

บทที่ 3

ทบทวนเอกสาร

3.1 สารหนู (Arsenic)

สารหนูมีเลขอะตอม 33 น้ำหนักอะตอม 74.9216 จัดอยู่ในกลุ่ม VA ของระบบตารางธาตุใช้สัญลักษณ์ As มักจะอยู่ในรูปของอนินทรีย์ในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ สามารถแสดงค่าวาเลนซ์ได้หลายค่า คือ +3, +5, 0 และ -3 มีลักษณะสมบัติทางกายภาพตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ลักษณะสมบัติทางกายภาพของสารหนู (Hampel, 1968)

| | |
|----------------------------|---|
| เลขอะตอม | 33 |
| น้ำหนักอะตอม | 74.9216 |
| โครงสร้างผลึก | Rhombohedral |
| สีผิว | เทา |
| ความถ่วงจำเพาะ | 5.7 (cystalline) 2.0 (yellow cubic) 3.7 (black Amorphous) |
| จุดหลอมละลาย | 817°C (28 atm) |
| จุดเดือด | 613°C (V.P. 1 atm) |
| ความร้อนแฝงของการหลอมละลาย | 88.5 cal/g |
| ความร้อนแฝงของการเดือด | 102 cal/g |
| ความร้อนจำเพาะ | 0.082 cal/g°C (20°C) |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัว | 4.7×10^{-6} in/°C (20°C) |
| ความต้านทานไฟฟ้า | 33.3 microhm - cm (20°C) |
| ความแข็งมาตรา Brinell | 147 |

3.1.1. การจำแนกสารและคุณสมบัติ (identification) (กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

3.1.1.1 การจำแนกสาร (identification)

สารหนู เป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นทั้งโลหะและอโลหะ พบในรูปธาตุ หรือโลหะ (element or metallic arsenic) และในรูปของสารประกอบ (Arsenic compounds) ทั้งสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic arsenic) และสารประกอบอินทรีย์ (organic arsenic) ซึ่งมีอยู่หลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารหนูและสารประกอบของสารหนูที่สำคัญ (กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม 2530)

| ชื่อสาร (name) | ชื่ออื่น (synonyms) | สูตรของสาร (formula) |
|--|---|---|
| 1. Arsenic | metallic arsenic | As ₄ |
| 2. Arsenic (+3) oxide | arsenic trioxide arsenous oxide white arsenic | As ₂ O ₃ (or As ₄ O ₆) |
| 3. Arsenous acid | - | H ₃ AsO ₃ |
| 4. Arsenious acid, arsenites, salt of arsenous acid | arsenious acid | HAsO ₂ H ₂ AsO ₃ ⁻ , HAsO ₃ ⁻² or AsO ₃ ⁻³ |
| 5. Arsenic (+3) chloride | arsenic trichloride arsenous trichloride | AsCl ₃ |
| 6. Arsenic (+3) sulfide | Arsenic trisulfide orpiment auripigment | As ₂ S ₃ |

ตารางที่ 3.2 (ต่อ)

| ชื่อสาร (name) | ชื่ออื่น (synonyms) | สูตรของสาร (formula) |
|---|---------------------|---|
| 7. Arsenic (+5) oxide | Arsenic pentoxide | As ₂ O ₅ |
| 8. Arsenic acid | orthoarsenic acid | H ₃ AsO ₄ |
| 9. arsenenic acid arsenates, salts of arsenic acid (ortho) | metaarsenic acid | HAsO ₃ H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² or AsO ₄ ⁻³ |
| 10. Methylarsonic acid | methanearsonic acid | CH ₃ AsO(OH) ₂ |
| 11. Dimethylarsinic acid | cacodylic acid | (CH ₃) ₂ AsO(OH) |
| 12. Trimethylarsine acide | - | (CH ₃) ₃ AsO |
| 13. Methylarsine | - | CH ₃ AsH ₂ |
| 14. Dimethylarsine | - | (CH ₃) ₂ AsH |
| 15. Trimethylarsine | - | (CH ₃) ₃ AsH |

3.1.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี

สารหนูในรูปอิสระเป็นสารที่พบได้ยากในธรรมชาติ ส่วนใหญ่พบเป็นส่วนประกอบของแร่ต่างๆในรูปอาร์เซไนต์ของโลหะเช่น ทองแดง นิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์เป็นต้น และพบในรูปอาร์เซนิคซัลไฟด์ ได้แก่ เทตราอาร์เซนิกเตตราซัลไฟด์ (tetraarsenic tetrasulfide, As_4S_4) และ ออพิมันท์ (arsenic trisulfide, As_2S_3) หรืออาจพบในรูปออกไซด์ สำหรับในน้ำมันมักพบในรูปอาร์เซเนต หรืออาร์เซไนต์ ส่วนสารประกอบเมทริวเลท ที่พบได้ทั่วไปในธรรมชาตินั้นเกิดจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงทางชีวะ : และสารประกอบของสารหนูที่สำคัญทางด้านอุตสาหกรรม คือ อาร์เซนิคไดรอกไซด์ ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (by-product) จากการถลุงแร่ทองแดงและตะกั่ว

3.1.1.3 คุณสมบัติของสารหนูแต่ละประเภท มีดังนี้

- ประเภทโลหะ (arsenic, As_4) มีลักษณะเป็นของแข็งหรือผงไม่ละลายน้ำมี 3 ชนิด คือ
- (1) โลหะอาร์เซนิค เป็นรูปที่มีคุณสมบัติคงทนที่สุดภายใต้สภาวะปกติ และมีคุณสมบัติอื่นๆดังนี้
 - มีสีเทา
 - จุดหลอมละลาย $817^{\circ}C$ (ในภาชนะปิดสนิท ภายใต้ความดัน 36 บรรยากาศ)
 - เมื่อเผาจะให้เปลวไฟสีน้ำเงิน และควันสีขาวของ As_2O_3 พร้อมกลิ่นคล้ายกระเทียม
 - ไม่ละลายน้ำ ไม่ทำปฏิกิริยากับ H_2SO_4 หรือ HCl ที่เย็นแต่ทำปฏิกิริยากับ HNO_3 หรือ H_2SO_4 ที่ร้อน เปลี่ยนไปเป็น อาร์เซนัส หรือ สารอาร์เซนิค
 - (2) อาร์เซนิค เหลือง ลักษณะเป็นผงสีเหลือง มีความถ่วงจำเพาะ 1.97 และเปลี่ยนเป็นรูป เป็น เมทาลิคอาร์เซนิค ได้ง่ายเมื่อถูกแสงหรือความร้อน
 - (3) สารหนูรูปอมอร์ฟัส, อาร์เซนิค เป็นสารหนูที่มีรูปร่างไม่แน่นอน มีสีดำ ความถ่วงจำเพาะ 3.7 และสามารถเปลี่ยนรูปเป็น เมทาลิคอาร์เซนิค ได้ที่อุณหภูมิ $270^{\circ}C$

3.1.1.4 การจำแนกชั้นของอันตราย (hazard classification)

สารหนูจัดอยู่ใน class 6.1 คือเป็นสารพิษ (poisonous substance) ตามระบบ UN (United Nations Classification system)

3.1.2. แหล่งสำคัญที่แพร่กระจายสารหนูออกสู่สิ่งแวดล้อม คือ

3.1.2.1 แหล่งธรรมชาติ (natural sources) เกิดขึ้นจากการสึกกร่อนของพื้นผิวโลก หรือเปลือกโลก หรือจากก๊าซของภูเขาไฟ ซึ่งสารหนูจะถูกพัดพาเข้าสู่สิ่งแวดล้อม และจากการสึกกร่อนของพื้นผิวโลก คาดว่ามีสารหนูจากแหล่งธรรมชาติประมาณปีละ 72,000 ตัน ในรูปของ อาร์เซนัสออกไซด์

3.1.2.2 จากการใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืชทางการเกษตร (pesticides) และจากการใช้ปุ๋ยซุเปอร์ฟอสเฟต (superphosphate) ซึ่งในปุ๋ยจะมีสารหนูประกอบอยู่ประมาณ 1.0% ส่วนการใช้ยาฆ่าแมลงที่สำคัญคือ ตะกั่วอาร์เซเนต และสารประกอบสารหนูชนิดอื่นๆ ทำให้สารหนูเข้าไปปนเปื้อนในดิน โดยเฉพาะดินสวนผลไม้ที่มีการใช้ตะกั่วอาร์เซเนต มากนอกจากนั้นสารหนูบางส่วนจะถูกพืชดูดซับเข้าไป บางส่วนเข้าไปปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน และในสัตว์ที่อาศัยอยู่บริเวณพื้นที่ที่ได้รับการปนเปื้อนจากสารหนู

3.1.2.3 จากกิจกรรมทางด้านอุตสาหกรรม ได้แก่ จากการเผาถ่านหิน โรงงานถลุงโลหะเป็นต้น ในตารางที่ 3.3 แสดงถึงปริมาณสารหนูในน้ำทิ้งจากกิจกรรมประเภทต่างๆ และในตารางที่ 3.4 แสดงถึงปริมาณสารหนูที่ออกสู่อากาศจากแหล่งต่างๆ

ตารางที่ 3.3 ปริมาณความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้งจากกิจกรรมประเภทต่าง ๆ
(กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

| ประเภทกิจกรรม | ความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้ง (มก./ล) |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| โรงงานฟอกหนังสัตว์ | 0-3000 |
| โรงงานปุ๋ยไนโตรเจน | 0.1-0.8 |
| โรงงานโลหะผสมตะกั่ว-สังกะสี | 0.15-0.22 |
| โรงงานโลหะผสมทั้งสแตน-โมลิบดีนัม | 0.9 |
| โรงงานนิเกิล | 0.04-1.4 |
| เหมืองทั้งสแตน | 0.2-1.35 |
| โรงงานถลุงตะกั่ว | 0.02-0.06 |
| โรงงานตีบุก | 0.5 |

ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารหนูที่ออกสู่บรรยากาศ
(กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

| แหล่งที่ปล่อยสารหนู | ปริมาณสารหนู |
|---------------------|---|
| เหมืองแร่ | 0.45 ตันต่อแร่ทองแดง ตะกั่ว สังกะสี เงิน ทอง หรือยูเรเนียม 1 ล้านตัน |
| การถลุงโลหะ | 955 ตันต่อทองแดงที่ผลิตได้ 1 ล้านตัน 591 ตันต่อสังกะสีที่ผลิตได้ 1 ล้านตัน 364 ตันต่อตะกั่วที่ผลิตได้ 1 ล้านตัน |
| ถ่านหิน | 1.4 ตันต่อการเผาถ่านหิน 1 ล้านตัน |
| น้ำมัน | 5.2 กิโลกรัมต่อน้ำมัน 1 ล้านบาเรล |

3.1.3 ปริมาณความเข้มข้นในสิ่งแวดล้อม

3.1.3.1 ในหิน ดิน และตะกอนดิน (rock soil and sediments)

สารหนูพบได้ทั่วไปในแร่หลายชนิด เช่น ในรูป อาร์เซไนต์ หรือ ซัลไฟด์ ของทองแดง ตะกั่ว, เงิน, ทอง สารหนูส่วนใหญ่จะอยู่ในแร่อาร์เซโนไพไรท์ (Fe AsS), เรียลการ์ (As₂S₄) และ ออฟิแม้นท์ (As₂S₃) ปริมาณสารหนูบริเวณพื้นผิวโลกหรือเปลือกโลกประมาณ 1.5-2 mg/kg ซึ่งนับว่ามีมากเป็นอันดับที่ 20 เมื่อเทียบกับธาตุอื่นๆ นอกจากนี้ยังพบมากในถ่านหิน ปริมาณสารหนูในถ่านหินในประเทศสหรัฐอเมริกาประมาณ 1,500 mg/kg และถ่านหินในบางเหมืองในประเทศเชโกสโลวาเกียมีปริมาณสารหนูถึง 1,500 mg/kg

ในดินทั่วไปจะมีสารหนูประมาณ 0.2-40 mg/kg เช่น จากรายงานการสำรวจดินที่เมือง แอนโทโนฟากัสตาร์ ประเทศชิลี พบว่ามีสารหนูประมาณ 3.2 mg/kg และรายงานการสำรวจดินที่เมือง โคमारกา แลงกันเนรา ประเทศเม็กซิโก พบว่ามีปริมาณสารหนูในบริเวณผิวดินประมาณ 3-9 mg/kg และในดินระดับลึกลงไปมีปริมาณสารหนู >20 mg/kg ส่วนดินบริเวณที่ได้รับการปนเปื้อนมีปริมาณสารหนูสูงถึง 550 mg/kg

ปริมาณสารหนูในตะกอนดินโดยธรรมชาติที่เคยตรวจพบมีค่า <10 mg/kg (น้ำหนักแห้ง) ส่วนตะกอนดินจากบริเวณที่ได้รับการปนเปื้อนจากสารหนู เช่น บริเวณใกล้แหล่งถลุงทองแดง ในเมืองวอชิงตัน ประเทศสหรัฐอเมริกาปริมาณความเข้มข้นของสารหนูสูงถึง 10,000 mg/kg (น้ำหนักแห้ง)-

3.1.3.2 ในอากาศ (ambient air)

อนุภาคของสารหนูในบรรยากาศมีทั้งในรูปสารประกอบอนินทรีย์และสารประกอบอินทรีย์ ปริมาณความเข้มข้นของสารหนูในบรรยากาศบริเวณที่ไม่มีมลพิษ (nonpolluted area) มีค่าต่ำมากคือ <1-2 ng/m³ ส่วนบริเวณที่ใกล้เคียงกับแหล่งถลุงแร่ทองแดง ตะกั่ว ปริมาณสารหนูในบรรยากาศที่ตรวจวัดได้ > 1 µg/m³ เช่น ที่ประเทศสหภาพแห่งสาธารณรัฐโซเวียตสังคมนิยม (ในบริเวณรัศมี 4 กิโลเมตรจากโรงงานถลุงทองแดง) ตรวจวัดได้ 0.7-2.5 µg/m³ และที่เมืองวอชิงตัน ประเทศสหรัฐอเมริกา (ใกล้โรงงานถลุงทองแดง) ตรวจวัดตลอดเดือนมีค่าเฉลี่ย 1.4 µg/m³

3.1.3.3 ในน้ำ (water)

- สารหนูในน้ำมีทั้งในรูปสารประกอบอนินทรีย์ และสารประกอบอินทรีย์ในรูปของสารประกอบอนินทรีย์ ได้แก่ อาร์เซนไนด์ และ อาร์เซนเตต ส่วนในรูปของสารประกอบอินทรีย์พบได้น้อยกว่า สารประกอบอนินทรีย์ที่สำคัญ ได้แก่ สารเมธิลอาร์เซนิก และ สารไดเมทิลอาร์เซนิก

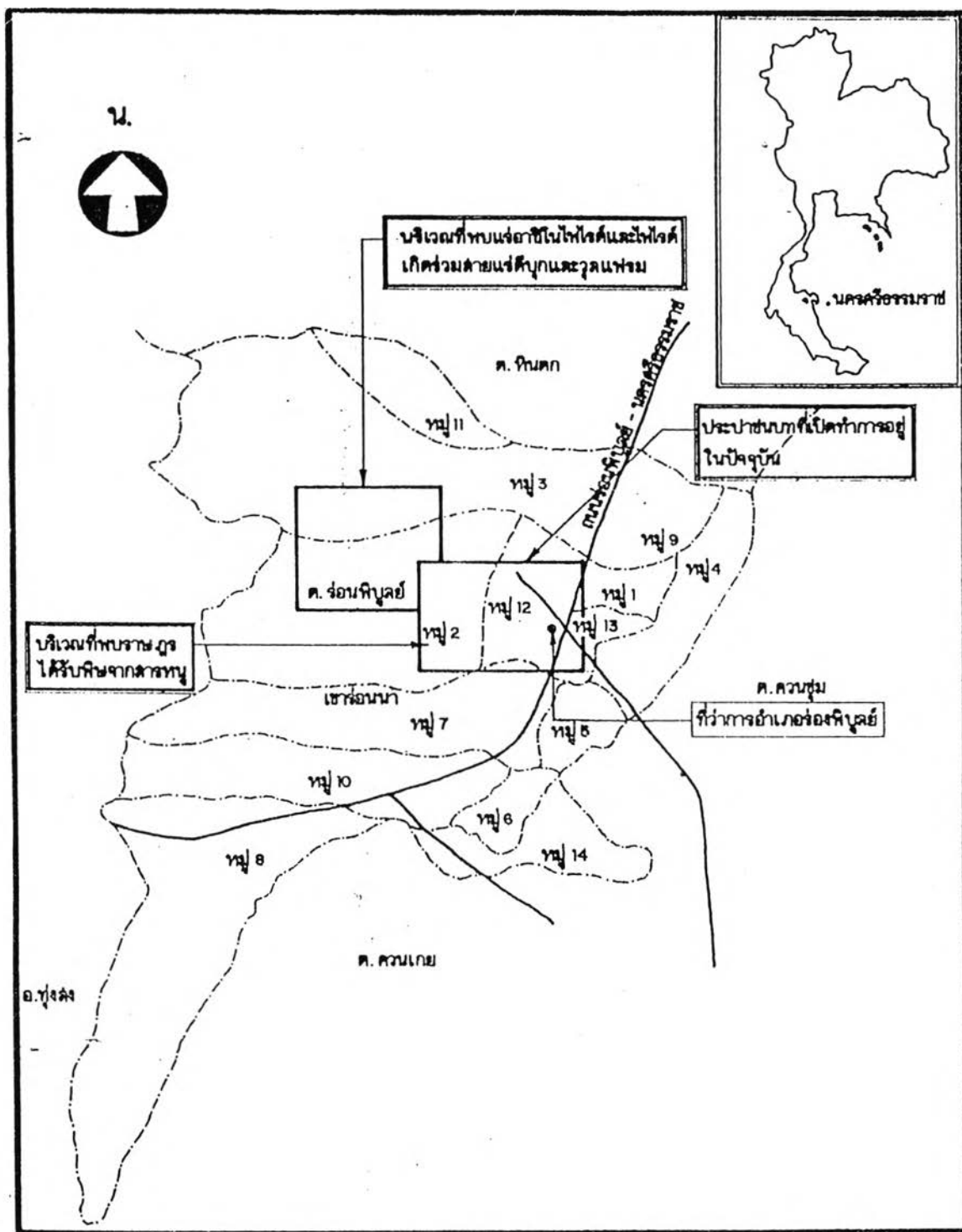
ปริมาณสารหนูในแหล่งน้ำผิวดินโดยทั่วไปมีปริมาณต่ำ จากรายงานการสำรวจคุณภาพน้ำแม่น้ำท่าจีน ปี 2525 ของสำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติพบว่าปริมาณสารหนูในแม่น้ำท่าจีนมีค่าโดยเฉลี่ยตลอดปี อยู่ในช่วง 1.2-6.8 ug/l

3.1.3.4 ในน้ำดื่ม (drinking water)

ปริมาณความเข้มข้นของสารหนูโดยธรรมชาติในน้ำดื่ม มีค่าแตกต่างกันไปตามแต่ละส่วนของโลก เช่น จากการสำรวจน้ำประปาจากชุมชนต่างๆ ในประเทศสหรัฐอเมริกาประมาณ 18,000 แห่ง พบว่าน้อยกว่า 1% ที่มีปริมาณสารหนูในน้ำประปาเกิน 0.01 mg/l หรือจากการสำรวจน้ำบ่อในเมือง โนวา สกอตเทีย ประเทศแคนาดา ประมาณ 800 บ่อ พบว่า 13% ที่มีปริมาณสารหนูเกิน 0.05 mg/l ซึ่งปรากฏว่าบ่อเหล่านี้บางบ่อเคยได้รับการปนเปื้อนเหมืองทองในอดีตที่ผ่านมา ส่วนในบางพื้นที่ที่มีปัญหาเกี่ยวกับโรคพิษสารหนูเรื้อรัง พบว่าปริมาณสารหนูในน้ำบ่อบริเวณนี้มีค่าเกิน 1 mg/l หรือแถบเมือง คอร์โดโบ ประเทศอาร์เจนติน่า ปริมาณสารหนูสูงสุดที่พบในน้ำมีค่าในช่วง 0.9-3.4 mg/l หรือน้ำบ่อบาดาลในเมือง ไทนัน ประเทศไต้หวัน มีปริมาณสารหนูสูงถึง 1.8 mg/l ดังนั้นแหล่งน้ำดื่มใดที่มีปริมาณสารหนูค่อนข้างสูงก็ควรจะต้องมีการขจัดสารหนูออกไปบ้าง โดยใช้อลูมิเนียมหรือเฟอริกซอลทส์ เพื่อตกตะกอนสารหนู ซึ่งวิธีนี้สามารถขจัดเอา อาร์เซนิก (+5) ออกไปได้

ประเทศไทยสำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ (กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530) ได้รายงานปริมาณความเข้มข้นสารหนูในน้ำบ่อตื้นในบริเวณใกล้ชุมชนเมืองเก่าของหมู่ที่ 12 มีค่าสูงที่สุดถึง 4.45 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนั้นพบว่าปริมาณความเข้มข้นสารหนูในน้ำบ่อบริเวณชุมชนเมืองเก่าในหมู่ที่ 12 มีค่าสูงที่สุดคือ 4.2 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าเฉลี่ย 1.2 มิลลิกรัมต่อลิตร สำนักงานสาธารณสุขจังหวัดนครศรีธรรมราช (สำนักงานสาธารณสุขจังหวัดนครศรีธรรมราช, 2531) รายงานผลการตรวจน้ำใช้อุปโภค และบริโภคในตำบลร่อนพิบูลย์ อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช จำนวน 575 ตัวอย่างพบว่า มีปริมาณความเข้มข้นสารหนูในน้ำเกินค่ามาตรฐานน้ำดื่มที่กำหนด (0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร) จำนวน 202 ตัวอย่าง

ในการประเมินประสิทธิภาพระบบประปาสุขาภิบาลร้อนพิบูลย์ หมู่ที่ 12 ตำบลร้อนพิบูลย์ อำเภอร้อนพิบูลย์ พบว่า น้ำดิบที่นำมาใช้ในการผลิตน้ำประปา มีปริมาณความเข้มข้นสารหนูปนเปื้อน 0.063 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อผ่านการตกตะกอนในระบบการผลิตน้ำประปา พบว่าสามารถลดปริมาณความเข้มข้นของสารหนูลงเหลือ 0.06 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อผ่านการกรองปริมาณความเข้มข้นจะลดลงอีกจนเหลือ 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับปริมาณความเข้มข้นสารหนูของน้ำดื่มในประเทศไทย จากการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำดื่มจำนวน 4 ตัวอย่าง จากจังหวัดนครศรีธรรมราชในปี พ.ศ. 2526 โดยกรมอนามัย พบว่า มีปริมาณความเข้มข้นสารหนูในพิสัย 0.07-0.12 มิลลิกรัมต่อลิตร ตารางที่ 3.5 แสดงถึงผลการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ จากอำเภอร้อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ตารางที่ 3.6 แสดงถึงผลการตรวจน้ำใช้อุปโภคและบริโภค ในตำบลร้อนพิบูลย์ อำเภอร้อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช



รูปที่ 3.1 แผนที่โดยสังเขป ตำบลร่อนพิบูลย์ อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช
(กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

ตารางที่ 3.5 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำจาก ค.ร่อนทิบูลย์ อำเภอร่อนทิบูลย์ นครศรีธรรมราช (กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม,2530)

| ตัวอย่างที่ | หมู่ที่ | ปริมาณความเข้มข้นสารหนู (มก./ล.) |
|-------------|---------|------------------------------------|
| 1 | 12 | 1.40 |
| 2 | 2 | 0.80 |
| 3 | 2 | 0.08 |
| 4 | 2 | 0.01 |
| 5 | 2 | 1.79 |
| 6 | 2 | 0.92 |
| 7 | 12 | 4.40 |
| 8 | 12 | 0.38 |
| 9 | 13 | 0.39 |
| 10 | 13 | 0.07 |
| 11 | - | 0.46 |
| 12 | - | 0.13 |
| 13 | - | 0.12 |
| 14 | - | 0.38 |
| 15 | 13 | <0.01 |
| 16 | 13 | 0.22 |
| 17 | - | 1.50 |
| 18 | - | 4.45 |
| 19 | - | 0.063 |
| 20 | - | 0.06 |
| 21 | - | 0.02 |
| 22 | - | 0.03 |
| 23 | 2 | 0.14 |

ตารางที่ 3.6 ผลการตรวจสอบน้ำใช้อุปโภค และบริโภคในตำบลร่อนพิบูลย์ อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช
(กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

| จำนวนตัวอย่างน้ำ | หมู่บ้าน | | | | | | | | | | | | | | รวม |
|--|----------|----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|-----|-----|----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| 1. ที่ส่งตรวจสอบ | 49 | 45 | 31 | 22 | 29 | 11 | 26 | 6 | 11 | 11 | 1 | 221 | 105 | 7 | 575 |
| 2. ที่ตรวจพบปริมาณความเข้มข้นสารหนูเกินค่ามาตรฐานน้ำดื่ม (0.05 มก./ล.) | 9 | 19 | 3 | - | 13 | 1 | 3 | - | - | 1 | - | 108 | 44 | 1 | 202 |

3.1.3.5 ในอาหารและเครื่องดื่ม

สารหนูในอาหารโดยทั่วไปจะมีปริมาณต่ำกว่า 1 mg/kg (น้ำหนักเปียก) ยกเว้นในอาหารทะเล เช่น ปลาทะเลมีปริมาณสารหนูสูงถึง 5 mg/kg (น้ำหนักเปียก) หรือสัตว์น้ำที่มีเปลือกหุ้ม (crustacea) มีปริมาณสูงถึง 10 mg/kg และปริมาณสารหนูส่วนใหญ่ที่พบจะอยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์ นอกจากนี้ยังพบว่ามีสารหนูสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อของสัตว์ปีกและสุกร อันเนื่องมาจากการใช้สารประกอบสารหนูอินทรีย์ผสมในอาหารสัตว์เพื่อไปเร่งการเจริญเติบโต แต่ถ้าใส่มากเกินไปทำให้ไม่เจริญเติบโตและมีอาการผิดปกติของร่างกาย โดยเฉพาะบริเวณข้อต่อกระดูก

สำหรับในเครื่องดื่มประเภทไวน์ และน้ำแร่บางครั้งตรวจพบสารหนูหลายร้อยไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งอาจเนื่องมาจากการใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ และสารหนูที่พบส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์

3.1.3.6 ในพืชและสัตว์

ปริมาณสารหนูในพืชที่ปลูกในพื้นที่ที่ไม่เคยมีการใช้สารพิษป้องกันกำจัดแมลงศัตรูพืชที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ พบว่ามีปริมาณสารหนูแตกต่างกันไปตั้งแต่ 0.1-5.0 mg/kg (น้ำหนักแห้ง) ส่วนพืชที่ปลูกในพื้นที่ที่ได้รับการปนเปื้อนด้วยสารหนู พบว่ามีปริมาณสารหนูในพืชนั้นสูงโดยเฉพาะในราก

ในสาหร่ายทะเลและพวกพืชทะเลโดยทั่วไปจะมีปริมาณสารหนูค่อนข้างสูงจากการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในสาหร่ายทะเล จากแถบชายฝั่งทะเลประเทศนอร์เวย์ พบว่ามีค่าสารหนู 10-100 mg/kg (น้ำหนักแห้ง)

3.1.3.7 ในบุนหรี

ยาสูบที่ปลูกบนพื้นที่ที่ไม่มีการใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืชที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบโดยทั่วไปจะมีปริมาณสารหนู 3 mg/kg (น้ำหนักบุนหรี 1 มวน ประมาณ 1 กรัม) ส่วนบริเวณที่มีการใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืช พบว่าปริมาณสารหนูในยาสูบสูงถึง 52 mg/kg เมื่อการใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืชประเภทสารหนูลดลง ปริมาณสารหนูในยาสูบก็ลดลงด้วย โดยพบปริมาณสารหนู < 8 mg/kg

3.1.3.8 ในยารักษาโรค

สารประกอบของสารหนูจำนวนหลายชนิดที่เคยถูกใช้เป็นยารักษาโรคเป็นเวลาหลายปี ได้แก่ inorganic trivalent arsenic ซึ่งรูปที่ใช้กันมากคือ โซเดียมอาร์เซไนต์ (Fowler's solution) เพื่อใช้รักษาโรคเม็ดโลหิตขาวมากและเม็ดปกติ (leukaemia) โรคผิวหนังเรื้อรัง (psoriasis) เป็นต้น ส่วนสารประกอบอินทรีย์สารหนูที่ยังคงใช้เป็นยารักษาโรค เช่น carbarsone, melarsoprol และ tryparsamide ซึ่งส่วนใหญ่เป็นยาฆ่าปรสิต (antiparasitic)

3.1.4 มาตรการควบคุมของสารหนู

3.1.4.1 มาตรฐานน้ำดื่ม ตารางที่ 3.7 แสดงถึงค่ามาตรฐานปริมาณความเข้มข้นของสารหนู ที่ยอมให้มีได้ในน้ำดื่มที่กำหนดโดยประเทศหรือองค์กรต่างๆ และตารางที่ 3.8 ได้แสดงถึงค่ามาตรฐานปริมาณความเข้มข้นของสารหนู จึงเป็นที่ยอมรับว่าให้มีได้ในน้ำดื่มที่กำหนดโดยหน่วยงานต่างๆ ของประเทศไทย

3.1.4.2 มาตรฐานน้ำทิ้ง ทางประเทศญี่ปุ่นนั้นได้กำหนดค่ามาตรฐานของน้ำทิ้งที่มีสารหนูหรือสารประกอบสารหนูไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนประเทศไทย ทางกรมโรงงานอุตสาหกรรม และกระทรวงอุตสาหกรรมนั้นได้กำหนดให้น้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรมนั้นมีความเข้มข้นของสารหนูไม่เกิน 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ในประเทศสิงคโปร์ได้กำหนดไว้เช่นเดียวกับประเทศญี่ปุ่น และประเทศอังกฤษ ก็ได้กำหนดไว้เช่นเดียวกับประเทศไทยเช่นกัน

ตารางที่ 3.7 มาตรฐานน้ำดื่มที่กำหนดโดยประเทศหรือองค์กรต่าง ๆ

(กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

| ประเทศหรือองค์กรที่กำหนด | ปริมาณความเข้มข้นสารหนูที่ยอมรับได้ในน้ำดื่ม (มก./ล.) |
|------------------------------------|---|
| สหรัฐอเมริกา | 0.05 |
| สหภาพแห่งสาธารณรัฐโซเวียตสังคมนิยม | 0.05 |
| กลุ่มประชาคมยุโรป | 0.05 |
| องค์การอนามัยโลก | 0.05 |

ตารางที่ 3.8 มาตรฐานน้ำดื่มที่กำหนดโดยหน่วยงานต่าง ๆ ของประเทศไทย

(กองมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม, 2530)

| หน่วยงานที่กำหนด | ปริมาณความเข้มข้นสารหนูที่ยอมรับได้ในน้ำดื่ม (มก./ล.) |
|------------------------------------|--|
| กระทรวงสาธารณสุข | 0.05 |
| กรมทรัพยากรธรณี | 0.05 |
| การประปานครหลวง | 0.01-0.05 |
| กรมโยธาธิการ | 0.05 |
| สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม | 0.05 |

3.1.4.3 มาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน ทางองค์การอนามัยโลกได้กำหนดมาตรฐานน้ำดิบของน้ำประปาไว้ไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนมาตรฐานน้ำดิบของแต่ละประเทศนั้นแตกต่างกัน เช่น ประเทศสหรัฐอเมริกานั้นได้กำหนดน้ำดิบในน้ำประปาให้มีมาตรฐานไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.1.5 เคมีของสารหนูในน้ำธรรมชาติ

อาร์เซนิกส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารอนินทรีย์ในน้ำธรรมชาติ ในสภาพรีดอกซ์ต่างๆ อาร์เซนิกจะคงอยู่ในสภาพออกซิเดชันได้ 5 สถานะคือ +5, +3, -3 และ 0 อาร์เซนิกวาเลนซี +5 หรืออาร์เซนเตสปีชีส์คือ AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} และ H_2AsO_4^- อาร์เซนิกวาเลนซี +3 หรือ อาร์เซไนด์สปีชีส์คือ $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, AsO_2OH^- และ AsO_3^{3-} อาร์เซนิกวาเลนซี +5 จะคงรูปอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่ออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ ในขณะที่อาร์เซนิกวาเลนซี+3 จะอยู่ในสถานะรีดิวซ์ ในสภาวะแวดล้อมแบบไร้ออกซิเจนเช่น ในน้ำบาดาล พีเอชมีผลต่อรูปสปีชีส์ของอาร์เซนเตหรืออาร์เซไนด์ สปีชีส์ของอาร์เซนิกที่คงรูปในสภาพแวดล้อมตามธรรมชาติที่พีเอชต่างๆตามตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 รูปสปีชีส์ของอาร์เซนเต และอาร์เซไนด์ในสภาพแวดล้อมตามธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ (Gupta, 1978)

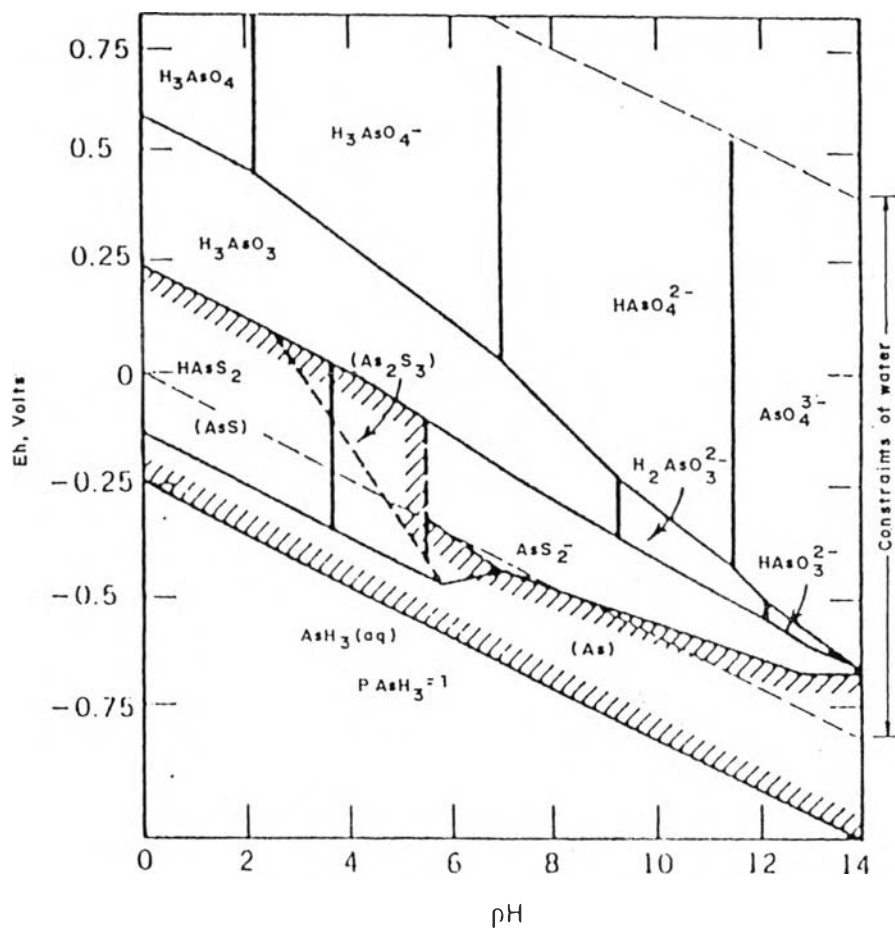
| | | | | |
|---------|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------|
| pH | 0-9 | 10-12 | 13 | 14 |
| As(III) | H_3AsO_3 | H_2AsO_3^- | $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$ | AsO_3^{3-} |
| pH | 0-2 | 3-6 | 7-11 | 12-14 |
| As(V) | H_3AsO_4 | H_2AsO_4^- | $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$ | AsO_4^{3-} |

Ferguson และ Gavis, 1972 ได้คำนวณหาความสัมพันธ์ของสมดุลย์ของสารหนูแต่ละสปีชีส์โดยใช้ข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิก ดังแสดงในตารางที่ 3.10 แล้วเขียนเป็นไดอะแกรมแสดงความสัมพันธ์ของค่ารีดอกซ์โพเทนเชียล (Eh) กับค่าพีเอชสำหรับสารหนูในระบบที่ประกอบขึ้นด้วยออกซิเจน น้ำ และซัลเฟอร์ ดังรูป 3.2 พบว่าในน้ำที่มีออกซิเจนละลายอยู่นั้นจะมีค่า Eh สูง เช่นน้ำผิวดินมี อาร์เซนิก acid ซึ่งได้แก่ H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} และ AsO_4^{3-} จะมีเสถียรภาพของ กรดอาร์เซนัส ซึ่งได้แก่ H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- และ HAsO_3^{2-} จะเริ่มเกิดเสถียรภาพเมื่อถูกรีดิวซ์ให้ค่า Eh ลดลงภายใต้สภาวะที่ซัลไฟด์ (S^{2-}) เกิดเสถียรภาพ, เรียลการ์ (AsS), ออร์พินันท์ (As_2S_3) ซึ่งมีค่าความสามารถในการละลายน้ำต่ำ โดยปรากฏออกมาในรูปของแข็งที่มีเสถียรภาพที่ค่าพีเอชต่ำกว่า 5.5 และค่า Eh ประมาณ 0 โวลท์

ประโยชน์บางส่วนที่ได้รับจากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกของสารหนู พบว่าที่ค่า Eh มีค่าต่ำ และมีซัลไฟด์รวมอยู่ด้วย สารหนูที่มีค่าวาเลนซี +3 ควรจะถูกกำจัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ อัตราเร็วของปฏิกิริยาออกซิเดชันของการเปลี่ยนอาร์เซไนด์ไปเป็นอาร์เซนเต โดยใช้ออกซิเจน มีรายงานว่า เกิดขึ้นช้ามากที่ค่าพีเอชมีค่าปกติ แต่ผลของปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปหลายๆวัน และต้องอยู่ในสภาวะที่เป็นด่างหรือกรดแก่

ตารางที่ 3.10 ค่าพลังงานอิสระ (Free energies) ของสารหนูแต่ละสปีชีส์ที่อุณหภูมิ 25 C° และความดันบรรยากาศ 1 บรรยากาศ (ΔG_f° , kcal mole⁻¹) (Ferguson and Gavis, 1972)

| สปีชีส์ | สถานะ | ΔG_f° |
|--|---------|--------------------|
| H ₃ AsO ₄ | ของเหลว | -184.0 |
| H ₂ AsO ₄ ⁻ | ของเหลว | -181.0 |
| HAsO ₄ ²⁻ | ของเหลว | -171.5 |
| AsO ₄ ³⁻ | ของเหลว | -155.8 |
| H ₃ AsO ₃ | ของเหลว | -154.4 |
| H ₂ AsO ₃ ⁻ | ของเหลว | -141.8 |
| HAsO ₃ ²⁻ | ของเหลว | -125.3 |
| HAsS ₂ | ของเหลว | -11.61 |
| AsS ₂ | ของเหลว | -6.56 |
| AsS | ของแข็ง | -16.81 |
| As ₂ S ₃ | ของแข็ง | -40.25 |
| As | ของแข็ง | 0 |
| AsH ₃ | ของเหลว | 23.8 |
| AsH ₃ | ก๊าซ | 16.5 |
| As ₂ O ₃ | ของแข็ง | -140.8 |
| As ₂ O ₅ | ของแข็ง | -186.9 |



รูปที่ 3.2 Eh-pH ไดอะแกรมสำหรับแต่ละสปีชีส์ของสารหนูที่อุณหภูมิ 25°C และความดันบรรยากาศ 1 บรรยากาศ กับความเข้มข้นของสารหนูทั้งหมด 10^{-5} M และความเข้มข้นของซิลเฟอ์ทั้งหมด 10^{-3} M สปีชีส์ของสารหนูที่เป็นของแข็งถูกเขียนไว้ในวงเล็บพื้นที่ที่แรเงา และมีค่าคงที่ในการละลายน้ำต่ำกว่า $10^{-5.3}$ M เสถียรภาพของสปีชีส์สารหนูในน้ำแสดงโดยเส้นจุดไข่ปลา (Ferguson and Gavis, 1972)

3.2 เทคโนโลยีการกำจัดอาร์เซนิกในน้ำ

วิธีการกำจัดมีหลายแบบซึ่งปรับปรุงจากทั้งการวิจัยในห้องปฏิบัติการและจากสนามจริง หลักการของการแยกอาร์เซนิกจากน้ำใช้วิธีทางเคมีและทางกายภาพดังต่อไปนี้

1. การดูดติดผิวและการสร้างผลึกร่วม(Adsorption and Co- precipitation)โดยใช้เกลือของเหล็กและอลูมิเนียม
2. การดูดติดผิวบนแอตติเวตเตดอลูมิน่า, แอตติเวตเตดคาร์บอน, แอตติเวตเตดบ็อกไซต์
3. ระบบออสโมซิสย้อนกลับ
4. การแลกเปลี่ยนไอออน
5. ออกซิเดชันตามด้วยการกรอง

ประสิทธิภาพการกำจัดอาร์เซนิก(+3) จะต่ำกว่าอาร์เซนิก (+5) โดยเฉพาะในช่วงพีเอชที่เป็นกลาง เนื่องจากอาร์เซนิก อยู่ในสปีชีส์ที่ไม่มีประจุอาร์เซนิก(+3)ไม่สามารถกำจัดด้วยวิธีการดูดติด เพราะไม่เกิดการดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic) และพื้นที่ว่างสำหรับการดูดติดอาร์เซนิก (+3) จะน้อยกว่าอาร์เซนิก (+5) ดังนั้นจึงเป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องรู้สปีชีส์ของอาร์เซนิกก่อนที่จะเลือกระบบการบำบัด การออกซิเดชันอาร์เซนิก(+3)ด้วยคลอรีน, โปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนต, โอโซน และออกซิโดซิงเจเนตอื่นๆ เป็น อาร์เซนิก (+5) และตามด้วยการกำจัดด้วยระบบบำบัดเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป

กระบวนการโคแอกกูเลชันและฟลู - โซดา ถูกศึกษามานาน ในการใช้กำจัดอาร์เซนิก การดูดติดและการสร้างผลึกร่วมกับโลหะเช่น Al^{3+} และ Fe^{3+} เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โคแอกกูเลชันด้วยเหล็กให้ประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า โคแอกกูเลชันด้วยสารส้ม การศึกษาการใช้กระบวนการกำจัดออสโมซิสย้อนกลับ การแลกเปลี่ยนไอออน อิเล็กโตรไดอะไลซิส และการดูดติดผิว ยังคงมีจำกัดอยู่ จากข้อมูลที่มีอยู่ระบุว่า ระบบออสโมซิสย้อนกลับความดันสูงมีประสิทธิภาพสูงกว่าที่ความดันต่ำอาร์เซนิกแสดงความเป็นไอออนลบ จึงต้องกำจัดด้วยแอนไอออนเรซิน ถังกรองน้ำอ่อนในบ้าน หรือถังซีโอไลต์ ไม่สามารถกำจัดอาร์เซนิกได้ ขบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้กำจัดอาร์เซนิกมักถูกรบกวน โดยแอนไอออนตัวอื่นซึ่งทำให้สูญเสียประสิทธิภาพลงไป การกำจัดโดยใช้แอตติเวตเตดอลูมิน่าได้พิสูจน์แล้วว่าเป็นวิธีการกำจัดที่มีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามเกิดการสูญเสียอลูมิน่าระหว่างการรีเจนเนอเรชัน เนื่องจากเกิดการฟอर्मตัวของไฮเดียมอลูมิเนต(Viraraghavan and Sabramanian, 1996) แอตติเวตเตดคาร์บอนมีประสิทธิภาพต่ำในการกำจัดอาร์เซนิก แต่การบำบัดคาร์บอนด้วยเกลือของเฟอร์รัสจะปรับปรุงความสามารถในการดูดซับอาร์เซนิก

Clifford ได้รวบรวม (ตารางที่ 3.11 อ้างถึงใน Viraraghavan and Subramanian, 1996) ความสามารถการกำจัด As(+3) และ As(+5) โดยใช้คอลัมน์ที่บรรจุแอดดีเวตเตดอลูมิน่าและเรซินต่างแก๊, ออสโมซิสย้อนกลับและอิเล็กโตไดอะไลซิส ภายใต้สภาวะพีเอชทั่วไปในน้ำบาดาล

ตารางที่ 3.11 ความสามารถในการกำจัดอาร์เซนิก (ที่มา : viraraghavan and Subramanian, 1996)

| ประเภทของการบำบัด | วัสดุ | พีเอช | การกำจัด | |
|-------------------|--|---------|----------|--------|
| | | | As(+3) | As(+5) |
| Packed beds | Activated alumina | 5.5-7.5 | F-P | G |
| | Strong base resin | 5-9 | P | P - G |
| *Reverse osmosis | Cellulose acetate/aromatic polyamide membranes | 6-8 | 40-80% | > 80% |
| *Electrodialysis | - | 6-8 | 40-80% | > 80% |

หมายเหตุ * การกำจัดใช้รีโคเปอร์ 50-80% G=ดี, F=พอใจ, P=เลว

Hamann และคณะ อ้างถึงใน Viraraghavan and Subramanian, 1996 ได้รวบรวมประสิทธิภาพทั่วไปของระบบบำบัดต่างๆ (ตารางที่ 3.12) Willey อ้างถึงใน Viraraghavan and Subramanian, 1996 รวบรวมเทคโนโลยีการบำบัดอาร์เซนิก (+5) และอาร์เซนิก (+3) และราคาค่าก่อสร้าง (คิดจากระบบสร้างใหม่) ขนาด 0.3, 1.0 และ 50 ล้านแกลลอนต่อวัน จากตารางที่ 3.11 การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นทางเลือกที่ประหยัดที่สุดสำหรับการกำจัดในระบบขนาดเล็กประสิทธิภาพในการกำจัดประมาณ 90% แอดดีเวตเตดอลูมิน่าสามารถปรับปรุงให้เหมาะสมกับระบบขนาดเล็กได้ ส่วนโคแอกกูเลชัน สารส้ม และเหล็กเป็นวิธีที่ประหยัด สำหรับกรณีที่เป็นระบบขนาดใหญ่ และขนาดกลาง แอดดีเวตเตดอลูมิน่าเป็นระบบที่มีประสิทธิภาพการกำจัดสูงสุดในทางเลือกทั้งหมดด้วยประสิทธิภาพการกำจัด 95% และสามารถปรับปรุงให้เหมาะสมกับระบบขนาดเล็กได้

ในระบบผลิตน้ำประปาทั่วไปอาศัยกระบวนการโคแอกกูเลชัน, การตกตะกอนและการกรองซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ในชุมชนขนาดใหญ่ โดยปกติจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสูง ปัญหาคือในชุมชนขนาดเล็กของประเทศที่กำลังพัฒนา และในบริเวณอื่นๆที่ระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานยังไม่มี การปนเปื้อนอาร์เซนิกในน้ำค่อนข้างสูง ระบบบำบัดแบบกรองผ่านตัวกลางออกไซด์จากธรรมชาติ เช่น hematite, แมงกานีสและเหล็กออกไซด์จะเป็นทางเลือกที่ดีที่สุด(Hsia, 1994 อ้างใน Viraraghavan and Subramanian, 1996) ในสถานการณ์แบบนี้ตัวกลางแมงกานีสกรีนแซนด์น่าจะเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดในหลายๆกรณี

ความสะดวกในการเดินระบบ และต้นทุนเป็น 2 ปัจจัยสำคัญ ซึ่งมีผลต่อการเลือกระบบบำบัดอาร์เซนิกในชนบท ถึงแม้ว่าระบบแลกเปลี่ยนไอออนจะเป็นระบบที่ประหยัดจากการวิเคราะห์ในสหรัฐอเมริกา แต่ก็ยังไม่เหมาะสมกับพื้นที่ห่างไกลในประเทศที่กำลังพัฒนาระบบการกรองด้วยแมงกานีสกรีนแซนด์มักจะใช้กำจัดเหล็ก และแมงกานีสในน้ำซึ่งจะสามารถกำจัดอาร์เซนิกในเวลาเดียวกันได้อีกด้วย จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ และในสนามจริงพบว่าการออกซิเดชันตามด้วยการกรองผ่านทรายแมงกานีส มีประสิทธิภาพในการกำจัดอาร์เซนิกถึงระดับที่ยอมรับได้



ตารางที่ 3.12 ประสิทธิภาพกระบวนการบำบัดของการกำจัดอาร์เซนิก (+3)และอาร์เซนิก (+5)
(ที่มา : Viraraghavan and Subramanian, 1996)

| วิธีการบำบัด | As(+3) | As(+5) |
|--|--------|--------|
| Aeration and stripping | P | P |
| Coagulation, sedimentation filtration | F - G | G - E |
| Lime softening | F - G | G - E |
| Ion exchange | | |
| Anion | G - E | G - E |
| Cation | P | P |
| Membrane processes | | |
| Reverse osmosis | F - G | G - E |
| Electrodialysis | F - G | G - E |
| Chemical oxidation and disinfection | P | P |
| Adsorption | | |
| GAC | F - G | F - G |
| PAC | P - F | P - F |
| Activated alumina | G - E | E |

หมายเหตุ E= ดีมาก G= ดี F= พอใช้ P= เลว

ตารางที่ 3.13 เทคโนโลยีการกำจัดอาร์เซนิกและต้นทุนการก่อสร้าง

(ที่มา : Viraraghavan and Subramanian, 1996)

| อาร์เซนิก สปีชีส์ | วิธีการบำบัด | เปอร์เซ็นต์ การกำจัด | ต้นทุนการก่อสร้างระบบ (เซนต์ต่อพันแกลลอน) | | |
|----------------------|--|-------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|
| | | | 0.3 ล้าน แกลลอน ต่อวัน | 1.0 ล้าน แกลลอน ต่อวัน | 50 ล้าน แกลลอน ต่อวัน |
| As(+5) อาร์เซเนต | Alum coagulation/filtration, PH 6-7 | > 90 | 175 | 44 | 19 |
| | Iron coagulation/filtration, pH 6-8 | > 90 | 175 | 44 | 19 |
| | Excess lime softening | > 90 | 305 | 63 | 40 |
| | Activated alumina, pH 5-6 | > 95 | 122 | 62 | 51 |
| | Ion exchange | > 90 | 83 | 51 | 42 |
| | Reverse osmosis | > 90 | 332 | 164 | 129 |

3.3 ทฤษฎีออกไซด์ของโลหะไฮดรอกไซด์

ออกไซด์ของโลหะไฮดรอกไซด์ นั้นเป็นของแข็งที่ประกอบด้วยโลหะไอออนบวกหนึ่งไอออนหรือมากกว่านั้นเชื่อมอยู่กับอนุภาคของน้ำ ไฮโดรเจน หรือออกซิเจนซึ่งอาจจะรวมถึงไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ และโลหะออกไซด์เพราะว่าระบบสารละลายเคมีพื้นผิวของสารต่างๆนั้นจะไม่แตกต่างกันนัก อย่างน้อยที่สุดก็ยังเป็นส่วนประกอบของน้ำเหมือนกัน ไฮดรอกไซด์ออกไซด์ นั้นมีความชื้นสูงและจะเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย (Anderson and Rubin, 1981)

3.3.1. การเกิด เหล็กไฮดรอกไซด์ (hydrous Fe) และ ออกไซด์ของแมงกานีส (Mn oxides)
ไฮดรอกไซด์ออกไซด์ ของเหล็กและแมงกานีสนั้นจะกระจายอยู่ทั่วไปทุกที่ไม่ว่าจะเป็นดิน ดินเหนียวหรือตะกอนต่างๆ โดยจะเคลือบอยู่กับผิวของแร่ธาตุและยังจัดอยู่ในรูปของอนุภาคออกไซด์ ซึ่งออกไซด์นั้นเปรียบเสมือนกับตะกอนของโลหะหนักและยังสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้สูงถึง 300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ MnO_2 (Forstner and Wittman, 1981)

3.3.1.1 รูปแบบของ เหล็กไฮดรอกไซด์ และ ออกไซด์ของแมงกานีส

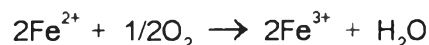
รูปแบบทางเคมีของเหล็กออกไซด์และไฮดรอกไซด์มักจะอยู่ในรูปของ Fe^{3+} อย่างเช่น $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 (magnetite), อมอร์ฟัส $FeOOH$ และ α - $FeOOH$ (goethite) ส่วนแมงกานีสออกไซด์จะอยู่ในรูปของแมงกานีสที่ถูกออกไซด์ คือ $Mn(IV)$ " δ - MnO_2 " ที่มีรูปแบบที่แตกต่างกัน 2 แบบคือ แมงกานีส (III) แมงกานีส (IV) , $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ และ ไฮเดียมแมงกานีส(III)แมงกานีส(IV), $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ บางครั้ง $MnOOH$ อาจประกอบด้วย $Mn(II)$ และ (IV) หรือ $Mn(III)$ ก็ได้

3.3.1.2 แหล่งที่มาของ เหล็กไฮดรอกไซด์ และ ออกไซด์ของแมงกานีส

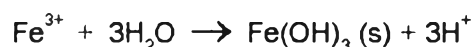
ไอออนของเหล็กและแมงกานีสส่วนใหญ่จะเข้าสู่ระบบของเหลวหรือน้ำ ทั้งน้ำใต้ดินและน้ำผิวดิน ไอออนของน้ำใต้ดินมักจะอยู่ในรูปที่ถูกรีดิวซ์เป็นแมงกานีส และเหล็กที่มีประจุ+2 อีกทั้งยังสามารถละลายน้ำได้ แต่ในน้ำผิวดินที่มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่นั้นจะพบว่า ทั้งเหล็กและแมงกานีสประจุ +2 จะถูกออกซิไดซ์เป็น $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_x$ และ MnO_2 ซึ่งไม่สามารถละลายน้ำได้และยังจะเกิดเฉพาะช่วงพีเอชที่เป็นต่างเท่านั้น

3.3.1.3 กระบวนการและปัจจัยที่มีผลต่อรูปแบบของ เหล็กไฮดรอกไซด์ และ ออกไซด์ของแมงกานีส

Stumm and Lee (1960) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้ทำการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของเหล็กประจุ +2 เป็น +3 ซึ่งพบว่าในพีเอชที่เท่ากับ 5 นั้นใช้เวลา 2-3 ชั่วโมง แต่ในขณะพีเอชประมาณ 7 ใช้ระยะเวลาแค่เพียง 2-3 นาทีเท่านั้น

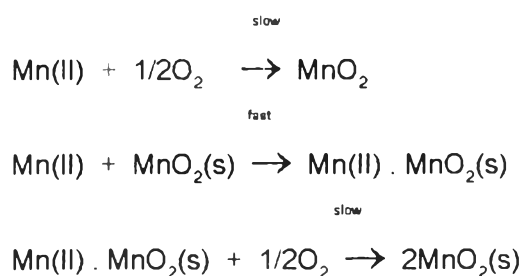


ไฮดรอกไซด์ไอออนจะชอบจับกับ Fe^{3+} มากกว่าต่างอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยที่เหล็กเฟอริกนั้นจะถูกไฮโดรไลซิสให้ไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถละลายน้ำของเฟอริกออกไซด์ได้ (Stumm and Morgan, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)



แต่ในสภาวะธรรมชาติของระบบของเหลวหรือน้ำนั้น เหล็กประจุ +3 สามารถที่จะเชื่อมต่อกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ดีเท่ากับลิแกนด์อื่นๆ เช่นฟอสเฟตหรือสารประกอบอินทรีย์ โดยจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทั้งที่สามารถละลายน้ำได้และไม่สามารถละลายน้ำได้

ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันของแมงกานีสประจุ +2 นั้นเป็น จอได้แคทาติค (Stumm and Morgan, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) สามารถเขียนได้ดังนี้ (ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่เกิดสมดุลกันระหว่างน้ำกับโปรตอน)



Morgan (1967) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้รายงานว่าออกซิเดชันของแมงกานีสประจุ+2 ด้วยออกซิเจนที่ละลายน้ำที่มีอัตราส่วนสตอยชิโอเมตริกเท่ากับ $\text{MnO}_{1.9}$ แต่เฉพาะภายใต้สภาวะที่เป็นต่างมากมายเท่านั้น

3.3.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อ เหล็กไฮดรต และ ออกไซด์ของแมงกานีส มีอยู่หลายประการดังต่อไปนี้

3.3.2.1 เหล็กที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนละลายน้ำเป็นเหล็กเฟอริก ในช่วงพีเอชที่สูงกว่า 7 เพียงเล็กน้อย ส่วนแมงกานีสนั้นหากต้องการให้มีอัตราการเกิดออกซิเดชันที่เท่ากันจะต้องใช้พีเอชที่สูงกว่า

3.3.2.2 การเกิดออกซิเดชันทางเคมีของแมงกานีส เกี่ยวข้องกับ ไอออนของ สารอินทรีย์ เช่น ไบคาร์บอเนต และซัลเฟต (Hem, 1964 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) และจะเห็นว่าจากการทดลองของ Schweisfurth (1972) ซึ่งอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ได้แสดงว่าอโรฟอสเฟตที่มีความเข้มข้นประมาณ 50 มิลลิกรัมต่อลิตรนั้นจะทำให้เกิดออกซิเดชันของ แมงกานีสขึ้น แต่ในขณะที่ไพโรฟอสเฟตจะต้องมีความเข้มข้นมากกว่า 50 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ถ้าเป็น โพลีฟอสเฟตถึงจะใช้ในปริมาณน้อยๆก็เกิดผลแล้ว และเมื่อออกไซด์และไฮดรอกไซด์จมลงถึงก้นน้ำแล้ว มันก็จะคงตัว โดยเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ (Lee, 1975 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

3.3.2.3 สารประกอบอินทรีย์ ที่ประกอบด้วยกลุ่มไฮดรอกไซ และคาร์บอกซิลิก นั้นจะ ช่วยในการรีดิวซิง เหล็กประจุ +3 และแมงกานีสไดออกไซด์ และนอกจากนี้ยังช่วยในการเร่งอัตราการ เกิดออกซิเจนด้วย นั้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อเกิดเหตุการณ์เช่นนี้เกิดขึ้น ระบบของเฟอร์รัสและเฟอร์ริกนั้นจะ เป็นแค่เพียงตัวเร่งอัตราในการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ด้วยออกซิเจน Stumm and Morgan (1970) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981)

3.3.2.4) ออกไซด์ของโลหะไฮดรรัส กับโลหะหนักจะส่งผลกระทบต่อซึ่งกันและกัน ซึ่งไม่ ใช่ว่าเฉพาะแต่ เหล็กไฮดรรัส/ออกไซด์ของแมงกานีส เท่านั้นที่มีอิทธิพลต่อโลหะหนัก แต่โลหะหนักอย่างเช่น ทองแดง ก็มีผลต่อ ออกไซด์ของโลหะไฮดรรัส เหล่านี้ด้วย โดยทองแดงนั้นเป็นตัวเร่งอัตราการเกิดออกซิ เดชันของเฟอร์รัสซัลเฟตด้วยออกซิเจนละลายน้ำ ซึ่งสามารถยืนยันเหตุผลนี้ด้วยการเกิดออกซิเดชันของ แมงกานีสระหว่างการบำบัดน้ำดี (อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

3.3.2.5) คอลลอยด์ของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ สามารถดูดติดบน เคลย์มินเนอรัล(clay minerals) ได้ ถ้า ไอออนนิค โพรดักต์ ของ Fe^{3+} และ 3OH^- มีค่าเกินกว่า ไชลูบิลิตี้ โพรดักต์ Subramanian and Gibbs (1972) ซึ่งอ้างจาก Forstner and Wittman (1981)พบว่าถ้าขนาดของมินเนอรัลยิ่งเล็กลง เหล็ก ไฮดรอกไซด์จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวกับ เคลย์มินเนอรัล(clay minerals) มากยิ่งขึ้น เปรียบเสมือนเคลือบ อยู่บน เคลย์มินเนอรัล

3.3.3 ไฮดรอกไซด์ที่เคลือบบนเคลย์มินเนอรัล

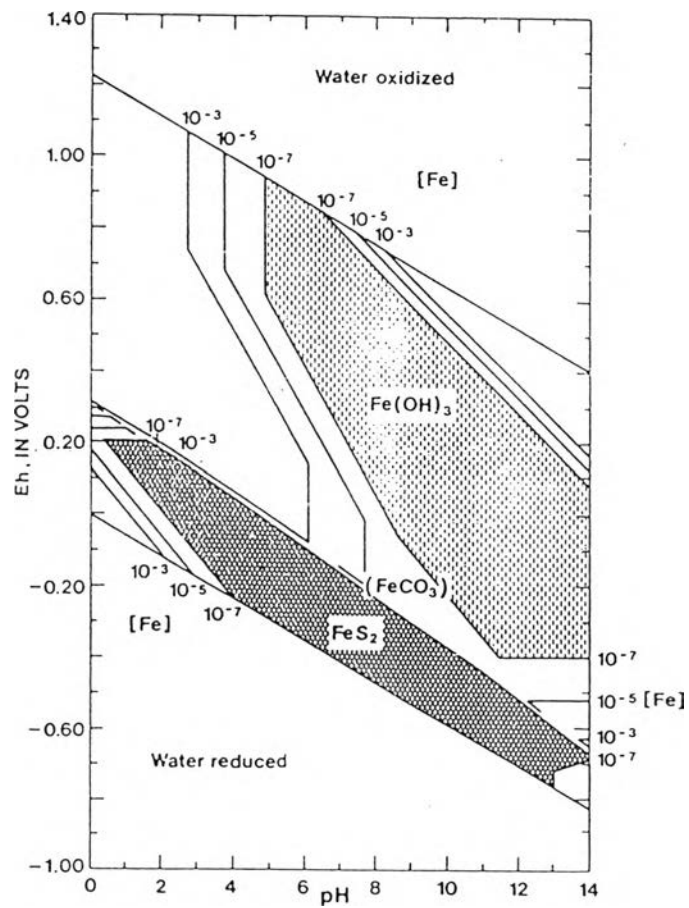
จากการศึกษาถึงการเคลื่อนที่ของเหล็กมาเกาะติดบน เคลย์มินเนอรัลนั้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ระหว่างสถานะอินทรีย์ของ เคลย์มินเนอรัล กับเหล็กออกไซด์ต่างๆ เช่น จีโอไรท์, lepidocrocite, hematite และเหล็กออกไซด์อื่นๆที่ไม่สามารถนิยามได้ เหล็กที่ได้กล่าวถึงมานั้นเป็นผลึกที่แย่ เรียกว่า poor crystallinity ซึ่งจะมีสีเหลือง น้ำตาล หรือสีแดงของดิน และสามารถสัมผัสกับ เคลย์มินเนอรัล โดยที่ฟิล์มของออกไซด์นั้นจะเคลือบอยู่บนผิวของธาตุนั้นๆ

Fripiat and Gastuche (1952) อ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) พบว่าปริมาณของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบอยู่บน ดินคาโพลิไนท์ เป็น 10 เท่าของความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ตัวอย่างเช่น ดินคาโพลิไนท์ ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ 5 meq/100 g. และยังเก็บสะสมเหล็กได้ประมาณ 50 meq Fe^{3+} /100 g.

ไฮดรอกไซด์ ของเหล็ก แมงกานีส อลูมิเนียม และโคโรเมียมจะมีประจุบวก และยังมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน (อมอร์ฟัส) แต่เมื่อเวลาผ่านไปจะกลายเป็นผลึก (crystalline) และจะเปลี่ยนเป็นประจุลบอย่างช้าๆ ส่วนการดูดติดผิวของ อมอร์ฟัส คอยล์ลอยดอล ไอรอน ออกไซด์ มักจะเกิดบนผิวเรียบ (มีประจุลบ) มากกว่าที่จะไปเกิดที่ขอบของผลึก ดินคาโพลิไนท์ และจะเกิดที่พีเอชต่ำกว่าค่าของ ไอโซอิเล็กทริก ของเหล็กออกไซด์เพียงเล็กน้อย Follet (1965) ซึ่งอ้างถึงForstner and Wittman (1981) ได้แนะนำว่า การดูดติดของคอลลอยด์ของเหล็กออกไซด์ที่มีประจุบวกนั้นเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างคูลอมบ์ (การดูดติดทางกายภาพ) มากกว่าแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี

3.3.4. ความสามารถในการละลายของเหล็ก

ส่วนใหญ่เหล็กในสถานะของแข็ง (solids phase) จะแบ่งออกเป็น 3 เฟส ซึ่งจะอยู่ในรูปของ FeS , FeS_2 และ $Fe(OH)_3$ ตามลำดับ โดยปกติในแหล่งน้ำธรรมชาติจะประกอบไปด้วย ซัลเฟต ประมาณ 96 มิลลิกรัมต่อลิตร ไบคาร์บอเนตประมาณ 61 มิลลิกรัมต่อลิตร และเหล็กละลายน้ำประมาณ 5.6 ไมโครกรัมต่อลิตร (Forstner and Wittman, 1981) ส่วนกรณีที่มีความเข้มข้นของไบคาร์บอเนตสูงกว่าค่าดังกล่าวนั้นทำให้สามารถจัดสถานะของแข็งของเหล็กอยู่ในเฟสที่ 4 คือ $FeCO_3$ แสดงได้ดังรูปที่ 3.2 ที่จะแสดงทั้งค่าการละลายของเหล็กเป็นโมลต่อลิตร กับขอบเขตความคงตัวของเหล็กในสถานะของแข็ง (พื้นที่แรเงา) และรูป 3.2 จะแสดงสถานะของแข็งของเหล็กภายในขอบเขตระหว่างเส้นแสดงค่าการละลายที่ 10^{-7} โมลต่อลิตร สำหรับ $Fe(OH)_3$ นั้น จะอยู่ภายใต้สภาวะออกซิไดซิง (เหล็กประจุ +3) และ FeS_2 จะอยู่ภายใต้สภาวะรีดิวซิง (เหล็กประจุ +2)



รูปที่ 3.3 pH and Eh fields of stability of iron (Hem, 1970 อ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981)

จากรูปจะแสดงให้เห็นชัดเจนว่าความสามารถในการละลายของเหล็กนั้นจะมีค่าต่ำมากระหว่างค่า Eh-pH ที่ต่างกัน 2 ค่า ค่าตัวแรกจะอยู่ในสภาวะรีดิวซิ่งอย่างเหนียวแน่นครอบคลุมช่วงพีเอชที่กว้างมาก และแสดงความคงตัวในรูปของ ไพไรท์ (FeS_2) ค่าที่สองเป็นสภาวะออกซิไดซ์ปานกลางที่พีเอชมากกว่า 5 และอยู่ในสภาวะคงตัวของ $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ระหว่างขอบเขตทั้งสองนี้เหล็กสามารถละลายน้ำได้ที่พีเอชที่ต่ำๆ และยังสามารถเห็นได้จากไดอะแกรมแสดงค่าการละลายว่า ถ้าหากค่า Eh หรือ pH นั้นเพิ่มขึ้นแม้เพียงนิดเดียวจะมีผลต่อความสามารถในการละลายของเหล็กมาก และในกรณีของเหล็กนี้ถ้า $[\text{Fe}_3^+(\text{OH})_3]_{\text{soln}}$ (Ionic product) ก็มีค่ามากกว่าค่าการละลายได้ของผลิตภัณฑ์ (Solubility product) ที่เกิดขึ้นมาแล้ว เหล็กก็จะตกผลึกเป็น $\text{Fe}(\text{OH})_3$

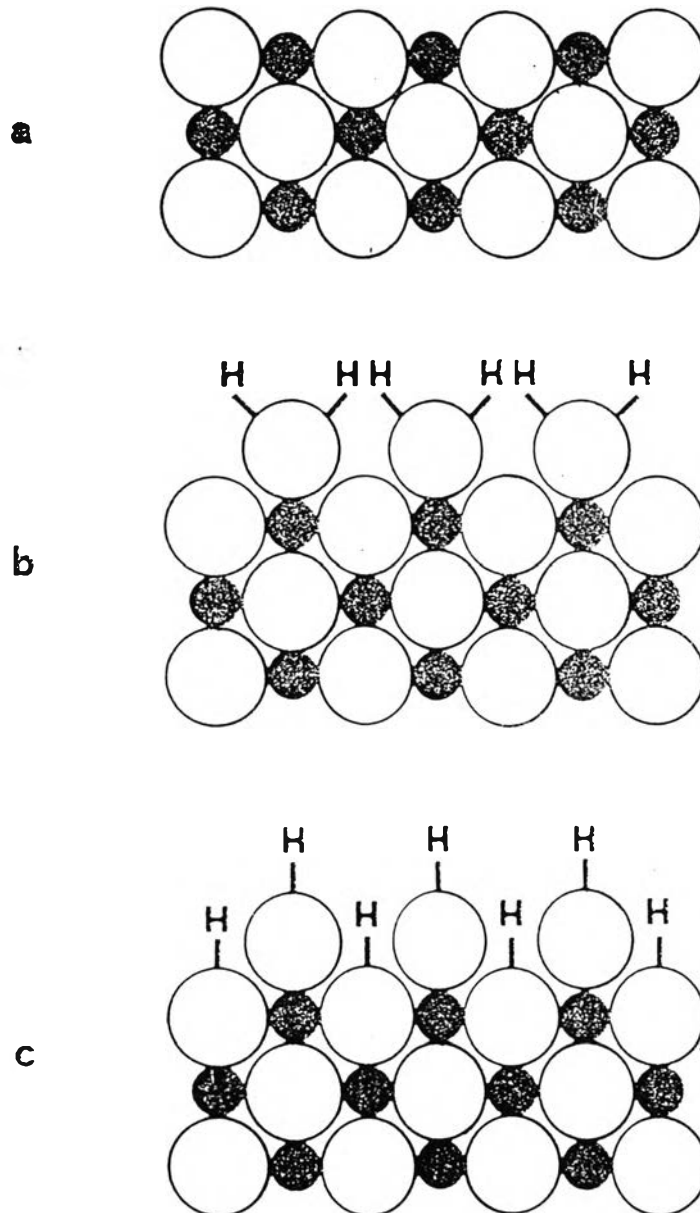
3.4 การดูดติดของสารอนินทรีย์บนผิวสัมผัสของของแข็งและของเหลว

อะตอมไอออนและโมเลกุลที่อยู่บนผิวจะไม่ค่อยเสถียร เนื่องจากความไม่สมดุลของแรงกระทำทางเคมี ความไม่สมดุลนี้อาจจะแสดงในเทอมของพลังงานที่ผิว (Surface energy) ดังนั้นเฟสของแข็งที่กระจายตัวอยู่ในเฟสอื่นมีแนวโน้มลดพลังงานที่ผิวลง โดยการลดพื้นที่ผิวหรือการดูดติดผิวโมเลกุล และไอออนจากเฟสข้างเคียง

3.4.1 ปรากฏการณ์บนผิวสัมผัสของออกไซด์และน้ำ

รูปที่ 3.4 แสดงรูปตัดขวางของชั้นพื้นผิวออกไซด์โลหะ ไอออนของโลหะในชั้นพื้นผิวมีจำนวนโคออดิเนตที่ลดลงดังนั้นลักษณะเหมือน กรดเลวิส (Lewis acid) การเกิดของ Lewis acid site บนผิวของตัวอย่างออกไซด์แห้งได้ถูกตรวจสอบโดยนักวิจัยหลายคนในสภาพที่มีน้ำ ไอออนโลหะที่ผิวมีแนวโน้มที่จะจับคู่มอเลกุลของน้ำ (Atkinson, and Posner, 1972 อ้างถึงใน Anderson and Rubin, 1981) ตามรูปที่ 3.4a บนพื้นผิวที่มีออกไซด์มากการจับคู่มอเลกุลของน้ำจะเกิดได้อย่างง่ายดายตามรูปที่ 3.4c การใช้ อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy) (IR) แสดงถึงการเกิด กลุ่มไฮดรอกซิล บนผิวออกไซด์ ความเข้มข้นของ กลุ่มไฮดรอกซิล บนผิวสามารถประมาณจากน้ำหนักที่หายไปจากการให้ความร้อน, จาก BET treatment ของการดูดติดไอน้ำ จาก D_2O exchange. และจากปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่างๆ เช่น HClO_4 , H_3PO_4 , NaOH และ CH_3MgI . ค่าความเข้มข้นของ กลุ่มไฮดรอกซิล แสดงตามตารางที่ 3.14 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวออกไซด์ส่วนใหญ่จะมีกลุ่มไฮดรอกซิล อยู่ระหว่าง 4 - 10 ต่อ $100 (\text{Å})^2$ จำนวนที่แน่นอนขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างผลึก ธรรมชาติของรอยแยกบนพื้นผิวและการบำบัดเบื้องต้น ดังนั้นออกไซด์ชนิดต่างๆ มีความแตกต่างตามอัตราการเกิด hydroxy (hydroxylation) และ

อัตราการลด hydroxy (dehydroxylation) เป็นที่ทราบกันว่า hydroxylation ของ SiO_2 เป็นกระบวนการที่ช้า ในขณะที่ กลุ่มไฮดรอกซิล บน $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{R-Al}_2\text{O}_3$ และ ThO_2 เกิดได้อย่างรวดเร็ว



รูปที่ 3.4 รูปตัดชั้นพื้นผิวออกไซด์โลหะ : ไอออนโลหะ ● : ไอออนออกไซด์ O :

(ที่มา : Anderson and Rubin, 1981)

- ไอออนที่ผิวอยู่ในลักษณะที่ไม่อิ่มตัว
- ในสภาวะที่มีน้ำ ไอออนโลหะที่ผิวจะจับคู่กับโมเลกุลของน้ำ
- การดูดติดทางเคมี (chemisorption) ก่อให้เกิดผิว ไฮดรอกซิลเลท

จากรูปที่ 3.4a จะเห็นว่าพื้นผิวของออกไซด์โลหะมี กลุ่มไฮดรอกซิล 2 ชนิด

1. กลุ่มไฮดรอกซิล ที่มีพันธะกับไอออนโลหะ 1 ไอออนและ
2. กลุ่มไฮดรอกซิล ที่มีพันธะกับไอออนโลหะ 2 ไอออนหรือมากกว่า

ทฤษฎีนี้ถูกอธิบายโดย Boehm อ้างถึงใน Anderson and Rubin, 1981 เขากล่าวว่า b - type group จะมีสภาพเป็นกรดเมื่อเทียบกับ a-type group ที่เป็นด่าง แบบจำลองของเขาได้จากการสังเกต TiO_2 ที่ทำปฏิกิริยากับ D_2O ซึ่งมีทั้ง a และ b type group จะให้จำนวน basic group เป็น 2 เท่า ของที่ค่าปฏิกิริยากับ H_3PO_4 ตามตารางที่ 3.12 นักวิจัยหลายท่านอธิบายพฤติกรรมของผิว กลุ่มไฮดรอกซิล แบบ protolytic บน SiO_2 , TiO_2 , $\text{R-Al}_2\text{O}_3$, α - FeOOH และ FeOH_3 โดยใช้แบบจำลอง โพลีอิเล็กโทรไลต์ ที่มีลักษณะเหมือนกัน นอกจากนั้นความแตกต่างในสภาวะแวดล้อมทางเคมีตรวจพบโดยความถี่ในการสั่น ไม่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติ กรด ด่างของผิว กลุ่มไฮดรอกซิล.

ตารางที่ 3.14 ความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซิลบนผิว (ที่มา : Anderson and Rubin, 1981)

| ออกไซด์ | จำนวน OH/100 A ² | วิธี |
|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ Amorphous | 4.8 | D ₂ O |
| | 5.1 | NaOH |
| TiO ₂ anatase | 4.5 | NaOH |
| | 4.9 | D ₂ O |
| | 2.8 | H ₃ PO ₄ |
| CeO ₂ | 4.3 | CH ₂ N ₂ |
| -SnO ₂ | 2.0 | CH ₂ N ₂ |
| η-Al ₂ O ₃ | 4.8 | CH ₃ Mgl |
| γ-Al ₂ O ₃ | 10 | Weight loss |
| α-Fe ₂ O ₃ | 5.5 | BET |
| ZnO | 9.1 | CH ₂ N ₂ |
| | 6.8-7.5 | BET |

ตารางที่ 3.15 ความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซิลบนผิว (ที่มา : Anderson and Rubin, 1981)

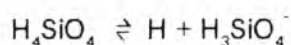
| ออกไซด์ | จำนวน OH/100 A ² | วิธี |
|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ amorphous | 4.8 | D ₂ O |
| | 5.1 | NaOH |
| TiO ₂ anatase | 4.5 | NaOH |
| | 4.9 | D ₂ O |
| | 2.8 | H ₃ PO ₄ |
| CeO ₂ | 4.3 | CH ₂ N ₂ |
| SnO ₂ | 2.0 | CH ₂ N ₂ |
| η-Al ₂ O ₃ | 4.8 | CH ₃ Mgl |
| γ-Al ₂ O ₃ | 10 | Weight loss |
| α-Fe ₂ O ₃ | 5.5 | BET |
| | 9.1 | CH ₂ N ₂ |
| ZnO | 6.8-7.5 | BET |

3.4.2 ปฏิกิริยาของผิว Hydroxylated

อนุภาคออกไซด์ ไฮดรอกซิลเลทเตด สามารถอธิบายโดยใช้ polymeric oxo acid ดังนั้นสามารถทำนาย ปฏิกิริยาของมันจากคุณสมบัติทางเคมีของ monomeric acids. ออกไซด์ที่เป็นที่สนใจส่วนใหญ่ที่มี monomer Mn(OH)⁰₄, Al(OH)⁰₃, Fe(OH)⁰₃, ฯลฯ ไม่เป็นที่รู้จักมากนัก อย่างไรก็ตาม monomer ซิลิกาได้มีการศึกษามานานแล้ว ปฏิกิริยาที่สำคัญของ orthosilicic acid (H₄SiO₄) มีดังต่อไปนี้

3.4.2.1. พฤติกรรมแบบ Protolytic

H₄SiO₄ เป็นกรดอ่อนซึ่งมีความสามารถในการแตกตัวตามสมการสมดุลดังนี้



ค่าคงที่ของ macroscopic acidity. $K_a=3.72 \times 10^{-10}$, 3M NaClO₄, 25° และที่ I=0 ค่า $k_a=9.3 \times 10^{-11}$, ในสารละลายไม่เกิด แคตไอออนนิก Si(IV) สปีชีส์นั้นหมายความว่า H₅SiO₄⁺ และ - (SiOH₂)⁺ จะต้องเป็นกรดแก่

3.4.2.2 การฟอร์มตัวของสารเชิงซ้อน

H₄SiO₄ เกิด Complex กับ ไอออนของโลหะ divalent และ trivalent (WeberและStumm อ้างถึงใน Anderson and Rubin, 1981) รายงานการเกิด complex ของ FeOSi(OH)₃²⁺ และสรุปว่า FeOSi(OH)₃²⁺ เป็น inner sphere complex, (Somtchi และ Schindler อ้างถึงใน Anderson and Rubin, 1981) พบว่า Ca²⁺ และ Mg²⁺ เกิด complex ของส่วนประกอบ MOSi(OH)₃⁺

สปีชีส์ที่สองอาจจะเกิดจากสารซีเลต (chelate) คือ MO₂Si(OH)₂⁰ หรือ M{OSi(OH)₃}₂⁰ หรือ ส่วนผสมทั้งสอง ความสัมพันธ์ดังกล่าวมีส่วนคล้ายคลึงระบบ Mg²⁺ และ H₂CO₃ ค่าคงที่ของ Silicato complex (ตารางที่ 3.16) มีลักษณะลำดับเหมือนค่าคงที่ของ hydroxo complexes Fe³⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺

3.4.2.3 การแลกเปลี่ยนลิแกนด์

เป็นที่ทราบกันว่า H₄SiO₄ ทำปฏิกิริยากับ F⁻ ตามสมการ



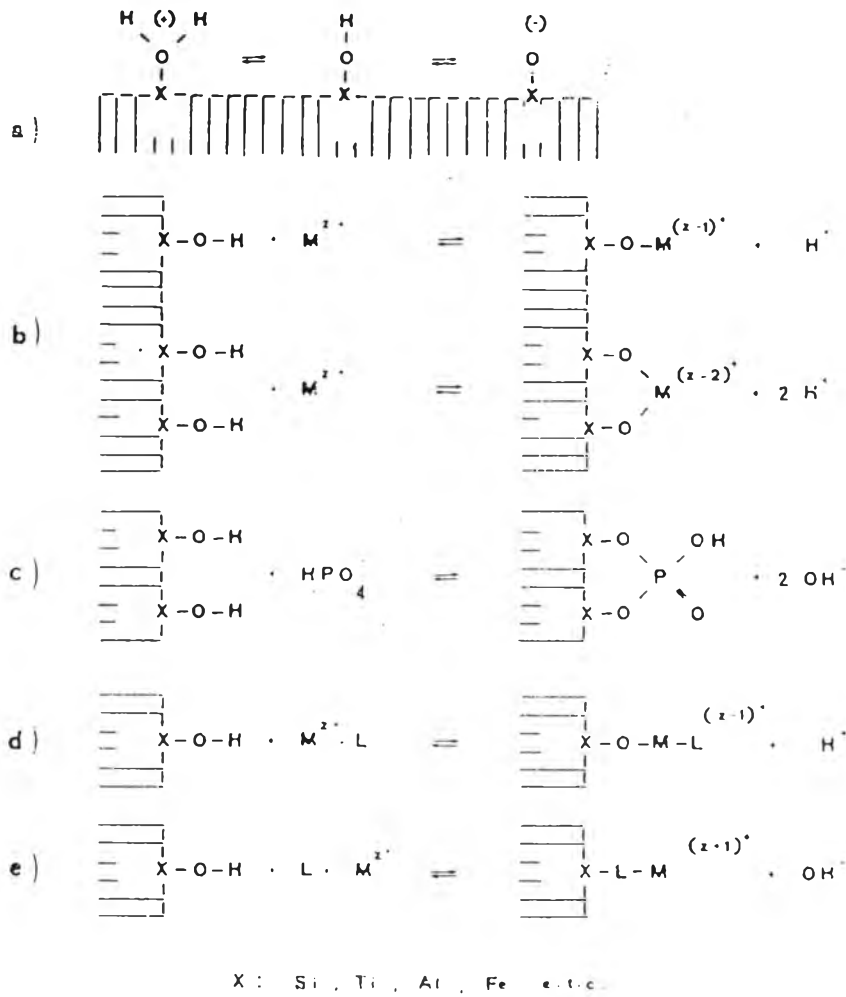
ค่าคงที่สมดุล คือ $\log k = 24.9 \pm 0.1$ (25°, I=0.5M NaClO₄)

ดังนั้น hard Lewis acid Si⁴⁺ มีแนวโน้มที่จะแลกเปลี่ยนกับ ลิแกนด์อื่น ๆ OH⁻ และ hard Lewis base F⁻

ตารางที่ 3.16 ค่าคงที่ของ Silicato Complexes ที่ 25° (ที่มา : Anderson and Rubin, 1981)

| Equilibrium | log K | ไฮดรอนิก Strength |
|--|-------|-------------------|
| $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeOSi}(\text{OH})_3^{2+}$ | 9.75 | 0.1 |
| $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{MgOSi}(\text{OH})_3^+$ | 0.64 | 1 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{CaOSi}(\text{OH})_3^+$ | 0.39 | 1 |
| $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaO}_2\text{Si}(\text{OH})_2^0$ | 4.17 | 1 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaO}_2\text{Si}(\text{OH})_2^0$ | 3.09 | 1 |
| or : | | |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mg}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_2^0$ | 3.82 | 1 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{Ca}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_2^0$ | 2.89 | 1 |

จากข้อสังเกตที่กล่าวถึงทั้งหมด เราสามารถวาดรูปแบบจำลองเชิงทฤษฎีของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้หลายๆแบบบนผิว ไฮดรอกซิลเลทเตด ตามรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ปรากฏการณ์การจับคู่ (Coordination) บนผิวสัมผัสของออกไซด์และน้ำ
(ที่มา : Anderson and Ruben, 1981)

- ปฏิกิริยากรด-ด่าง ของกลุ่ม ไฮดรอกซิล ที่ผิว
- กลุ่มไฮดรอกซิล ที่ขาดโปรตรอนโดยการจับคู่กับไอออนโลหะละลาย
- ไฮดรอกซิลที่ผิวถูกแทนที่ด้วย ลิแกนด์ ที่ละลาย
- ไอออนของโลหะละลายจับคู่กับไฮดรอกซิลผิวที่ขาดโปรตรอนและ ลิแกนด์ที่ละลาย
- ลิแกนด์ ที่ละลายจับคู่กับทั้ง X และ โลหะละลาย M

3.4.3 การแทนที่กลุ่ม ไฮดรอกซิล บนผิวโดยไอออนลบพิเศษบางชนิด

เนื่องจากไอออนของโลหะในสารประกอบ เช่น SiO_2 , TiO_2 , AlOOH และ FeOOH เป็น hard Lewis acid ทำให้ผิวหน้าที่มี กลุ่มไฮดรอกซิล ของมันถูกแทนที่โดยฟลูออไรด์ และออกซีแอนไอออนได้ ดังที่แสดงในรูป 3.5C มีการศึกษามากมายที่ยืนยันว่าฟลูออไรด์, ฟอสเฟต, อาร์เซนิต และออกซีแอนไอออนอื่นๆ สามารถดูดติดบนสารประกอบดังกล่าว การคำนวณจากตัวเลขที่สังเกตได้ในเทอมของ equilibrium model จะคำนวณได้ยากเนื่องจากสาเหตุ 2 ประการ คือ

- 1.) การดูดซับของแอนไอออน มักจะมีเพียงบางส่วนที่ย้อนกลับได้
- 2.) ส่วนใหญ่ของการศึกษาการดูดติดของแอนไอออนจะทำในเงื่อนไขที่ความหนาแน่นของผิวหน้าของแอนไอออนที่ดูดติดสูง

ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้ากับแอนไอออนละลายอาจจะถูกรบกวนโดยปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างสปีชีส์ของตัวดูดติด

3.5 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

เรซินในที่นี้หมายถึง เรซินแลกเปลี่ยนไอออนหรือสารแลกเปลี่ยนไอออน โครงสร้างของเรซินเป็นตัวกำหนดสมรรถภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินที่ไฮโดรคาร์บอนหลายๆ โมเลกุลประสานต่อกันเป็นโครงสร้างคล้ายตาข่ายสามมิติเรียกว่า เมตริกซ์ โดยมีหมู่ไอออนซึ่งทำให้เรซินมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนประจุเกาะอยู่ตามตำแหน่งต่างๆ บนตาข่ายเรียกว่า กลุ่มฟังก์ชันแนล แต่ส่วนที่ทำให้เรซินมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนของน้ำได้นั้น เป็นหมู่ไอออนซึ่งมีส่วนหนึ่งเกาะติดอยู่กับโครงร่างและไม่เคลื่อนที่ อีกส่วนหนึ่งเป็นไอออนที่เคลื่อนที่ได้และเป็นส่วนที่ใช้แลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในน้ำ (มันลิน, 2527)

3.5.1 หน้าที่ของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน มี 2 ประการ ดังนี้

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

3.5.1.2 ทำให้ไอออนต่างๆมีความเข้มข้นสูงมากขึ้น ส่วนนี้จะเกิดหลังจากได้น้ำสะอาดแล้ว กล่าวคือ ไอออนที่ถูกกำจัดออกจากสารละลาย จะหลุดออกมาพร้อมกับสารละลายรีเจนเนอแรนต์ (regenerant) ในระหว่างการทำรีเจนเนอแรชัน (regeneration) เนื่องจากปริมาณของสารละลายรีเจนเนอแรนต์ต่ำกว่าปริมาณของสารละลายซึ่งเป็นที่อยู่เดิมของไอออน ดังนั้นความเข้มข้นใหม่ของไอออนจึงสูงมาก ลักษณะเช่นนี้เท่ากับเป็นการทำให้ไอออนซึ่งเดิมเจือจางมากมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นหลายเท่า

โดยปกติ สารแลกเปลี่ยนไอออน มักออกแบบเพื่อกำจัดสารละลายที่อยู่ในรูปไอออนเท่านั้น และไม่ใช้ในการกรองคอลลอยด์หรือโมเลกุลขนาดใหญ่ที่อยู่ในรูปไอออน (มีประจุ) อันที่จริงแล้ว สารแลกเปลี่ยนไอออนมีความเหมาะสมในการเป็นเครื่องกรองอย่างดี แต่ถ้าใช้กรองแล้วหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนอาจด้อย หรือสูญเสียประสิทธิภาพ แล้วแต่ว่าจะกรองมากหรือน้อย ถ้าหากภาชนะการกรองอยู่ในระดับต่ำ สารแลกเปลี่ยนไอออนอาจทำหน้าที่ได้ทั้งสองอย่างพร้อมกัน การใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนให้ทำหน้าที่อื่นๆ นอกเหนือจากที่กล่าวมา เช่น สารแลกเปลี่ยนไอออนอาจเป็นสารเกาะติดผิว (adsorbent) หรือเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นต้น มีโอกาสเกิดขึ้นน้อย (มันลิน, 2527)

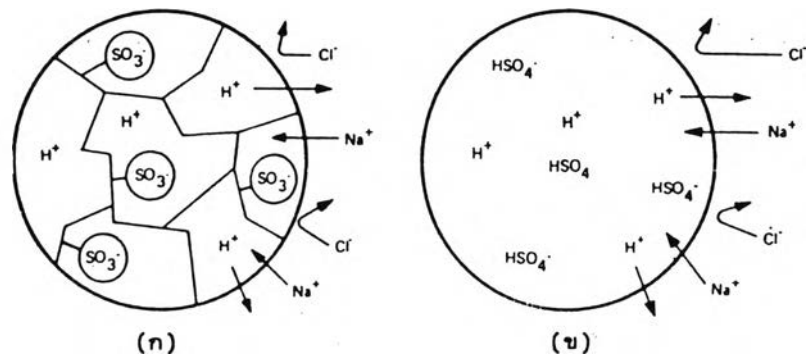
3.5.2 คุณสมบัติทั่วไปของเรซิน

เพื่อให้มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินควรมีคุณสมบัติต่อไปนี้

- ก) ต้องมีไอออนอิสระ ที่สามารถใช้แลกเปลี่ยนกับไอออนในน้ำ
- ข) ต้องไม่ละลายน้ำ
- ค) ต้องมีช่องว่างภายในโครงไฮโดรคาร์บอนอย่างพอเพียง เพื่อให้ไอออนต่างๆเคลื่อนที่ผ่านเข้าและออกได้อย่างสะดวก

3.5.3 ความชื้นของเรซิน

ความชื้นในการเก็บกักน้ำไว้ในตัวมีความสำคัญต่ออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน เรซินมีความชื้นสูงถ้าเก็บกักน้ำไว้ในช่องว่างได้มาก และจะมีความชื้นต่ำถ้ามีช่องว่างน้อย ความสามารถในการเก็บกักน้ำ จะแสดงให้เห็นได้จาก การบวมหรือพองน้ำของเรซินเมื่อวางแช่อยู่ในน้ำ การเคลื่อนที่ของน้ำผ่านเข้า และออกจากช่องว่างของเรซินเป็นสิ่งจำเป็น เนื่องจากทำให้ไอออนต่างๆ ที่อยู่ในน้ำสามารถซึมเข้าไปแลกเปลี่ยนไอออนอิสระของเรซิน ระดับการบวมน้ำขึ้นอยู่กับระดับหรือองศาแห่งแรงยึดเหนี่ยว (Degree of Crosslinkage) ของไฮโดรคาร์บอน (Panswad, 1975) (ดูรูปที่ 3.6 ซึ่งทำให้เรซินมีลักษณะเป็นเม็ดแข็ง ดังเช่นที่เป็นอยู่ ถ้าไฮโดรคาร์บอนยึดเหนี่ยวกันไม่แน่น ช่องว่างภายในจะมีมากจึงเก็บกักน้ำได้มาก (High Swelling) เป็นผลให้เรซินมีความชื้นภายในสูง และมีโอกาสบวมน้ำได้มากและที่สำคัญคือความสามารถ (ต่อปริมาตรของเรซิน) ในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ การออกแบบถังเรซินชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรคาร์บอนต่ำ จะต้องคำนึงถึงสภาพการหดตัวและพองตัวของเรซิน ที่เกิดในขั้นตอนรีเจนเนอเรชัน และระหว่างการผลิตไอออนในทางตรงกันข้าม เรซินที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรคาร์บอนสูง จะมีความสามารถ (ต่อปริมาตร) ในการแลกเปลี่ยนสูง มีความชื้นน้อยและพองตัวน้อย



รูปที่ 3.6 แสดงการแลกเปลี่ยนระหว่าง H^+ และ Na^+ ในน้ำกับเรซิน

ก. แสดงภาพตัดภายในเรซิน (เป็นจินตนาการ)

ข. เรซิน แบบกรดแก่ (มันลิน , 2527)

3.5.4 จลน์ศาสตร์ของการแลกเปลี่ยนไอออน

สมการ ปฏิกิริยามวลสาร(mass action) ใช้สำหรับระบบสมดุลเท่านั้น ในกระบวนการทางอุตสาหกรรมการไหลของของเหลวผ่านเรซินแลกเปลี่ยนไอออน สมดุลทางเคมีไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้น และผลสามารถอธิบายด้วยจลน์ศาสตร์

ในสารละลายที่มีไอออนอิ่มตัว ขั้นตอนที่จะกำหนดอัตราการแลกเปลี่ยน คือ การแพร่ของไอออนเคลื่อนที่ผ่านเข้า และออกในเฟสเรซิน มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง ไอออนยึดติด(Fixed ion) ของเรซิน และไอออนเคลื่อนที่อิสระ เช่นในกรณีของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกที่มี ไอออนยึดติด(Fixed ion) เป็นประจุลบ (หมู่ไอออนซัลโฟเนต) ความเข้มข้นประจุบวกในเรซินมีความเข้มข้นสูง

กว่าในสารละลาย อย่างไรก็ตามไอออนประจุบวกบางส่วนจะแพร่ไปยังสารละลายเจือจาง ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำประจุลบสุทธิขึ้นในเฟสของแข็ง และประจุบวกสุทธิขึ้นในสารละลาย ผลความแตกต่างทางศักย์ไฟฟ้านี้เรียกว่า ศักยภาพของดอนแนน (Donnan Potential) มันจะป้องกันการไหลเข้าของแอนไอออนสู่เรซินปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “การป้องกันของ Donnan” (Donnan Exclusion) ดังนั้นไอออนร่วม (แอนไอออนในกรณีนี้เป็นการแลกเปลี่ยนของแคทไอออน) ไม่สามารถเข้าไปเกี่ยวข้องในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

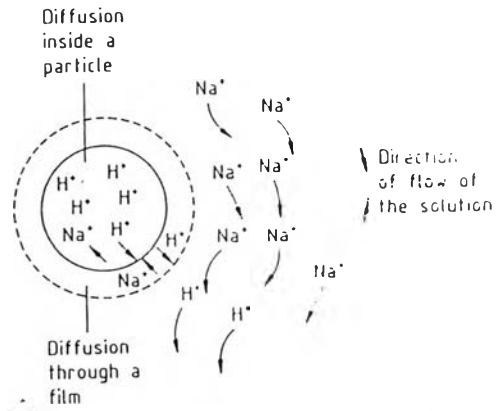
รูปที่ 3.7 อธิบายถึงการเก็บไอออนโซเดียม โดยเม็ดเรซินที่อยู่ในรูปโซเดียมฟอร์มในเฟสของเหลวมีไอออนโซเดียมอยู่อย่างเหลือเฟือ ที่ระดับความเข้มข้นที่คงที่ फिल्मของเหลวที่เรียกว่า เนิร์ส फिल्म จะเกิดขึ้นรอบๆเม็ดเรซิน ซึ่งจะถูกกำหนดโดยไม่ขึ้นกับการไหล (Convection) ของเฟสของเหลวรอบๆเม็ดเรซิน การขนส่งไอออนจะเกิดขึ้นด้วยการแพร่เท่านั้น โดยการไหลที่รุนแรงจะปลดความหนาของ फिल्म ความเข้มข้นของไอออนจะคงที่บางส่วน ด้านนอกของ เนิร์ส फिल्म และเกิดเกรดีเยนต์ความเข้มข้นขึ้นภายใน ตามรูปที่ 3.8

การแพร่ผ่านชั้น फिल्म และในเฟสของแข็งเกิดขึ้นที่อัตราที่ต่างกัน ซึ่งใช้กำหนดอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนได้ทั้ง 2 ขั้นตอน

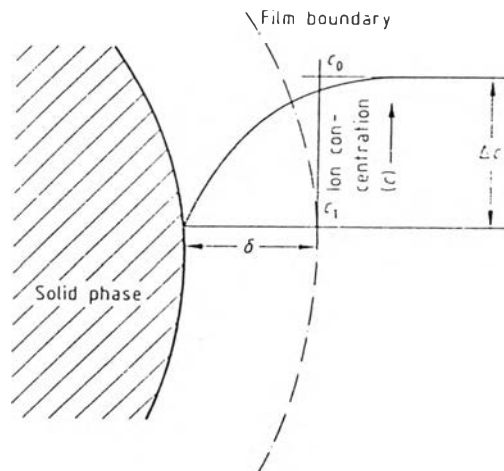
1. การแพร่ผ่านของไอออนภายในเม็ดเรซิน (particle diffusion)
2. การแพร่ผ่าน फिल्म (film diffusion)

ขั้นตอนที่ช้ากว่าจะเป็นการควบคุมอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนทั้งหมด ซึ่งสามารถอธิบายโดยสมการของ Helfferich เพื่อบอกถึงขั้นตอนที่ใช้ควบคุมอัตราการแลกเปลี่ยน

$$H = \left(\frac{C_D \delta}{C_D r} \right) * (5 + 2 \alpha^B \alpha_A)$$



รูปที่ 3.7 การแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม และภายในอนุภาค



รูปที่ 3.8 เนื้ตฟิล์ม

โดยที่

C = ความเข้มข้นของไอออนทั้งหมดในสารละลาย

C = ความเข้มข้นของไอออนทั้งหมดในเฟสของแข็ง (Total capacity)

D, D = สัมประสิทธิ์การแพร่

H = ค่าคงที่ของ Helfferich.

δ = ความหนาของ เนิร์ส फिल्म

r = รัศมีของเม็ดเรซิน

α = ปัจจัยการแยก (Separation factor)

เมื่อ H มากกว่า 1 การแพร่ผ่านฟิล์มจะเป็นอัตราการกำหนด (rate-limiting) เมื่อ H น้อยกว่า 1 การแพร่ผ่านภายในเม็ดเรซินจะเป็นอัตรากำหนด

จากนิยามของค่า H แสดงว่าการแพร่ผ่านฟิล์มจะเกิดขึ้นขึ้นอยู่กับ

- ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินที่สูง C
- ความหนาของชั้น เนิร์ส फिल्म S (ที่อัตราการไหลต่ำ)
- ความเข้มข้นต่ำ C ในสารละลาย
- ขนาดเม็ดเรซินที่เล็ก
- ความสามารถในการคัดเลือกสูง (high selectivity)

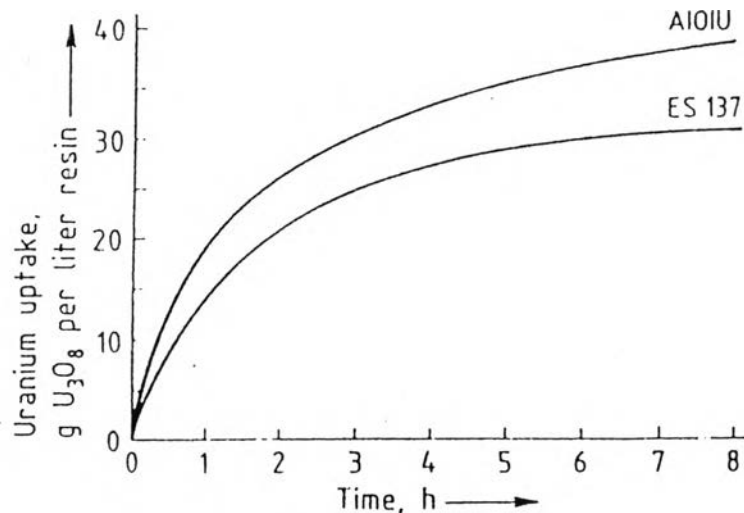
โดยทั่วไปอัตราการแลกเปลี่ยนแบบไปข้างหน้าและย้อนกลับจะไม่เท่ากันตามรูปที่ 3.8 เช่น การแลกเปลี่ยนของ โซเดียม และ ไฮโดรเจน ในเรซินกรดแก่ อัตราการเก็บโซเดียมจะเร็วกว่าการแลกเปลี่ยนแบบย้อนกลับ (การฟื้นคืนอำนาจ)

3.5.4.1 กราฟของจลศาสตร์

ในสภาพสมดุลของไอออน จลศาสตร์ของการแลกเปลี่ยนเป็นการยากที่จะอธิบายด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ อย่างไรก็ตามอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินที่ต่างชนิด สามารถเปรียบเทียบกันในสภาวะเดียวกัน

อัตราการเก็บไอออน (ในระหว่างการใช้งาน)

อัตราการเก็บไอออนของเรซินในระหว่างที่สารละลายไหลผ่าน ถูกวัดภายใต้สภาวะมาตรฐาน ในกรณีทั่วไปสำหรับสภาวะที่มีไอออนอิสระชนิดเดียวกัน สัดส่วนที่ถูกใช้งานบนเม็ดเรซิน X_i ถูกพล็อตบนแกนตั้งกับแกนนอนคือระยะเวลา (รูปที่ 3.9) ซึ่งเป็นตัวอย่างการนำยูเรเนียมกลับมาใช้ใหม่ (recovery) จากสารละลายชะล้างของกรดซัลฟูริกในถังกวน ด้วยเรซินต่างแก่ที่อยู่ในรูปซัลเฟตเรซิน Duolite A 101U เป็นเรซินที่มี โพลีสไตรีนแบบความสูง ในขณะที่ Duolite ES137 เป็นเรซินที่มีความหนาแน่นสูง เพื่อใช้งานในระบบฟลูอิดิซเบด หลังจากระยะเวลา 5 ชั่วโมง ES137 เก็บได้ 28 กรัมของยูเรเนียม (U_3O_8) ในขณะที่ A 101U เก็บได้ 36 กรัม ดังนั้น Duolite ES 137 จึงเป็นเรซินที่มีความสามารถต่ำกว่าภายใต้สภาวะดังกล่าว

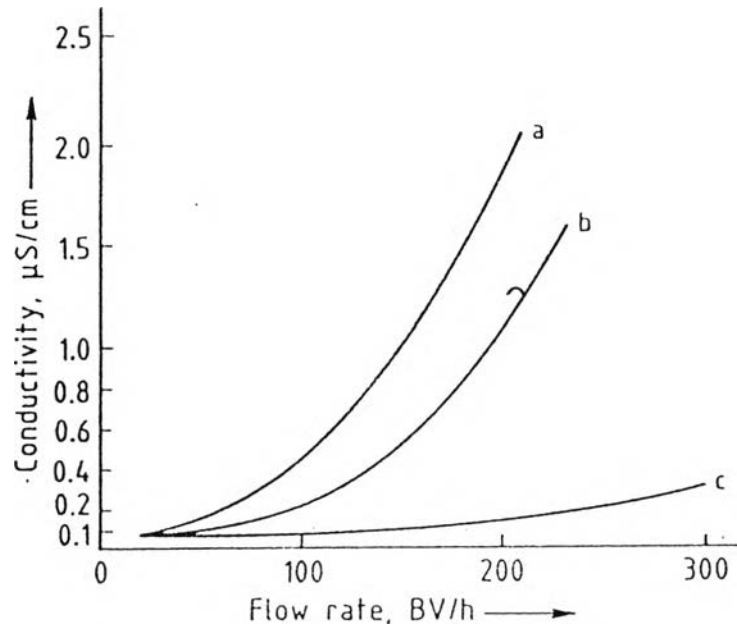


รูปที่ 3.9 จลนศาสตร์ของการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินต่างแก่ (Duolite) ในการสกัด ยูเรเนียม

จลศาสตร์ของการรั่วไอออน

ความเข้มข้นของไอออนที่ไม่ได้ถูกจับ โดยเรซินแต่ผ่านออกมายังสารละลายที่ถูกกำจัดถูกเรียก ในเทอมของการรั่วของไอออน (ion leakage) จลศาสตร์ของการรั่วของไอออน สามารถตรวจวัด โดยใช้ ฟังก์ชันของอัตราการไหลจำเพาะ (specific flow rate) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลของสารละลายที่ถูกกำจัดกับปริมาตรของเรซิน อัตราการไหลจำเพาะ ถูกแสดงด้วยลูกบาศก์เมตรของสารละลายต่อชั่วโมงต่อลูกบาศก์เมตรของเรซิน หรือเรียกว่า "ปริมาตรชั้นเรซิน" bed Volume (BV) ต่อ ชั่วโมง

จากรูปที่ 3.10 เรซินกรดแก่แบบ แมคโครพอร์ส(macroporous) ที่ใช้แล้วและยังไม่ได้ใช้ ถูกทดสอบความสามารถในการกำจัดโซเดียมจากสารละลายเจือจางของโซเดียมคลอไรด์ ที่ส่งผ่านถึง มิกซ์เบด(mixed bed) ที่บรรจุเรซินกรดแก่ และเรซินใหม่แบบต่างแก่ที่เรเจเนอเรท อย่างสมบูรณ์แล้ว ความนำไฟฟ้าของกระแสออกจะถูกวัดส่วนผสมทั้งสองให้ปริมาณไอออนที่รั่วออกในปริมาณต่ำ สำหรับ สารละลายโซเดียมคลอไรด์เจือจาง(1.7 mg/l กราฟ C) อย่างไรก็ตามส่วนผสมที่ใช้เรซินกรดแก่ที่ใช้เรซิน กรดแก่ที่ใช้แล้วค่อนข้างจะอ่อนไหวต่ออัตราการไหลมากกว่าเรซินกรดแก่ใหม่ แต่เมื่อความเข้มข้นของ โซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้นถึง 16 มิลลิกรัมต่อลิตร (กราฟ a และ b) ส่วนผสมทั้งสองแบบเริ่มมีความเปลี่ยนแปลงต่ออัตราการไหล



รูปที่ 3.10 จลนศาสตร์ของการรั่วไอออน : ความนำไฟฟ้ากับอัตราการไหลสำหรับส่วนผสมของเรซิน 2 ชนิด ที่สองระดับความเข้มข้น

a) เรซินกรดแก่ที่ใช้งานแล้ว NaCl 16 mg/l

b) เรซินกรดแก่ใหม่ NaCl 16 mg/l : c) ส่วนผสมของเรซินที่ใช้งานและเรซินใหม่ NaCl 1.7 mg/l.

3.5.5 ลำดับความชอบในการเลือกจับไอออนของเรซิน (Selectivity)

เรซินทั้งแบบกรดและด่าง มีความชอบไม่เท่ากันในการแลกเปลี่ยนไอออน จากการศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน พบว่าเรซินเลือกที่จะชอบทำปฏิกิริยากับไอออนบางชนิดมากกว่าชนิดอื่น ซึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนประจุ, น้ำหนักโมเลกุลและปริมาณความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ลำดับความชอบในการแลกเปลี่ยนไอออน ดังแสดงในตารางที่ 3.17

นอกจากนี้การจับไอออนของเรซินยังขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของเรซิน เช่นขนาดของเรซิน, Degree of Cross-linking (ตารางที่ 3.18), ชนิดของ Functional Group และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.17 ลำดับความชอบไอออนของเรซินชนิดซัลโฟนิคในน้ำ (มันสัน, 2527)

| ไอออนบวก | ไอออนลบ | ลำดับความชอบ |
|------------------|--------------------------------|--------------|
| Fe ³⁺ | CrO ²⁻ | มากที่สุด |
| Al ³⁺ | SO ₄ ²⁻ | ↑ |
| Pb ²⁺ | SO ₃ ²⁻ | |
| Ba ²⁺ | HPO ₄ ²⁻ | |
| Sr ²⁺ | CNS ⁻ | |
| Cd ²⁺ | NO ₃ ⁻ | |
| Zn ²⁺ | NO ₂ ⁻ | |
| Cu ²⁺ | Br ⁻ | |
| Fe ²⁺ | Cl ⁻ | |
| Mn ²⁺ | CN ⁻ | |
| Ca ²⁺ | HCO ₃ ⁻ | |
| Mg ²⁺ | HsiO ⁻ | |
| K ⁺ | OH ⁻ | |
| NH ⁺ | F ⁻ | |
| Na ⁺ | | |
| H ⁺ | | |
| Li ⁺ | | |

ตารางที่ 3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ในการเลือกจับไอออนของดังแลกเปลี่ยนไอออนแบบกรดแก่ (Sulphonic Acid Exchanger) กับ Degree of Cross-linking (Dorfner, 1977)

| Cation | Cross-linking | | |
|-----------------|---------------|------|------|
| | 4% | 8% | 10% |
| Li | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| H | 1.30 | 1.26 | 1.45 |
| Na | 1.49 | 1.88 | 2.23 |
| NH ₄ | 1.75 | 2.22 | 3.07 |
| K | 2.09 | 2.63 | 4.15 |
| Rb | 2.22 | 2.89 | 4.19 |
| Cs | 2.37 | 2.91 | 4.15 |
| Ag | 4.00 | 7.36 | 19.4 |
| Te | 5.20 | 9.66 | 22.2 |

3.5.6 ขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน

ขีดความสามารถกำหนดในรูปของ ความจุรวม (total Capacity) หรือกำหนดในรูปของสมรรถนะจริงภายใต้เงื่อนไขเฉพาะ หรือขีดความสามารถเบรกทู่ (Breakthrough Operating Capacity) ความจุรวม หมายถึง ปริมาณไอออนทั้งหมดที่สามารถแลกเปลี่ยนโดยเรซินเทียบเท่ากับ จำนวนกลุ่มทางเคมีที่เป็นแกนโครงสร้างทางโพลีเมอร์ และใช้ได้กับความจุรวมที่อิ่มตัวของเรซินในคอลัมน์ เมื่อผ่านสารละลายใดๆเข้า

ขีดความสามารถหรือความจุ เบรกทู่ ใช้สำหรับแสดงค่าความจุของเรซิน สำหรับการแลกเปลี่ยนจากสารละลายที่ผ่านชั้นเรซินที่คงที่ที่บรรจุในคอลัมน์ ภายใต้สภาวะที่ระบุไว้ อาจกำหนดจากความจุ จากการป้อนสารละลาย จนกระทั่งความเข้มข้นที่กำหนดหลุดจากชั้นเรซิน ซึ่งค่าความจุนี้จะขึ้นอยู่กับค่าอัตราการไหล (Flow rate) , ความสูงชั้นเรซิน (Bed depth) ขนาดอนุภาคที่แลกเปลี่ยน และปริมาณสารรีเจนเนอเรนท์ ส่วนประกอบ และค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ป้อน, อุณหภูมิ, และค่าคุณภาพหรือความบริสุทธิ์ของน้ำที่ผลิต

จากรูปที่ 3.11 แสดงความเข้มข้นของประจุ Ca^{+2} ที่ป้อนเข้าและออกจากถังปฏิกรณ์เรซินตาม ปริมาณน้ำเสียที่ถูกบำบัด ลักษณะของกราฟค่าความเข้มข้นกับปริมาณน้ำเสีย จะแสดงค่าความจุ เบรคทูล และเป็นลักษณะของการเดินเครื่องแบบขั้นเรซินที่คงที่ เส้นกราฟเบรคทูลนี้จะปรากฏเส้นรั่วไหล (Leakage line) ที่เกือบเป็นเส้นดิ่ง โดยเกือบตั้งฉากกับแกนที่แสดงปริมาตร ถ้าในระบบมีการเดินตาม สภาพสมมูลย์อุณหภูมิตั้งแต่ 100% แลกเปลี่ยน) ตามรูปที่ 3.12 ภายใต้สภาวะที่ไม่สมดุลย์ จะเกิดการรั่ว ไหลแต่เริ่มแรก และเส้นกราฟจะเป็นรูปตัวเอสที่ไม่คม การเปลี่ยนแปลงจากแนวดิ่งจะเพิ่มตามการเพิ่ม ของอัตราการไหล, ขนาดของอนุภาค หรือจากสาเหตุอื่น ซึ่งจะทำให้เกิดการลดอัตราการแลกเปลี่ยน เช่น ค่าความเข้มข้นประจุ อุณหภูมิของระบบ และค่าคุณสมบัติเลือกประจุในการแลกเปลี่ยน, เมื่อมีการ เพิ่มระดับปริมาณสารรีเจนเนอแรนต์ (ปริมาณประจุในการนำไฟฟ้าที่ใช้ในการฟื้นอำนาจเรซิน) และ ความสูงของชั้นเรซินอาจจะลดอัตราการรั่วไหล และเพิ่มความคมของกราฟรูปตัวเอส (Panswad, 1975)

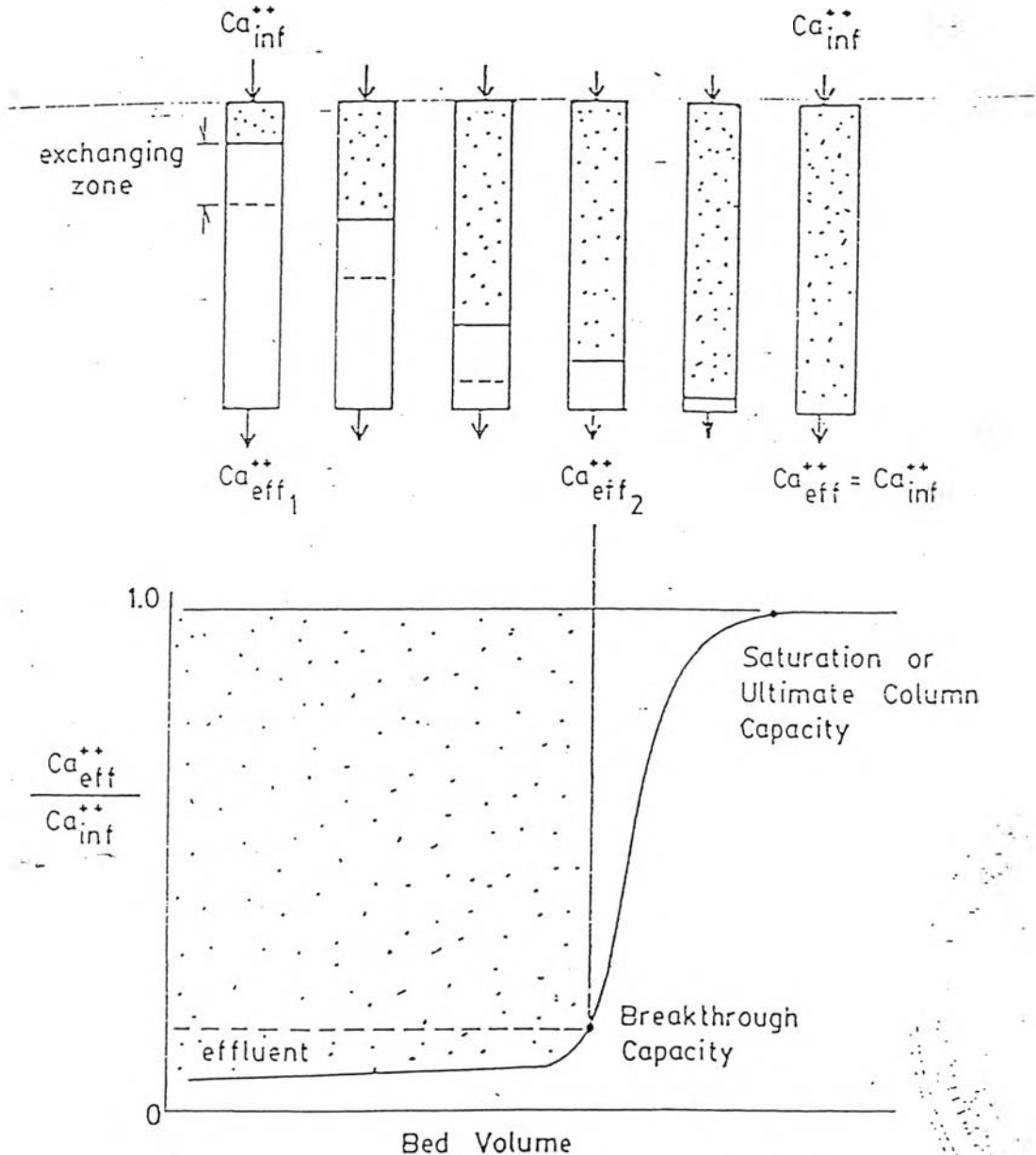
พารามิเตอร์ตัวนี้มีบทบาทอย่างสำคัญยิ่ง ในการกำหนดประสิทธิภาพของกระบวนการ และ ราคาของระบบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน หมายถึง ปริมาณไอออนที่เรซินแลกเปลี่ยน จากน้ำ (มักมีหน่วยสมมูลย์ หรือวัดในหน่วยกิโลกรัมของหินปูน โดย 1 grain per gallon as $CaCO_3$ เท่ากับ 17.1 ppm. As $CaCO_3$) ต่อหน่วยน้ำหนักหรือหน่วยปริมาตรของเรซิน หน่วยแสดงขีดความสามารถของเรซิน จึงอาจเป็นได้หลายแบบ ดังนี้

- ก) หน่วยสมมูลย์ต่อปริมาตรของเรซิน เช่น meq/ml, eq/l
- ข) หน่วยสมมูลย์ต่อน้ำหนักของเรซิน เช่น meq/g
- - ค) หน่วยน้ำหนัก (ในเทอมหินปูน ต่อปริมาตรของเรซิน เช่น กิโลกรัมต่อลิตรหรือกิโลกรัมต่อ ล.บ. ฟุต)

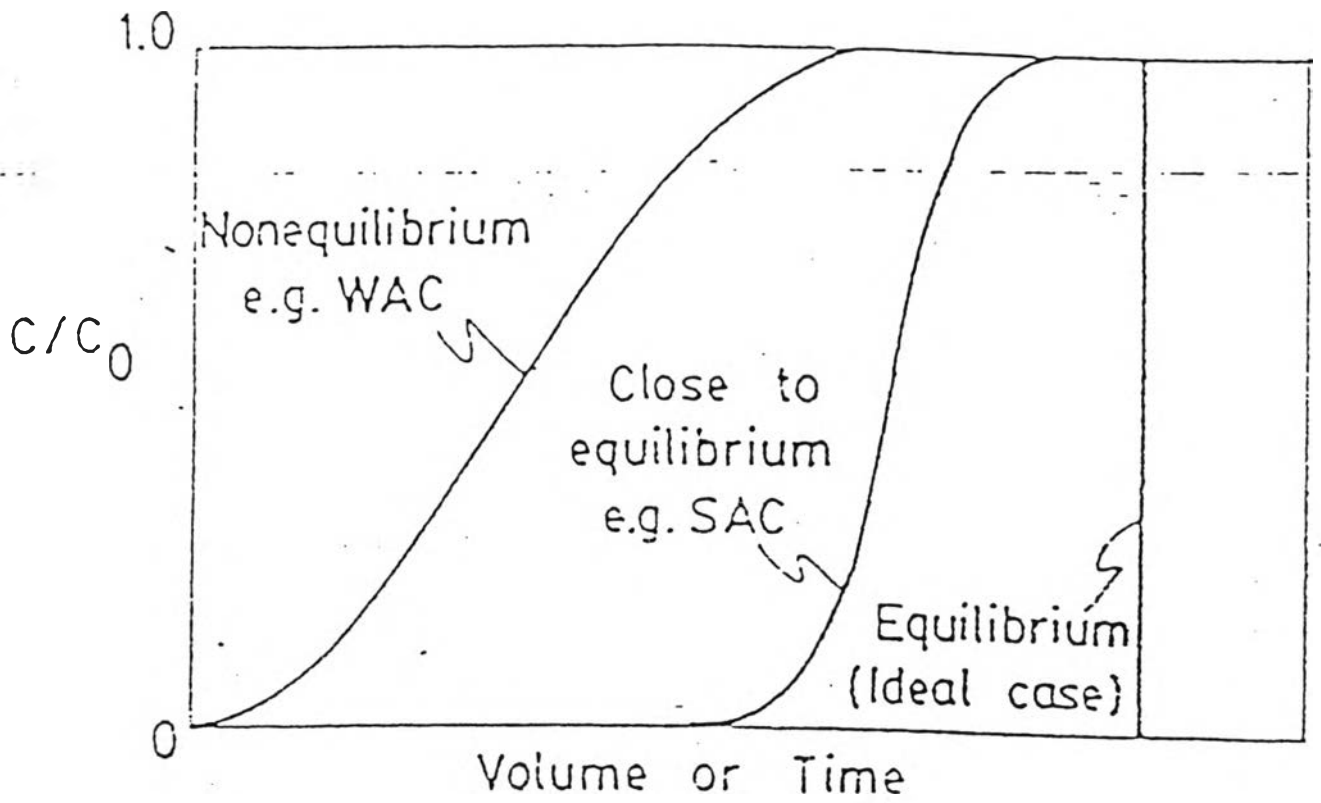
การแลกเปลี่ยนหน่วยน้ำหนักของสารใดให้เป็นหน่วยสมมูลย์ สามารถกระทำได้โดยหารน้ำหนัก ของสารนั้น ด้วยค่าน้ำหนักสมมูลย์ การเปลี่ยนหน่วยสมมูลย์ให้เป็นหน่วยของหินปูน ($CaCO_3$) กระทำ ได้โดยคูณด้วย 50 ยกตัวอย่างเช่น

$$0.26 \text{ eq} = 0.26 \times 50 = 13 \text{ g. CaCO}_3$$

การที่จะให้เข้าใจว่า เรซินมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนมากน้อยเพียงใดนั้น ต้องพยายามเข้าใจให้ได้ก่อนว่า เรซินนั้นเปรียบเสมือนกระเปาะ ที่สามารถบรรจุไอออนต่างๆ ไว้ได้ เรซินใหม่เปรียบเสมือนกระเปาะที่บรรจุ Na^+ หรือ H^+ หรือ Cl^- หรือ OH^- ซึ่งสามารถนำไปแลกกับไอออนอื่นๆที่อยู่ในน้ำ ดังนั้นอำนาจการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินจึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในเรซิน กล่าวคือ เรซินที่มีไอออนปริมาณสูง ย่อมมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงตามไปด้วย



รูปที่ 3.11 แสดงกราฟค่าความเข้มข้นกับปริมาตรน้ำเสียจุดต่างๆในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน



รูปที่ 3.12 เส้นกราฟชนิดต่างๆของค่าอัตราส่วนความเข้มข้นที่เข้า และออกจากคอลัมน์เรซิน กับปริมาณน้ำเสียใดๆ

3.5.7 พารามิเตอร์ต่างๆที่เป็นปัจจัยการแลกเปลี่ยนของเรซิน (Panswad, 1975)

3.5.7.1 ปริมาณรีเจนเนอแรนต์ (หรือระดับรีเจนเนอแรนต์)

เป็นตัวกำหนดอำนาจแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน คือ ปริมาณรีเจนเนอแรนต์ที่ใช้ในการทำรีเจนเนอแรนต์ หน่วยที่ใช้คือ ปริมาณสารเคมี (ปอนด์หรือกรัม) ต่อปริมาตรของเรซิน (ลบ.ฟุต หรือลิตร) เช่น ปอนด์/ลบ.ฟุต หรือกรัม/ลิตร เป็นต้น อำนาจแลกเปลี่ยนไอออนที่คาดว่าจะได้จากการใช้รีเจนเนอแรนต์ปริมาณมากๆ จะได้อำนาจแลกเปลี่ยนไอออน สูงกว่าการใช้ปริมาณน้อย แต่อัตราเพิ่มปริมาณรีเจนเนอแรนต์ สูงกว่าอัตราการเพิ่มอำนาจและเปลี่ยนไอออน ดังนั้น จึงต้องมีการกำหนดปริมาณรีเจนเนอแรนต์ มิให้สูงเกินไป

3.5.7.2 ความเข้มข้นของรีเจนเนอแรนต์

ในการฟื้นอำนาจแลกเปลี่ยนไอออนให้กลับคืนมาได้ดีที่สุด จำเป็นต้องมีระดับความเข้มข้นของรีเจนเนอแรนต์ที่เหมาะสม

3.5.7.3 เวลาสัมผัสระหว่างรีเจนเนอแรนต์ และเรซิน

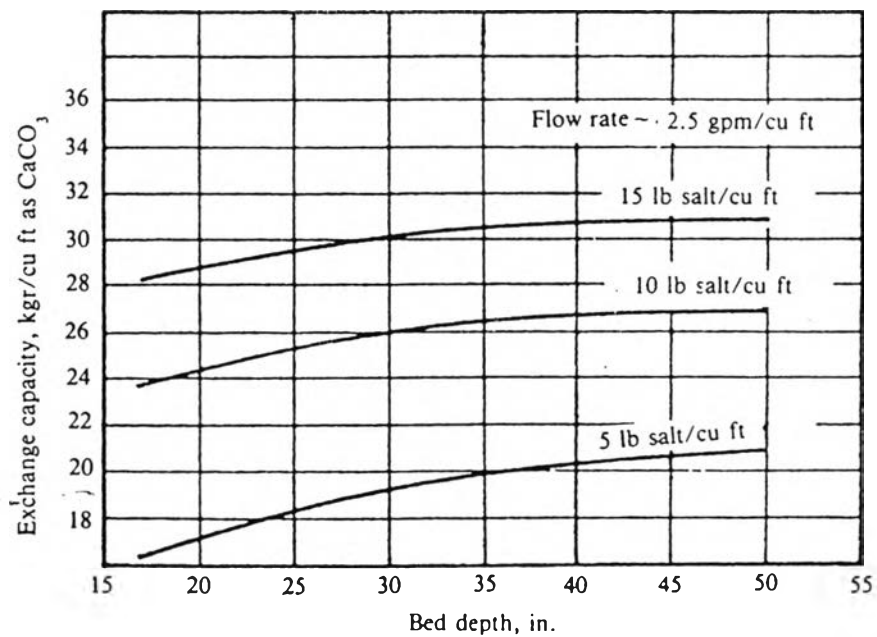
เวลาสัมผัสระหว่างรีเจนเนอแรนต์กับเรซิน หมายถึง ระยะเวลาที่เรซินเริ่มได้สัมผัสกับรีเจนเนอแรนต์ไปถึงเวลาที่เริ่มทำการชะล้าง (Rinse) สารรีเจนเนอแรนต์ เวลาสัมผัสอาจคำนวณได้จากสูตร ดังต่อไปนี้

$$\text{เวลาสัมผัส} = \frac{1}{\text{อัตราการไหลของการทำรีเจนเนอแรนต์ (อัตราการไหล/ปริมาตรเรซิน)}}$$

เช่นถ้าอัตราการไหลในการทำรีเจนเนอแรนต์เท่ากับ 0.25 แกลลอน./นาที-ลูกาศก์ฟุต หรือ 0.033 ต่อนาที เวลาสัมผัส = $1/0.033 = 30$ นาที อัตราในการทำรีเจนเนอแรนต์อาจต่ำเกินไป จนไม่สามารถคุมการกระจายน้ำให้ได้อย่างสม่ำเสมอ

3.5.7.4 ความลึกของเรซิน

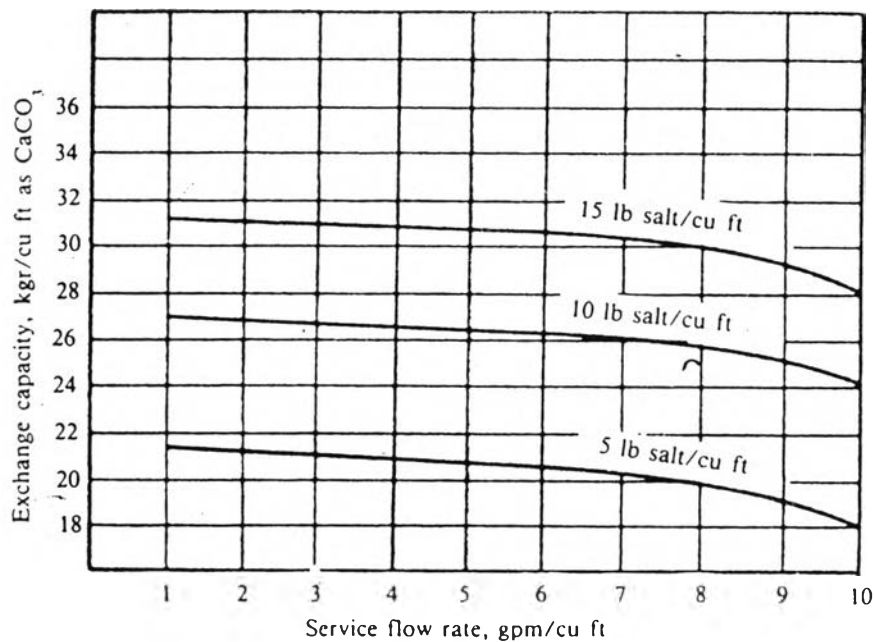
ความลึกของเรซิน มีความสำคัญต่อการแลกเปลี่ยนไอออนไม่มาก เนื่องจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว รูปที่ 3.13 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความลึกของเรซินไม่ทำให้อำนาจแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มอย่างมีนัยสำคัญ ในทางปฏิบัติ มักออกแบบให้ชั้นเรซินมีความลึกไม่น้อยกว่า 20-30 นิ้ว



รูปที่ 3.13 ความลึกของชั้นเรซินที่ต่ออำนาจแลกเปลี่ยนไอออน

3.5.7.5 อัตราไหลของน้ำในระหว่างแลกเปลี่ยนไอออน

ถ้าการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังเช่นในกรณีของเรซินแบบกรดแก่ที่กำจัดความกระด้าง อัตราไหลของน้ำที่ผ่านชั้นเรซินมีอิทธิพลน้อยมากต่ออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนดังแสดงในรูปที่ 3.14 จะเห็นว่าอัตราการไหลของน้ำอาจสูงได้ถึง 10 แกลลอน/นาที่-ลูกบาศก์ฟุต โดยสูญเสียอำนาจแลกเปลี่ยนไอออนเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามเรซินบางชนิดมีอัตราแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ เป็นผลให้ต้องใช้อัตราไหลของน้ำที่ผ่านชั้นเรซิน จึงนิยมให้มีค่าอยู่ในช่วง 2-5 แกลลอน/นาที่-ลูกบาศก์ฟุต (และอีกประการหนึ่งที่ไม่ใช้อัตราไหลสูงมาก ก็เพื่อมิให้มีความดันสูญเสียสูงเกินไป)

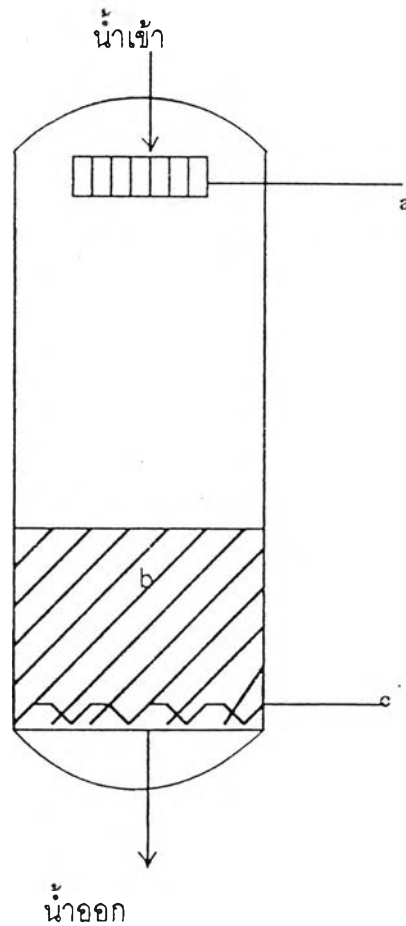


รูปที่ 3.14 อัตราไหลที่มีต่อการแลกเปลี่ยนไอออน (มันลีน, 2526)

3.5.8 วัฏจักรการทำงานของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนแบบไหลตาม

(Dardel, F.D. and Arden, T.V.)

รูปที่ 3.15 แสดงรูปตัดแนวตั้งของถังแลกเปลี่ยนไอออนแบบไหลตาม น้ำที่ต้องการบำบัดถูกปล่อยเข้าทางด้านบน เข้าหัวกระจายน้ำ (Distributor) แล้วจึงซึมผ่านชั้นเรซินไหลมายังระบบรวบรวมน้ำ (collection system) ทางด้านล่าง ในถังแลกเปลี่ยนไอออนทั่วไปเรซินจะเติมเพียงครึ่งหนึ่งของปริมาตรถัง เพื่อว่าชั้นเรซินจะสามารถขยายตัว (decompact) โดยน้ำที่ถูกปล่อยให้ไหลขึ้นด้านบนเพื่อกำจัดอนุภาคความขุ่นและเรซินแตกที่สะสมระหว่างการทำงานในวัฏจักรที่ผ่านมา



รูปที่ 3.15 ลักษณะของถังแลกเปลี่ยนไอออนทั่วไป (ที่มา: Dardel, F.D. and Arden, T.V.)

- a. หัวกระจายน้ำ (Distributor)
- b. เรซิน (Resin)
- c. ระบบรวบรวมน้ำ (Collector)

วัฏจักรการทำงานของระบบแลกเปลี่ยนไอออนแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน คือ

3.5.8.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (service)

สารละลายที่ต้องการบำบัดผ่านเข้าไปในชั้นเรซินและเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนทันทีที่ปริมาณไอออนบนเรซินที่แลกเปลี่ยนถึงค่าขีดความสามารถใช้งาน (operating capacity, break through point) และการรั่วของไอออนถึงค่าสูงสุดที่ยอมรับได้ก็จะสิ้นสุด ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออน

3.5.8.2 การล้างย้อน (backwash)

หลังจากขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนเรซินจะถูกล้างย้อนให้ชั้นเรซินเกิดการขยายตัว (decompacted) เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้การสัมผัสของสารเคมีกับเม็ดเรซินเป็นไปอย่างทั่วถึงในชั้นตอนพื้นอำนาจ การล้างย้อนยังช่วยกำจัดอนุภาคที่เกาะอยู่บนผิวหน้าของเรซินและเรซินแตก หลังจากนั้นปล่อยให้ชั้นเรซินตกลง

3.5.8.3 การฟื้นอำนาจ (regeneration)

หมายถึง การทำให้เรซินที่หมดอำนาจไปแล้ว กลับฟื้นตัวขึ้นมาที่มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนใหม่ได้อีก การที่เรซินหมดอำนาจ (ชั่วคราว) เป็นเพราะว่าไอออนอิสระส่วนใหญ่ในเรซิน ถูกนำไปแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นในน้ำจนหมดสิ้น การฟื้นอำนาจ ได้แก่ การขับไล่ไอออนในเรซินที่แลกเปลี่ยนมาจากน้ำ และเติมไอออนอิสระให้กับเรซิน ทำให้เรซินกลับคืนสู่สภาพเดิม และมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนอีกครั้งหนึ่ง สารเคมีที่ใช้เติมไอออนอิสระให้กับเรซินที่เสื่อมอำนาจไปแล้ว เรียกว่า สารรีเจนเนอแรนต์ (regenerant) โดยปกติอัตราในการไหลในการทำรีเจนเนอเรชัน มักมีค่าอยู่ระหว่าง 0.025-1 แกลลอน/นาที (2.8 ปริมาตรเรซินต่อชั่วโมง)

วิธีการทำรีเจนเนอเรชันมีอยู่ 2 ลักษณะคือ

- การทำรีเจนเนอเรชันแบบไหลตาม (co-current regeneration) เป็นการทำรีเจนเนอเรชันที่มีทิศทางเดียวกับการแลกเปลี่ยนไอออน

- การทำรีเจนเนอเรชันแบบไหลสวนทาง (counter-current regeneration) เป็นการทำรีเจนเนอเรชันที่มีทิศทางตรงกันข้ามกับการแลกเปลี่ยนไอออน

3.5.8.4 การชะล้างสารเคมี (rinse)

สารรีเจนเนอเรนต์ ถูกแทนที่ด้วยน้ำที่มีอัตราการไหลต่ำ ในชั้นเรซินจนหมด ขั้นตอนการล้างช้า (displacement หรือ slow rinse) นี้จะตามโดยขั้นตอนการล้างเร็ว (rapid rinse) ปลอ่ยน้ำที่มีอัตราการไหลสูง เพื่อกำจัดรีเจนเนอเรนต์ที่ตกค้างอยู่ในชั้นเรซิน ความเข้มข้นของรีเจนเนอเรนต์ ถูกตรวจวัดจนกระทั่งลดลงถึงค่าที่ต้องการ วัฏจักรการทำงานในรอบต่อไปก็จะเริ่มต้นอีกครั้ง

3.6 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา

Bellack E., 1971 ชั้นแรกศึกษาการกำจัดอาร์เซนิกและฟลูออไรด์ โดยกรองผ่าน bone char ที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ โดยใช้โซดาไฟในการทำรีเจนเนอเรชัน ผลปรากฏว่าโครงสร้าง bone char ทำปฏิกิริยากับอาร์เซนิกแบบไม่ย้อนกลับ จึงหันมาใช้แอสติเวตเตดอลูมินามาทำจัดน้ำที่มีฟลูออไรด์ 4.8 มก./ล. อาร์เซนิก 0.06 มก./ล. โดยใช้แอสติเวตเตดอลูมินา 25 กรัม ที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 18 ม.ม. ทำการล้างย้อนและผ่านโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1% ล้างด้วยน้ำกลั่น สะเทินด้วยกรดซัลฟูริก 0.1 N. และล้างด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง ใช้อัตราการไหล 15-20 ม.ล.ต่อนาที ปรากฏว่าที่จุดยุติน้ำออกมีฟลูออไรด์ 1 มก./ล. ได้น้ำ 14 ลิตร ในขณะที่ปริมาณอาร์เซนิกเท่ากับ 0.003 มก./ล. ต่อมาได้ทำการศึกษาการกำจัดอาร์เซนิกที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำบาดาล ปริมาณอาร์เซนิก 0.106 มก./ล. โดยกรองผ่านคอลัมน์ที่บรรจุแอสติเวตเตดอลูมินา ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางคอลัมน์ 18.5 ม.ม. ความสูงของตัวกลาง 25 ซม. ใช้อัตราการไหล 20 ม.ล.ต่อนาที ผลปรากฏว่าความสามารถในการกำจัดอาร์เซนิก 7,000 แกลลอน/ลูกบาศก์ฟุต ที่จุดยุติ 0.01 มก./ล. รีเจนเนอเรนต์ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1% ปริมาณ 4 เท่าของปริมาตรตัวกลาง ปริมาณน้ำที่ใช้ล้างต่างอย่างน้อย 8 เท่าของปริมาตรตัวกลางใช้กรดซัลฟูริก 0.05 N. อย่างน้อย 1 เท่าของปริมาตรตัวกลาง ปริมาณน้ำล้างสุดท้ายอย่างน้อย 1 เท่า ของปริมาตรตัวกลาง อัตราการกรองที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง $2\frac{1}{2}$ -3 แกลลอน/นาที/ตารางฟุต และ พีเอชของน้ำดิบเปลี่ยนจาก 9.3 เป็น 7.1 ในน้ำออก.

Shen, 1973 ใช้กระบวนการโคแอกกูเลชัน และใช้โคแอกกูแลนท์กับสารออกซิไดส์หลายชนิด กับน้ำบาดาลที่มีสารหนูปนเปื้อนสูง (0.6-2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร) โดยทำการทดลองในห้องปฏิบัติการ และในโรงผลิตน้ำประปาขนาดเล็กซึ่งมีกำลังการผลิต 150 ลูกบาศก์เมตรต่อวัน Shen พบว่าการทำโคแอกกูเลชันด้วยสารส้ม แคลเซียมไฮดรอกไซด์ มีประสิทธิภาพการกำจัดเพียง 32 เปอร์เซ็นต์ และ 20 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ กับสารหนูที่มีปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้น 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และพีเอชของน้ำหลังการบำบัดมีค่าเท่ากับ 6.8 และการเติมสารออกซิไดส์ก่อนการทำโคแอกกูเลชันจะเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสูงถึง 95-98 เปอร์เซ็นต์ แต่การเติมอากาศเพียงอย่างเดียวก่อนการทำโคแอกกูเลชันนั้นไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัด เมื่อนำผลการทดลองไปใช้ผลิตน้ำประปาที่มีสารหนูปนเปื้อนในช่วง 0.6-0.94 มิลลิกรัมต่อลิตร ประสิทธิภาพการกำจัดจะอยู่ในช่วง 82-100 เปอร์เซ็นต์

Gullidge O'Connor, 1973 ศึกษาผลของการดูดซับอาร์เซเนตกับปริมาณ และชนิดของโคแอกกูแลนท์ และกับค่าพีเอชของน้ำที่ผ่านการบำบัดพบว่า การดูดซับอาร์เซเนตที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร บนผิวของฟล็อกเฟอร์ริคไฮดรอกไซด์จะมีค่าสูงกว่าฟล็อกของอลูมินัมไฮดรอกไซด์ และในทั้งสองกรณีการเพิ่มปริมาณของสารโคแอกกูแลนท์ก็จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดให้มีค่าสูงขึ้นด้วย ผลของค่าพีเอชกับประสิทธิภาพการกำจัดเป็นดังนี้คือ ที่ค่าพีเอช 5-7 ทั้งสารส้ม และเฟอร์ริคซัลเฟตจะมีประสิทธิภาพการกำจัดถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ที่ค่าพีเอชสูงกว่า 7 ประสิทธิภาพการกำจัดของสารส้มจะมีค่าลดลงมาก แต่ในทางตรงกันข้ามเฟอร์ริคซัลเฟตยังมีประสิทธิภาพการกำจัดสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์

Muruyama, 1975 ใช้กระบวนการโคแอกกูเลชันในการลดปริมาณความเข้มข้นสารหนูในน้ำที่เตรียมขึ้นจากสารประกอบไฮเดียมอาร์เซไนต์ และมีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยทำการทดลองในแบบจำลองและใช้โคแอกกูแลนท์ 3 ชนิดคือ ใช้เฟอร์ริคซัลเฟต 45 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าพีเอชของน้ำหลังการบำบัดเท่ากับ 6.8 ใช้ปูนขาว 60 มิลลิกรัมต่อลิตร กับเฟอร์ริคซัลเฟต 20 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าพีเอชของน้ำหลังการบำบัดเท่ากับ 10.0 และใช้ปูนขาวอย่างเดียว 600 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าพีเอชของน้ำหลังการบำบัดเท่ากับ 11.5 ผลการทดลองพบว่า การใช้เฟอร์ริคซัลเฟตอย่างเดียวมีประสิทธิภาพการกำจัด 90 เปอร์เซ็นต์ การใช้ปูนขาวกับเฟอร์ริคซัลเฟตมีประสิทธิภาพการกำจัด 80 เปอร์เซ็นต์ การใช้ปูนขาวอย่างเดียวมีประสิทธิภาพการกำจัด 76 เปอร์เซ็นต์

Gupta, S.K และ Chen, K.Y., 1978 ศึกษาการดูดติดของอาร์เซนิกที่สภาวะต่างๆ โดยใช้ แอตติเวตเตดอลูมิน่า, แอตติเวตเตดบ็อกไซต์ และแอตติเวตเตดคาร์บอน ในน้ำสะอาด, น้ำทะเล, น้ำทะเลเจือจาง 10 เท่า และสารละลายเกลือ 0.67 M. โดยนำไปใส่เครื่องเขย่านาน 36 ชั่วโมง สำหรับ แอตติเวตเตดอลูมิน่า และแอตติเวตเตดบ็อกไซต์ ส่วนแอตติเวตเตดคาร์บอน เขย่านาน 48 ชั่วโมง แล้วจึงนำมากรองผ่านกระดาษกรอง 0.45 ไมครอน. ผลปรากฏว่าในเวลา 10 นาทีสำหรับน้ำสะอาด As^{5+} 26.4 μM . ถูกกำจัด 50% โดยแอตติเวตเตดอลูมิน่า (2gle), As^{5+} 53.4 μM . ถูกกำจัด 40% โดย แอตติเวตเตดบ็อกไซต์ ส่วนแอตติเวตเตดคาร์บอน(3gle) สามารถกำจัด As^{5+} 26.4 μM . ได้ 23% อัตรา การดูดติดของ As^{3+} บนแอตติเวตเตดอลูมิน่าและแอตติเวตเตดบ็อกไซต์จะต่ำกว่า As^{5+} เปอร์เซ็นต์การ กำจัดจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นแต่จะลดลงเมื่อความเค็มเพิ่มขึ้น ผลของพีเอชที่มีต่อการดูดติด As^{5+} จะมีความสามารถดูดติดบนแอตติเวตเตดอลูมิน่า และแอตติเวตเตดบ็อกไซต์ได้ดีที่สุดในช่วงพีเอช 4-7 ส่วนแอตติเวตเตดคาร์บอนดูดติด As^{5+} ได้ดีที่พีเอชระหว่าง 3-5 ส่วน As^{3+} ดูดติดบนแอตติเวตเตด อลูมิน่าและแอตติเวตเตดบ็อกไซต์ ได้ดีในช่วง พีเอช 4-9

Logsdon, 1978 ทำการทดลองเกี่ยวกับผลของค่าวาเลนซี กับชนิดของโคแอกกูแลนต์ ต่อการ กำจัดอาร์เซนไคน้ำในน้ำบ่อที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.3 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าเฟอร์ริคซัลเฟตจะมี ประสิทธิภาพการกำจัดอยู่ในช่วง 40-60 เปอร์เซ็นต์ และสารส้มจะมีประสิทธิภาพการกำจัดเพียง 5-15 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถ้าเทียบกับผลการทดลองของ Gullidge O'Connor จะพบว่ามีประสิทธิภาพการกำจัดต่ำ กว่ามาก Logsdon อธิบายว่า ค่าวาเลนซีมีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดของโคแอกกูแลนต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าใช้สารส้มเป็นโคแอกกูแลนต์หลักนอกจากนี้ Logsdon ยังทำการทดลองถึงผลของการเพิ่ม ปริมาณความเข้มข้นของโคแอกกูแลนต์ และผลของการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารหนุตั้งต้น ที่มี ต่อประสิทธิภาพการกำจัดพอสรุปได้ดังนี้คือ ประสิทธิภาพการกำจัดจะเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มปริมาณ ของโคแอกกูแลนต์ที่ใช้ และประสิทธิภาพการกำจัดที่คิดเป็นเปอร์เซ็นต์จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณความ เข้มข้นของสารหนุตั้งต้นมีค่าสูงขึ้น และเมื่อนำผลการทดลองจาร์เทสต์ของ Logsdon ไปใช้ในแบบ จำลองกับน้ำที่ถูกเติมด้วยไฮเดียมอาร์เซนไนด์ และไฮเดียมอาร์เซเนต พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสาร หนุโดยใช้แบบจำลองนั้น ให้ผลลัพธ์ที่สอดคล้องกับการทดลองที่ทำด้วยจาร์เทสต์

Huang, C.P. และ Fu, P.L.K., 1984 ศึกษาการกำจัดอาร์เซนิกโดยใช้ แอตติเวตเตดคาร์บอน จาก 3 บริษัทที่เป็นผู้ผลิตคาร์บอน นำมาทำความสะอาดด้วยต่างและล้างออกด้วยน้ำกลั่นอบให้แห้ง แล้วจึงนำมาทดลอง พบว่าการกำจัดอาร์เซนิกขึ้นอยู่กับพีเอช, ชนิดของคาร์บอนและความเข้มข้นของ อาร์เซนิก การกำจัดอาร์เซนิกสูงสุดอยู่ในช่วงพีเอช 4-5 การดึงดูทางไฟฟ้าสถิต และการเกิดพันธะทาง

เคมีเป็นกลไกที่สำคัญของการดูดซับซึ่งประจวบเหมาะกับอาร์เซนิกที่ถูกดูดติดเป็นประจวบกันข้ามและการบำบัดด้วยแอตติเวตเตดคาร์บอนเหล่านี้ให้คุณภาพตามมาตรฐานน้ำดื่ม (0.01 มก./ล.) การเติมสารอินทรีย์เช่น Tไอรอน ไม่มีผลต่อการกำจัดอาร์เซนิกแต่การเติม Fe^{2+} สามารถเพิ่มอัตราการกำจัดและอายุการใช้งานของคาร์บอนเป็นอย่างมาก การบำบัดคาร์บอนที่ดูดติดอาร์เซนิกด้วยกรดแก่หรือต่างแก่ สามารถดึงอาร์เซนิกที่ดูดติดไว้ออกจากผิวคาร์บอนได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามอาร์เซนิกไม่สามารถดูดติดได้อีกครั้ง โดยการบำบัดด้วยกรดหรือต่าง ความสามารถในการดูดติดของคาร์บอนที่ผ่านการบำบัดด้วยกรดหรือต่างสามารถปรับปรุงโดยการบำบัดด้วยเกลือของเฟอร์รัส แต่เกลือของ Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} และ Mg^{2+} ปรับปรุงความสามารถในการดูดติดได้เพียงเล็กน้อย

Huang, C.P. และ Vane, L.M., 1989 ศึกษาการบำบัดเบื้องต้นแอตติเวตเตดคาร์บอนด้วยสารละลายเกลือของเหล็ก เพื่อปรับปรุงความสามารถในการกำจัดอาร์เซนิก ปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดและความเข้มข้นของเกลือ, พีเอช และเวลาในการบำบัด นำมาพิจารณาถึงผลกระทบที่มีต่อการปรับปรุงความสามารถในการบำบัด การศึกษาต้องการบ่งชี้สภาพการบำบัดเบื้องต้นที่เหมาะสม จากการศึกษาพบว่า สารละลายเฟอร์รัสเปอร์คลอเรตเป็นสารละลายที่ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดอาร์เซนิกดีที่สุด เกลือของเฟอร์รัสยังสามารถใช้เป็นสารรีเจนเนอเรนท์ แอตติเวตเตดคาร์บอนได้อีกด้วยพีเอชที่เหมาะสมในการบำบัดเบื้องต้นด้วยสารละลายเหล็กอยู่ในช่วง 3.5-4 เวลาในการบำบัดด้วยสารละลายเหล็กที่ดีที่สุดประมาณ 4-6 ชั่วโมง ความสามารถในการกำจัดอาร์เซนิกยังขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นที่ผิวแอตติเวตเตดคาร์บอน

Edwards, M. และ Benjamin, M.M., 1989 ได้ทำการศึกษาถึงการฟื้นอำนาจและการนำกลับมาใช้ใหม่ของสารดูดติดผิวที่เป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ ในการบำบัดน้ำเสียจาก โรงงานขึ้นรูปโลหะ ซึ่งการทดลองนี้ได้นำกระบวนการบำบัดน้ำเสียจาก โรงงานขึ้นรูปโลหะ ทั้งสองกระบวนการมาทำการเปรียบเทียบกัน นั่นคือ การตกผลึกของไฮดรอกไซด์ และการดูดติดบน เฟอริไฮโดรท์. ได้ผลสรุปว่าการดูดติดบนเฟอริไฮโดรท์ (ferrihydrite) มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะต่างๆออกจากรน้ำเสียได้ทุกค่าพีเอช และจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะได้ดีที่สุด และ เฟอริไฮโดรท์ ยังสามารถที่จะนำมาฟื้นอำนาจและใช้ใหม่ได้ถึง 50 ครั้งโดยที่จะไม่มีการสูญเสียใดๆเกิดขึ้น ไม่ว่าจะนำมาใช้กับน้ำเสียจริงหรือน้ำเสียสังเคราะห์ก็ได้และเหมาะที่จะนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรมจริงได้ ในขณะที่กระบวนการตกผลึกนั้นไม่สามารถจะกำจัดโลหะต่างๆได้ไม่ว่าพีเอชจะเป็นเท่าใด

Satpathy, J.K. และ Chaudhuri, M., 1994 ได้ทำการศึกษาโดยใช้ทรายเคลือบออกไซด์ของเหล็ก (Iron oxide-coated sand) ที่เตรียมจากการระเหยสารละลายเฟอริกไนเตรทในส่วนผสมของทราย สำหรับการบำบัดน้ำเสียจริงจากน้ำเสียชุมชน คือ น้ำเสียชุมชนแคว้นเมียมและโครเมียม ซึ่งได้ผลสรุปว่า ทรายเคลือบออกไซด์ของเหล็กนั้นสามารถกำจัด Cr(III) ได้ดีกว่า Cr(VI) ประสิทธิภาพในการกำจัดนั้นจะเพิ่มขึ้นตามค่าพีเอช และจะมีประสิทธิภาพดีที่สุดในค่าพีเอชที่ 8.5 ส่วนน้ำเสียชุมชนแคว้นเมียม(pH 11.5-11.8 Cd=3.60-3.75 mg Cd/l และ CN=0.85-1.06 mg CN/l) ไชยาไนต์จะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของแคว้นเมียม ภายหลังจากผ่าน คอลัมน์ทดลอง แล้วน้ำออกจะมีไชยาไนต์เข้มข้นถึง 0.24 ม, 0.50, 0.62, 0.94 และ 1.06 มก. CN/l ที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ

Joshi, A. And Chaudhuri, M., 1996 ศึกษาการกำจัดอาร์เซนิกโดยใช้ทรายเคลือบออกไซด์ของเหล็ก 50 มิลลิเมตรบรรจุอยู่ในคอลัมน์ขนาด 11 มิลลิเมตร และปล่อยน้ำดิบสังเคราะห์ ผ่าน โดยใช้ อัตราการกรอง 1 มิลลิเมตรต่อนาที และ NaOH 0.2 N ปริมาณ 2 ลิตร รีเจนเนอเรทสามารถกำจัดอาร์เซนิกปริมาณความเข้มข้น 1.0 มก./ล. ในน้ำดิบสังเคราะห์ได้ประสิทธิภาพในช่วง 94-99% ในวัฏจักรการทำงานทั้งหมด 10 รอบ