ ก-4 พารามิเตอร์การละลายได้ของ Hansen ของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน

สารประกอบ	$\delta_i / \text{Pa}^{1/2}$	$\Delta\delta_1 / \text{Pa}^{1/2}$	$\Delta\delta_2 / \text{Pa}^{1/2}$
D2EHPA	18.02 [123]	29.8	0.00
น้ำ	47.82 [124]	0.00	29.8
เคโรซีน	> 15.90 [124]	< 31.92	< 2.12
นอร์มัลเฮปเทน	15.20 [124]	32.62	2.82
คลอโรเบนซีน	19.61 [124]	28.21	1.59
1-ออกทานอล	20.87 [124]	26.95	2.85

$$\Delta\delta_1 = \left| \delta_{\text{water}} - \delta_{\text{diluent, extractant}} \right|, \quad \Delta\delta_2 = \left| \delta_{\text{extractant}} - \delta_{\text{diluent, water}} \right|$$

ตารางที่ ก-5 ค่าคงตัว A และ B ของสมการ Bachman สำหรับระบบของเหลว-ของเหลวสามองค์ประกอบของ น้ำ (1) + D2EHPA (2) + ตัวทำละลายอินทรีย์ (3)

ตัวทำละลายอินทรีย์	T/K	A	B	$\sigma$
เคโรซีน	303.15	0.0441	99.68508	0.01876
	313.15	0.0453	99.67567	0.01897
	323.15	0.0461	99.66221	0.01828
	333.15	0.0449	99.65814	0.01643
นอร์มัลเฮปเทน	303.15	0.0448	99.68123	0.01918
	313.15	0.0445	99.68176	0.01916
	323.15	0.0435	99.68434	0.01995
	333.15	0.0428	99.68570	0.02042
คลอโรเบนซีน	303.15	0.0284	99.74181	0.02369
	313.15	0.0293	99.72841	0.02268
	323.15	0.0284	99.71483	0.02184
	333.2	0.0302	99.69724	0.01900
1-ออกทานอล	303.2	0.0213	99.74638	0.02757
	313.2	0.0206	99.75288	0.03282
	323.2	0.0193	99.75828	0.03857
	333.2	0.0176	99.76217	0.04067

<sup>a</sup> Standard uncertainty:  $u(T) = 0.1 \text{ K}$