บทที่ 2

ทฤษฎีและแนวความคิด

2.1 เคมีของนิกเกิล

นิกเกิลเป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ 8B ในตารางธาตุ มีเลขอะตอมเท่ากับ 28 มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 58.71 และมีเลขออกซิเดชั่นหลายค่าคือ 0, I, II ,III, และ IV (Brugger, 1970) นิกเกิลมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2\ 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ เนื่องจากรูปแบบของการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกแบบ $3d^8$ เป็นรูปแบบที่มีความเสถียรมากที่สุด ดังนั้นนิกเกิลที่พบทั่วไปตามแหล่งน้ำธรรมชาติจะอยู่ในรูปของนิกเกิลที่มีประจุ +2 เป็นส่วนใหญ่ (Latimer, 1952 อ้างถึงใน Richter and Theis, 1980)

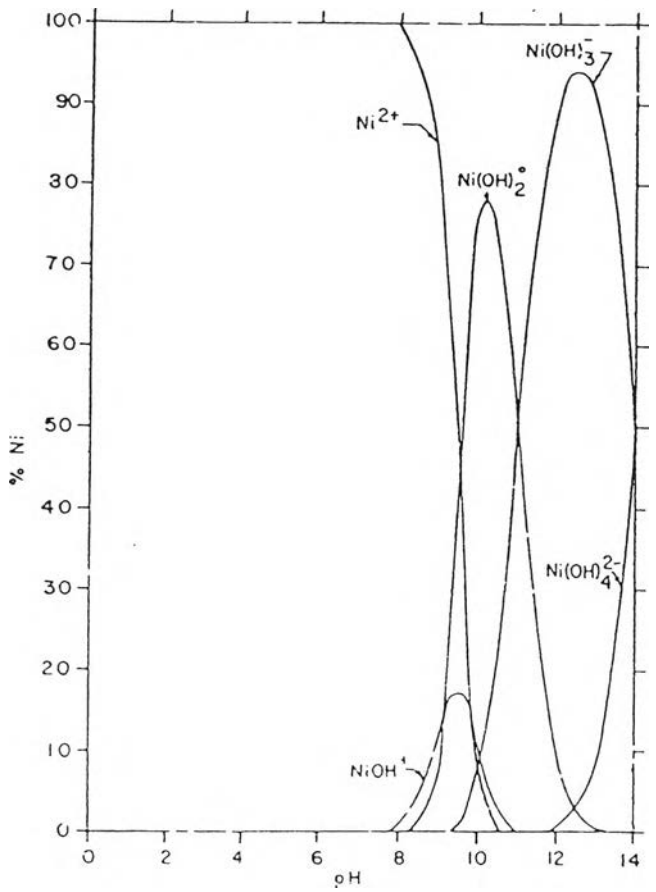
อิออนนิกเกิลประจุ +2 เป็นออกตะฮีดรัล โดยเชื่อมต่ออยู่กับโมเลกุลของน้ำ 6 โมเลกุล $[Ni(H_2O)_6^{2+}]$ ซึ่งเป็นลักษณะที่คล้ายกับอิออนของธาตุอื่น ๆ ในทรานซิชั่นที่ 1 ตามตารางธาตุ (V, Cr, Mn, Fe, Co) (Baes and Mesmer, 1976 อ้างถึงใน Richter and Theis, 1980) ในรูปที่ 2.1 แสดงการกระจายของสารประกอบนิกเกิลในรูปแบบต่าง ๆ ในลักษณะที่เป็นฟังก์ ชั่นของพีเอช สำหรับสารละลายที่ไม่อิ่มตัว จะเห็นได้ว่าในแหล่งน้ำธรรมชาติ (พีเอชประมาณ 5 ถึง 9) นิกเกิลอยู่ในรูป Ni^{2+} เป็นส่วนใหญ่

นิกเกิลส่วนใหญ่จะถูกนำไปใช้ประโยชน์โดยนำไปผสมโลหะอื่นๆเป็นโลหะอัลลอยด์ ส่วนนิกเกิลบริสุทธ์จะใช้ในอุตสาหกรรมเคมี ใช้ผสมน้ำมันเบนซิน ใช้ในงานชุบโลหะ และใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก

สำหรับความเป็นพิษของนิกเกิลจะเกิดเนื่องจากฝุ่นของนิกเกิลและนิกเกิลคาร์บอนิลซึ่งเป็นสารประกอบในการทำนิกเกิลบริสุทธ์ เป็นสารที่ทำให้เกิดโรคมะเร็งในมนุษย์และสัตว์ การแพร่กระจายของนิกเกิลในน้ำจะทำให้เกิดอาการผื่นคันที่ผิวหนัง (พณจิตร, 2539)

กระทรวงอุตสาหกรรมได้กำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมให้มีค่าความเข้มข้นของนิกเกิลไม่มากกว่า 1.0 มก./ล.(ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 , 2539) ดังแสดงในตารางที่ ก.1 ภาคผนวก ก

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 การกระจายของสารประกอบนิกเกิล

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

2.2 การดูดติดผิว

การดูดติดผิว (Adsorption) เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ ซึ่งอยู่ในของเหลวหรือก๊าซ ให้มาเกาะจับและติดบนผิวของมัน ปรากฏการณ์เช่นนี้จัดเป็นการเคลื่อนย้ายสารจากของเหลวหรือก๊าซมายังผิวของของแข็ง โมเลกุลหรือคอลลอยด์เรียกว่า Adsorbate ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของ Adsorbate เรียกว่า Adsorbent การดูดติดผิวโดยทั่วไปมี 3 รูปแบบ ได้แก่ การดูดติดผิวทางกายภาพ ทางเคมี และการแลกเปลี่ยนประจุ

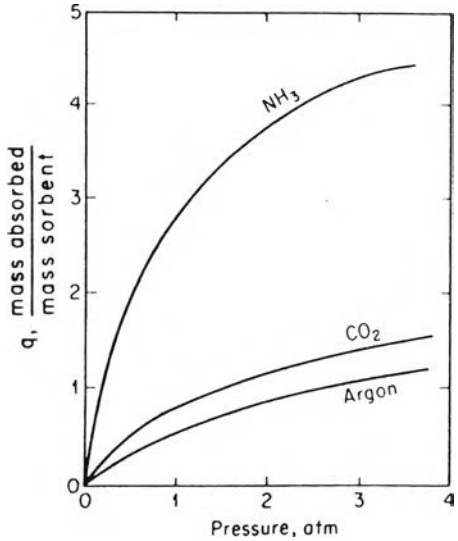
การดูดติดผิวทางกายภาพ (Physical Adsorption) เป็นความสัมพันธ์แบบไม่เฉพาะเจาะจง ซึ่งเป็นแรงกระทำอย่างอ่อนระหว่างโมเลกุล หรือที่เรียกกันว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals Force) ในที่นี้การดูดติดผิวของโมเลกุลจะไม่ยึดติดในจุดในจุดหนึ่งบนพื้นผิวแต่จะสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระไปบนพื้นผิว ซึ่งโมเลกุลที่ถูกดูดติดผิวจะมีความเข้มข้นมากขึ้นและเกิดเป็นชั้นทับกันหลายๆชั้นที่ผิวของสารดูดติดผิว อย่างไรก็ตาม การดูดติดผิวทางกายภาพโดยทั่วไปสามารถเกิดการย้อนกลับได้ นั่นก็คือโมเลกุลที่ถูกดูดติดผิวสามารถหลุดกลับไปอยู่ในสถานะเดิมก่อนการดูดติดผิวได้โดยง่าย

การดูดติดผิวทางเคมี (Chemical Adsorption) เป็นผลมาจากแรงกระทำอย่างแข็งแรงกว่าการดูดติดผิวทางกายภาพ ซึ่งสามารถเปรียบได้กับแรงกระทำที่ทำให้เกิดสารประกอบทางเคมี ปกติโมเลกุลที่ถูกดูดติดจะก่อชั้นบนผิวซึ่งหนาเพียงหนึ่งโมเลกุล และโมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระบนพื้นผิวได้ เมื่อพื้นผิวถูกปกคลุมด้วยชั้นโมเลกุลหนึ่งชั้นกำลังของสารดูดติดผิวก็จะหมดลง การดูดติดผิวทางเคมีสามารถฟื้นอำนาจกลับได้น้อย โดยทั่วไปจะต้องให้ความร้อนแก่สารดูดติดผิวให้มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเพื่อที่จะใช้กำจัดโมเลกุลของสารปนเปื้อน

การดูดติดผิวแบบมีการแลกเปลี่ยน (Exchange Adsorption) มักจะใช้อธิบายรูปแบบลักษณะของแรงกระทำทางไฟฟ้าระหว่างสารปนเปื้อนกับพื้นผิว การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion Exchange) ก็รวมอยู่ในกระบวนการนี้ด้วย ในที่นี้ไอออนของสสารจะสะสมบนพื้นผิวโดยเป็นผลมาจากไฟฟ้าสถิตย์ โดยจะจับอยู่ในตำแหน่งของพื้นผิวที่มีประจุตรงกันข้าม โดยปกติไอออนที่มีประจุมากกว่า เช่นมีประจุสาม จะถูกดูดอย่างแข็งแรงกว่าโมเลกุลที่มีประจุน้อยกว่า เช่นไอออนที่มีประจุหนึ่ง หรือโมเลกุลที่มีขนาดยิ่งเล็ก ก็ยิ่งมีความสามารถในการดูดติดผิวที่แข็งแรงมากขึ้น อย่างไรก็ตามถึงแม้จะทราบว่าการดูดติดผิวมีรูปแบบที่สำคัญอยู่สามรูปแบบ แต่ก็เป็นการ

ยากที่จะชี้เฉพาะเจาะจงลงไปว่า การดูดติดผิวของสสารเป็นรูปแบบใดรูปแบบหนึ่งในสามรูปแบบนี้

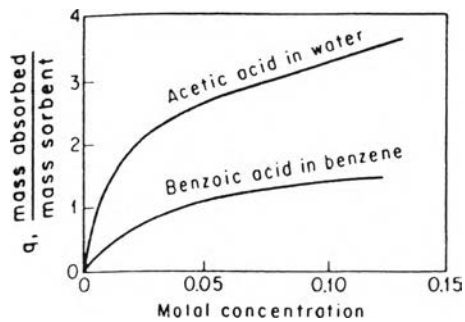
การดูดติดผิวเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวซึ่งอัตราเร็วและปริมาณของการดูดติดผิวเป็นฟังก์ชันของพื้นที่ผิวของของแข็งที่ใช้เป็นสารดูดติดผิว มีการใช้แอ็คติเว้ตเต็ดคาร์บอนอย่างกว้างขวางเพื่อวัตถุประสงค์ในการดูดติดผิวอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มีปริมาณมากเมื่อเทียบกับมวลของมัน โดยทั่วไปแอ็คติเว้ตเต็ดคาร์บอนสังเคราะห์มาจากผลิตภัณฑ์จากไม้ กระดูกสัตว์ หรือถ่านหิน โดยการให้ความร้อนไล่ความชื้นออกจากวัตถุดิบเสียก่อน จากนั้นจึงเผาวัตถุดิบที่แห้งให้เป็นถ่านที่อุณหภูมิประมาณ 400-600 องศาเซลเซียส จากนั้นเผาต่อไปที่อุณหภูมิประมาณ 750-950 องศาเซลเซียสภายใต้ความชื้นที่เหมาะสมเพื่อไล่ทาร์ (Tar) ออกให้หมด สารภายในของเซลล์ไม้จะถูกไล่ออกไปจากกระบวนการนี้เหลือไว้แต่โครงสร้างที่เป็นรูพรุนเล็กๆ และกระจายอย่างสม่ำเสมอ พื้นที่ผิวของแอ็คติเว้ตเต็ดคาร์บอนอยู่ในช่วง 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนอยู่ในระหว่าง 20-20,000 A° ที่อุณหภูมิและความดันหนึ่งแอ็คติเว้ตเต็ดคาร์บอนจะสามารถดูดก๊าซได้ในปริมาณที่แน่นอน เมื่อความดันเพิ่มขึ้นความสามารถในการดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้น หากความดันลดลงความสามารถในการดูดติดผิวก็จะน้อยลง ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การดูดติดผิวของก๊าซบนถ่าน (Charcoal) ที่อุณหภูมิคงที่

(Sawyer Mccarty and Parkin, 1994)

การดูดติดผิวของโมเลกุลจากสารละลายเป็นไปเช่นเดียวกับก๊าซ รูปที่ 2.3 แสดงข้อมูลการดูดติดผิวของกรดอะซิติกและเบนโซอิก เส้นกราฟเป็นไปในลักษณะเดียวกับในรูปที่ 2.2 จากข้อมูลนี้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณของโมเลกุลต่อสารดูดติดผิวขึ้นอยู่กับธรรมชาติของวัสดุและความเข้มข้นของสาร



รูปที่ 2.3 การดูดติดผิวของสารละลายบนถ่าน (Charcoal)
ที่อุณหภูมิและความดันคงที่
(Sawyer Mccarty and Parkin, 1994)

Freundlich ศึกษาปรากฏการณ์การดูดติดผิวและได้แสดงว่าการดูดติดผิวจากสารละลายสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ

$$q = KC^{1/n} \quad (1)$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของโมเลกุลสารปนเปื้อนภายหลังการดูดติดผิว

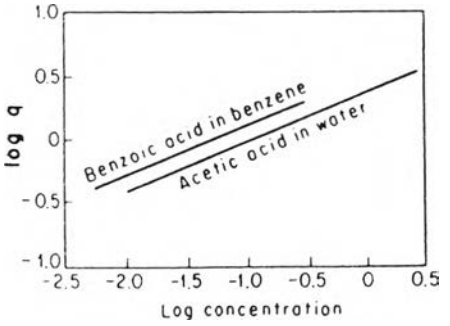
q = มวลของสารปนเปื้อนที่ถูกดูดติดผิวต่อหน่วยน้ำหนักของสารที่ใช้ดูดติดผิว

K และ n = ค่าคงที่ของสารแต่ละชนิดและอุณหภูมิ

หรือสามารถเขียนได้เป็น

$$\log q = \log K + (1/n) \log C \quad (2)$$

เมื่อเขียนกราฟตามสมการ (2) ได้ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นวิธีที่สะดวกและนิยมใช้ในการหาการกำจัดโมเลกุลในสารละลาย รวมทั้งค่าคงที่ K และ n



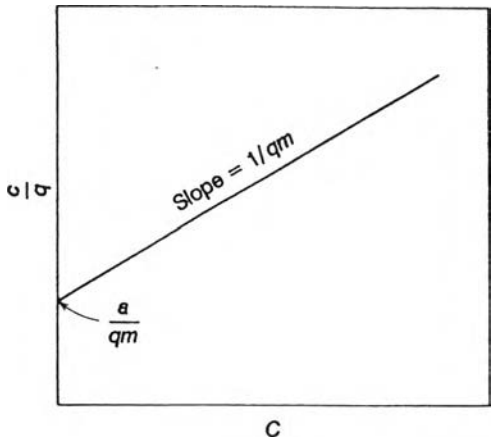
รูปที่ 2.4 การเขียนกราฟแบบลอกการิทึ่มของการดูดติดผิว
ของสารละลาย บนถ่าน (Charcoal)
ที่อุณหภูมิและความดันคงที่
(Sawyer Mccarty and Parkin, 1994)

สมการอื่นๆ ซึ่งมักใช้ในการอธิบายการดูดติดผิวและหามาจากการพิจารณาตามหลักการพื้นฐาน ได้แก่สมการ Langmuir isotherm และ BET isotherm โดย Langmuir isotherm ใช้อธิบายการดูดติดผิวที่เป็นชั้นเดี่ยว (Single-Layer Adsorption) ดังนี้

$$\frac{C}{q} = \frac{a}{q_m} + \frac{C}{q_m} \qquad (3)$$

เมื่อ C มีค่ามากเมื่อเทียบกับค่าคงที่ a ค่า qm จะแสดงค่าการดูดติดผิวสูงสุด (กรัมของสารปนเปื้อนต่อกรัมของสารดูดติดผิว)

เมื่อ q มีค่าใกล้เคียงกับ q_m โมเลกุลจะถูกดูดติดผิวคลอบคลุมพื้นผิวค่อนข้างสมบูรณ์ ถ้าเขียนกราฟของ C/q และ C จะได้กราฟเป็นเส้นตรง และจะสามารถหาค่า a และ q_m ได้ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กราฟเส้นตรงที่แสดงรูปแบบของ Langmuir isotherm

(Sawyer Mccarty and Parkin, 1994)

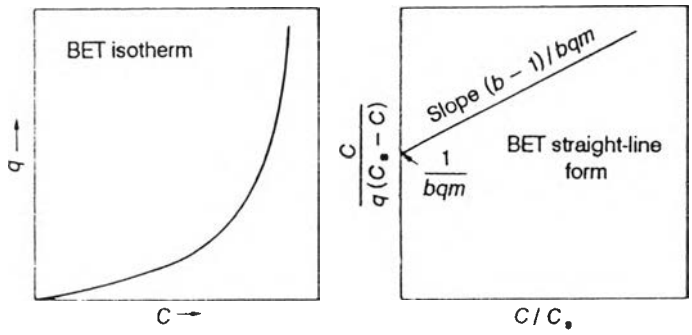
ส่วน BET isoterm เป็นสมการการดูดติดผิวที่มีการประยุกต์ใช้กันมากกว่าสมการ Langmuir isotherm และใช้กับการดูดติดผิวแบบหลายชั้น แบบจำลองนี้ตั้งสมมุติฐานโดยให้ชั้นของสารปนเปื้อนสะสมที่พื้นผิวของสารดูดติดผิว และใช้สมการ Langmuir isotherm กับแต่ละชั้น จัดรูปใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC}{(C_s-C)[1+(b-1)C/C_s]} \qquad (4)$$

ค่า C_s แสดงค่าความเข้มข้นอิ่มตัวของสารปนเปื้อนในสารละลาย เมื่อ C มีค่ามากกว่า C_s มากสารปนเปื้อนจะตกผลึกหรือข้นขึ้นเป็นของแข็งหรือของเหลวและมีความเข้มข้นมากบนพื้นผิว และสามารถเขียนสมการ BET ได้เป็น

$$\frac{C}{q\,(C_s-C)} = \frac{1}{bq_m} + \frac{(b-1)}{bq_m}\,(C/C_s) \qquad (5)$$

ค่า C_s และ b สามารถหาได้จากค่าความชันและจุดตัดของเส้นตรง จากกราฟซึ่งเขียนโดยใช้พจน์ซ้ายมือของสมการ (5) และ C/C_s กราฟของ BET isoterm และกราฟเส้นตรงแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กราฟที่แสดงรูปแบบของ BET isotherm
(Sawyer Mccarty and Parkin, 1994)

adsorption isoterm เป็นสมการสมดุลและใช้กับสภาวะที่เป็นผลหลังจากโมเลกุลของสารปนเปื้อนมีการสัมผัสกับสารดูดติดผิวในเวลาที่เพียงพอให้เกิดสมดุลแล้ว อัตราซึ่งสารถูกดูดติดที่ผิวของแข็งเป็นสิ่งที่สำคัญในการพิจารณาในกระบวนการทดสอบการกำจัดสารปนเปื้อนจากก๊าซหรือของเหลว ขั้นตอนที่เกิดขึ้นในระหว่างการดูดติดผิวสามารถแยกได้เป็นสามลำดับ ได้แก่ ขั้นตอนที่โมเลกุลของสารปนเปื้อนเคลื่อนที่จากของเหลวหรือก๊าซผ่านชั้น boundary layer ในของเหลวไปยังชั้นนอกของสารดูดติดผิว จากนั้นโมเลกุลจะแทรกตัวเข้าไปยังช่องว่างของสารดูดติดผิวด้วยการ diffusion ลำดับสุดท้ายโมเลกุลจะเกาะติดอยู่ที่พื้นผิวของสารดูดติดผิว

ถ้าน้ำหรือสารละลายอยู่ในสภาวะนิ่งแล้วการที่โมเลกุลจะแทรกตัวผ่านชั้น boundary layer ได้จะช้ามาก หากมีความปั่นป่วนความหนาของชั้น boundary layer จะลดลง และอัตราการดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความปั่นป่วนอัตราการดูดติดผิวจะคงอยู่ที่ค่าหนึ่งซึ่งเมื่อเพิ่มความปั่นป่วนอีกก็ไม่สามารถเพิ่มอัตราการดูดติดผิวได้ ดังนั้นการเพิ่มความปั่นป่วนของของเหลวที่มีสารดูดติดผิวอยู่จะสามารถเพิ่มอัตราการดูดติดผิวได้หรือไม่จะขึ้นอยู่กับลักษณะสมบัติของสารปนเปื้อนและอัตราการแทรกตัวสัมพัทธ์ (relative rates of diffusion) ผ่านชั้น boundary layer ผ่านเข้าไปในช่องว่าง

สำหรับการดูดติดผิวของสารปนเปื้อนในน้ำด้วยแอ็คติเว้ตเต็ดคาร์บอนนั้น อัตราและปริมาณของการดูดติดผิวขึ้นอยู่กับลักษณะสมบัติของโมเลกุลสารปนเปื้อนและคาร์บอน การดูดติดผิวนี้ยังเป็นผลมาจากความสามารถในการละลายน้ำได้ของสารปนเปื้อน โดยสารที่ไม่ละลาย

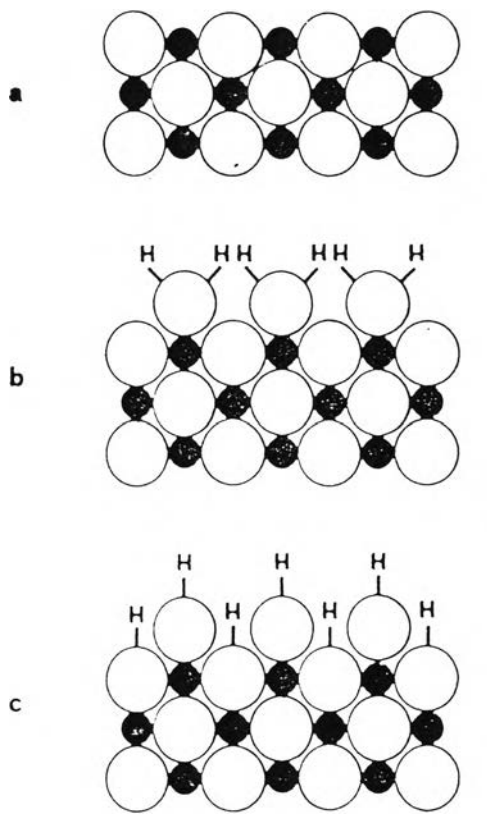
น้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมักสามารถเกาะติดผิวได้ดีเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำน้อยกว่าสารที่ละลายน้ำได้ดี นอกจากนี้ขนาดของโมเลกุลและอัตราการกระจายตัว diffusion ผ่านชั้น boundary layer ก็เป็นปัจจัยที่ต้องพิจารณา สำหรับการดูดติดผิวแบบและเปลี่ยน (Exchange Adsorption) พบว่าอิออนถูกดูดติดผิวได้น้อยกว่าโมเลกุลที่เป็นกลาง สารอินทรีย์หลายชนิดจะมีประจุลบที่พีเอชสูง มีประจุบวกที่พีเอชต่ำ และเป็นกลางที่พีเอชช่วงกลางๆ โดยทั่วไปการดูดติดผิวจะเพิ่มขึ้นที่ช่วงพีเอชที่มีประจุเป็นกลาง พีเอชยังมีผลต่อสารดูดติดผิวโดยมีผลกระทบต่อประจุบนพื้นผิวรวมทั้งไปเปลี่ยนความสามารถในการดูดติดผิวสารปนเปื้อน ในตัวอย่างน้ำหรือน้ำเสียจะมีสมบัติการดูดติดผิวต่างกันเนื่องจากมีสารหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ ซึ่งจะไปแย่งกันติดที่ผิวของสารดูดติดผิว ด้วยเหตุนี้สารที่ใช้ดูดติดผิวจะกำจัดโมเลกุลได้น้อยกว่ากรณีที่มีสารเพียงชนิดเดียวในสารละลาย

การใช้กระบวนการดูดติดผิวในงานวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมที่สำคัญมากที่สุดประการหนึ่งก็เพื่อที่จะกำจัดสารอินทรีย์จากน้ำหรือน้ำเสีย เช่น การกำจัดกลิ่นและสีที่เกิดจากสารอินทรีย์โลหะหนักต่างๆ รวมทั้งสารอินทรีย์ปนเปื้อนบางชนิด เช่น ไตรฮาโลมีเทน ยาฆ่าแมลง และสารประกอบอินทรีย์คลอรีนจากน้ำดื่ม การกำจัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนที่เหลือในน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำทิ้งชุมชน น้ำทิ้งขยะ น้ำเสียอุตสาหกรรม และของเสียอันตราย โดยการเติมแอ็คติเว้ตเต็ดคาร์บอนชนิดเกร็ดหรือชนิดผงลงไปผสมกับน้ำเสียและแยกออกโดยการตกตะกอนหรือการกรอง หากต้องการกำจัดสารอินทรีย์ในปริมาณมาก และต้องการใช้คาร์บอนให้มีประสิทธิภาพสูงสุดเพื่อให้ได้น้ำที่มีคุณภาพสูงก็สามารถทำได้โดยให้น้ำไหลผ่านชั้นกรองคาร์บอนที่มีความสูงมาก

2.3 ทฤษฎีออกไซด์ของโลหะไฮดรัส

2.3.1 บทนำ

ออกไซด์ของธาตุหลายชนิด เช่น ซิลิคอน อะลูมิเนียม และ เหล็ก เป็นสิ่งที่มีอยู่มากมาย และพบได้ทั่วไปตามเปลือกโลก ออกไซด์ของธาตุเหล่านี้ถ้าถูกล้อมรอบด้วยน้ำ โดยทั่วไปจะเกิดหมู่ไฮดรอกซิวปกคลุมพื้นผิว (ดังรูป 2.7)



รูปที่ 2.7 รูปตัดพื้นผิวออกไซด์โลหะ : อิออนโลหะ ● ; อิออนออกไซด์ ○

(Anderson and Rubin ,1981)

a. อิออนที่ผิวอยู่ในลักษณะที่ไม่สมดุล

b. ในสภาวะที่มีน้ำอิออนที่ผิวจะจับคู่กับโมเลกุลของน้ำ

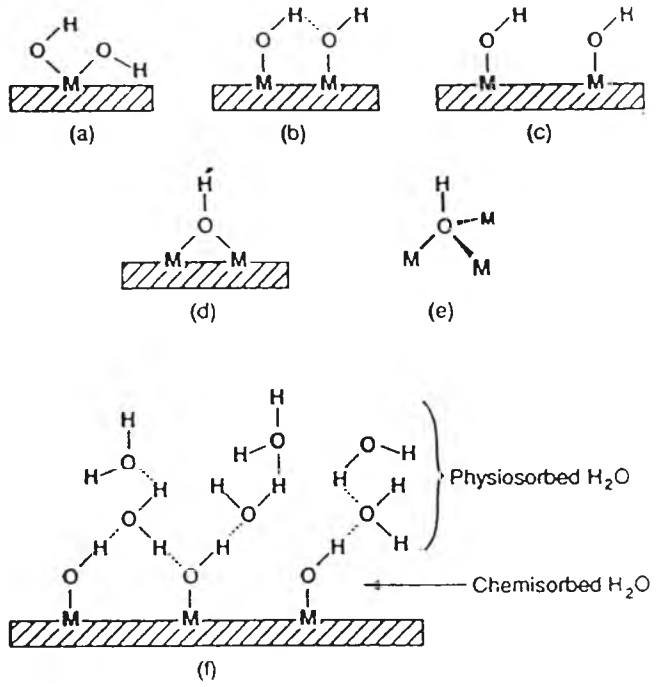
c. การดูดติดผิวทางเคมีก่อให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิวปกคลุมพื้นผิว

2.3.2 รูปแบบของหมู่ไฮดรอกซิวที่ผิวสัมผัสของออกไซด์และน้ำ

จากการเกิดความไม่สมดุลของแรงทางเคมีที่ผิวสัมผัส จึงทำให้เกิดการดูดติดผิวทางเคมี (chemisorbing) กับโมเลกุลของน้ำและเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิว นอกจากนี้ยังเกิด Hydrogen bond ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิวกับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็นชั้นของการดูดติดผิวทางกายภาพ (Physically absorbed water) รูปแบบที่หลากหลายของหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิวแสดงในรูปที่ 2.8 ความแตกต่างของรูปแบบที่หลากหลายของหมู่ไฮดรอกซิวเป็นผลทำให้เกิดปฏิกริยาเคมีที่แตกต่างกันด้วย (James and Parks ,1982 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) จากการตรวจสอบ Geothite (α-FeOOH) พบว่ามีรูปแบบที่แตกต่างกันอยู่ 4 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งประกอบด้วยแบบ A ,B , C และแบบที่ 4 ซึ่งเรียกว่า Lewis-acid site (Sposito ,1984 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) กล่าวว่ามีเฉพาะแบบ A เท่านั้นที่จะเกิดคอมเพล็กซ์กับ H^+ ขณะที่ทั้งแบบ A และแบบ Lewis-acid site สามารถปล่อย H^+ ส่วนแบบ B และ C ถูกมองว่าเฉื่อยต่อการทำปฏิกริยา ดังนั้นแบบ A จึงเป็นได้ทั้งตัวรับโปรตอนและ ตัวให้โปรตอน (หรือที่เรียกว่า amphhoteric) ส่วนโมเลกุลของน้ำที่ทำปฏิกริยากับแบบ Lewis-acid site จะเป็นได้เพียงตัวให้โปรตอน

2.3.3 ความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิวออกไซด์

การหาความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ประมาณจากน้ำหนักที่หายไปเมื่อให้ความร้อน จากวิธี BET treatment ของการดูดจับไอน้ำ จากวิธี D_2O exchange และจากการทำปฏิกริยากับรีเอเจนต์ต่างๆ เช่น $HClO_4$, H_3PO_4, NaOH และ CH_3MgI ค่าความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิวแสดงตามตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวออกไซด์ส่วนใหญ่จะมีหมู่ไฮดรอกซิวอยู่ระหว่าง 4-10 ต่อ 100 $(A^o)^2$ จำนวนที่แน่นอนขึ้นอยู่กับลักษณะของสร้างผลึกและธรรมชาติของรอยแยกบนพื้นผิว นอกจากนี้จำนวนหมู่ไฮดรอกซิวของออกไซด์ชนิดต่างๆยังมีความแตกต่างกันตามอัตราการเกิด hydroxy (hydroxylation) และ อัตราการลด hydroxy (dehydroxylation) อีกด้วย เป็นที่ทราบกันว่า hydroxylation ของ SiO_2 เป็นกระบวนการที่ช้า ในขณะที่หมู่ไฮดรอกซิวของ α-Fe_2O_3, R-Al_2O_3 และ ThO_2 เกิดได้อย่างรวดเร็ว (Anderson and Rubin ,1981)



รูปที่ 2.8 รูปแบบที่แตกต่างกันของหมู่ ไฮดรอกซิวที่ผิวไฮดรัสออกไซด์ (Jame and Douglas , 1990)

a. Geminal hydroxyl group

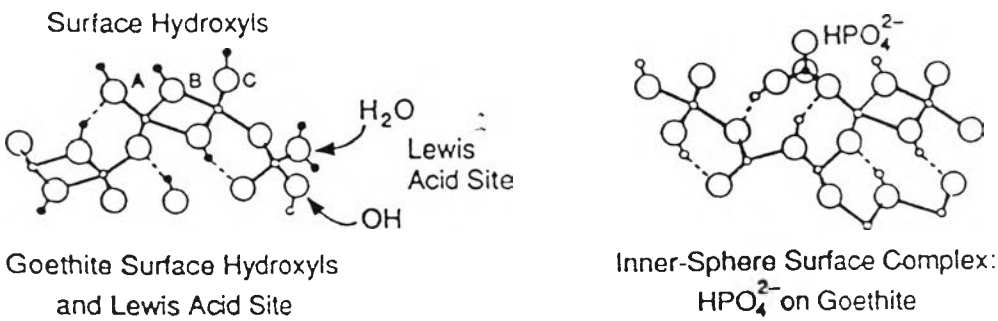
b. Vicinal group , H-borned

c. Doubly coordinate hydroxyl

d. Triply coordinate hydroxyl

e. Isolated hydroxyl

f. ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิวซึ่งประกอบด้วย chemisorbed H_2O และ physiosorbed H_2O



Goethite Surface Hydroxyls and Lewis Acid Site

Inner-Sphere Surface Complex: HPO_4^{2-} on Goethite

(a) (b)

รูปที่ 2.9 a. แบบของหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิว Geothite(α-FeOOH) ประกอบด้วยแบบA ,B , C และ แบบ Lewis-acid site (ในที่นี้ไม่ได้แสดง Fe-O bond บางชุดของแบบA และB)

b. การดูดติดผิวของฟอสเฟตกับแบบA ที่พื้นผิว Geothite (Sposito , 1984 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990)

ตารางที่ 2.1 ความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิวออกไซด์

(ที่มา Anderson and Rubin ,1981)

ออกไซด์	จำนวน OH/100 A^{O2}	วิธีวัด
SiO_2 amorphous	4.8	D_2O
	5.1	NaOH
TiO_2 anatase	4.5	NaOH
	4.9	D_2O
	2.8	H_3PO_4
CeO_2	4.3	CH_2N_2
SnO_2	2.0	CH_2N_2
η- Al_2O_3	4.8	CH_3MgI
γ- Al_2O_3	10.0	Weight loss
α- Fe_2O_3	5.5	BET
	9.1	CH_2N_2
ZnO	6.8-7.5	BET

2.3.4 คุณสมบัติของไฮดรัสเฟริกออกไซด์

2.3.4.1 โครงสร้างและส่วนประกอบ

ไฮดรัสเฟริกออกไซด์ หรือที่เรียกว่าAmorphous Ferric Hydroxide และ Amorphous Iron Oxyhydroxide ภายใต้การไฮโดรไลซีสสารละลาย Fe(II) ที่อุณหภูมิ 20-30 C^{O} จะเกิดการตกตะกอนเป็นของแข็งอย่างรวดเร็ว ไฮดรัสเฟริกออกไซด์ที่ตกตะกอนใหม่ๆมีรูปร่างค่อนข้างกลม และเล็ก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วง 1 ถึง 10 นาโนเมตร และเมื่อเวลาผ่านไปจะเกิดการรวมตะกอนให้มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่เนื่องด้วยตะกอนที่เกิดมีรูพรุนสูงมาก จึงมีน้ำรวมอยู่ในโครงสร้างจำนวนมาก จึงมีลักษณะเหมือนเจลมากกว่าของแข็ง (Dzombak and Morel, 1990)

ของแข็งไฮดรัสเฟริกออกไซด์มีรูปร่างไม่แน่นอน โดยทั่วไปจะเขียนสูตรทางเคมีเป็น $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (Brown et al., 1978 อ้างถึงใน Dzombak and Morel, 1990) กล่าวว่าส่วนประกอบของแข็งไฮดรัสเฟริกออกไซด์จะแปรค่าอยู่ระหว่าง $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ ถึง $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ จากการวัดค่าความหนาแน่นของไฮดรัสเฟริกออกไซด์จะมีค่าอยู่ระหว่าง 2.2 ถึง 4.0 g/cm^3 และมีค่าเฉลี่ยประมาณ 3.5 g/cm^3 (Schwertmann andTaylor, 1978 อ้างถึงใน Dzombak and Morel, 1990)

ในกระบวนการ aging สารละลาย Fe(II) ที่อุณหภูมิ 20-30 C° ไฮดรัสเฟริกออกไซด์จะเปลี่ยนรูปเป็นผลึกของเหล็กออกไซด์ โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของ Geothite(α-FeOOH) อัตราการเกิดผลึกเหล็กออกไซด์จะเกิดเร็วขึ้นในสารละลายที่มี Fe(III) สูง และpHสูง (Avotins, 1975 อ้างถึงใน Dzombak and Morel, 1990)

2.3.4.2 พื้นที่ผิวของไฮดรัสเฟริกออกไซด์

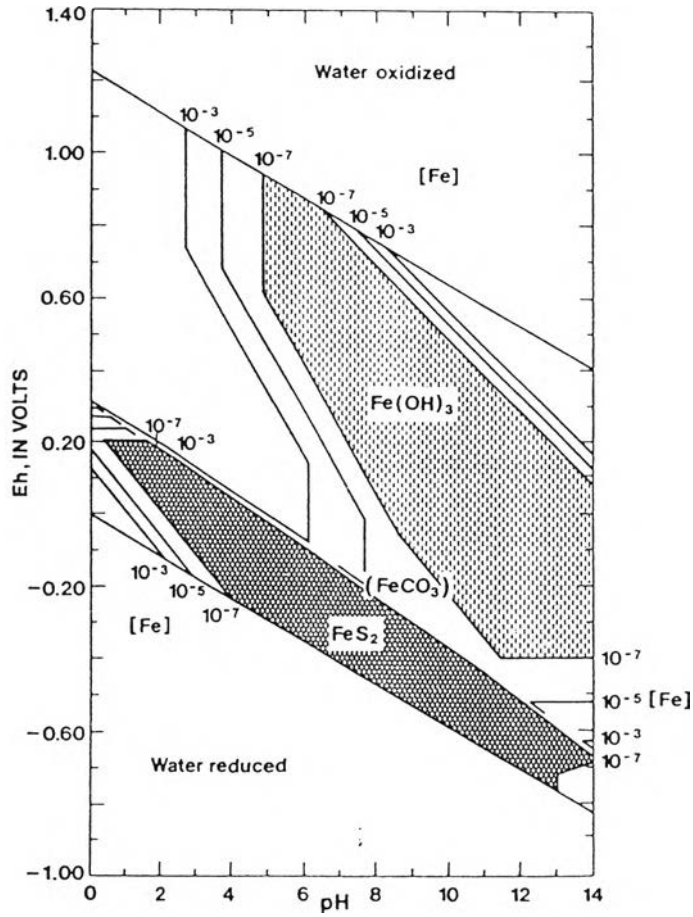
การวัดขนาดของพื้นที่ผิวของไฮดรัสเฟริกออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธีดังแสดงในตาราง 2.2 วิธีการวิเคราะห์ของ BET โดยใช้การดูดติดผิวโดยก๊าซไนโตรเจนเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด แต่เนื่องจากวิธีนี้ไม่ค่อยเหมาะสมที่จะใช้กับวัสดุที่มีรูพรุนดังเช่นไฮดรัสเฟริกออกไซด์ ทำให้ผลที่ได้มีค่าค่อนข้างต่ำ(Dzombak and Morel, 1990) การวัดโดยวิธี Negative adsorption บนโลหะที่มีรูพรุนก็ให้ผลที่มีค่าต่ำ ซึ่งอาจเกิดจากการถูกจำกัดการเคลื่อนที่ของco-ions (Van Den Hul and Lyklema, 1968 อ้างถึงใน Dzombak and Morel, 1990) นอกจากนี้การวัดขนาดของพื้นที่ผิวโดยวิธีอื่นๆก็ให้ค่าที่ต่ำกว่าที่แท้จริง ขนาดพื้นที่ผิวในทางทฤษฎีที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 840 m^2/g ของไฮดรัสเฟริกออกไซด์ อย่างไรก็ตามค่าที่แนะนำให้นำไปใช้งานคือ 600 m^2/g (Davis, 1977 อ้างถึงใน Dzombak and Morel, 1990)

ตารางที่ 2.2 ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของไฮดรัสเฟริกออกไซด์
(ที่มา Dzombak and Morel, 1990)

ขนาดพื้นที่ผิว (m^2/g)	วิธีการวัด	ที่มา
159	BET, $N_{2(g)}$	Avotins (1975)
700	Negative adsorption of Mg^{2+}at	Avotins (1975)
159	pH 5	Crosby et al. (1983)
234	BET, $N_{2(g)}$	Crosby et al. (1983)
300±50	BET, $N_{2(g)}$	Davies-Colley (1981)
182	BET, H_2O	Davis (1977)
270-335	BET, $N_{2(g)}$	Davis (1977)
320	Negative adsorption of Na^+	Gast et al. (1974)
250	BET, $N_{2(g)}$	Pyman and Posner (1978)
250	BET, $N_{2(g)}$	Pyman and Posner (1978)
	H_2O adsorption at 19 % relative	
590	humidity	Pyman and Posner (1978)
280	Ethylene glycol adsorption	Ryden et al. (1977a)
303	BET, $N_{2(g)}$	Shuman (1977)
250	Glycol retention	Tipping (1981)
265	Electron microscopy	Van der Geissen (1966)
257	BET, $N_{2(g)}$	Yates (1975)
215	BET, $N_{2(g)}$	Yates (1975)
306	BET, $N_{2(g)}$	His and Langmuir (1985)
	BET, $N_{2(g)}$	

2.3.5 ความสามารถในการละลายของเหล็ก

โดยทั่วไปเหล็กที่อยู่ในสถานะของแข็งจะแบ่งออกเป็น 3 เฟส ซึ่งจะอยู่ในรูปของ FeS , FeS_2 และ $FeOH_3$ ตามลำดับ โดยปกติในแหล่งน้ำธรรมชาติจะประกอบด้วย ซัลเฟต ประมาณ 96 มิลลิกรัมต่อลิตร ไบคาร์บอเนตประมาณ 61 มิลลิกรัมต่อลิตร และเหล็กละลายน้ำประมาณ 5.6 ไมโครกรัมต่อลิตร (Forstner and Wittman , 1981) ส่วนกรณีที่มีค่าความเข้มข้นของไบคาร์บอเนตสูงกว่าค่าที่กล่าวอาจทำให้เกิดเหล็กในสถานะของเหล็กอยู่ในเฟสที่ 4 คือ $FeCO_3$ ในรูปที่ 2.10 แสดงทั้งค่าการละลายของเหล็กเป็นโมลต่อลิตรกับขอบเขตความคงตัวของเหล็กในสถานะของแข็ง(พื้นที่แลเงา) และจะแสดงสถานะของแข็งภายในขอบเขตของเส้นแสดงการละลายที่ 10^{-7} โมลต่อลิตร สำหรับ $FeOH_3$ นั้น จะอยู่ภายใต้สภาวะออกซิไดส์ซิง (เหล็กประจุ+3) และ FeS_2จะอยู่ภายใต้สภาวะรีดิวซ์ซิง (เหล็กประจุ+2) จากรูปแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการละลายของเหล็กนั้นมีค่าต่ำมากระหว่างค่า Eh-pH ที่ต่างกัน 2 ค่า ค่าแรกจะอยู่ภายใต้สภาวะรีดิวซ์ซิง อย่างแรงครอบคลุมช่วง pH กว้างมาก และแสดงความคงตัวในรูปของ pyrite (FeS_2) ค่าที่สองเป็นสภาวะออกซิไดซ์ปานกลางที่ pH มากกว่า 5 และแสดงความคงตัวในรูปของ $Fe(OH)_{3(S)}$ ระยะระหว่างขอบเขตทั้งสองนี้เหล็กสามารถละลายได้ที่ pH ต่ำๆ นอกจากนี้จากรูปยังแสดงให้เห็นอีกว่า ถ้าหากค่า Eh หรือ pH เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยก็จะมีผลต่อความสามารถในการละลายของเหล็กมาก ในกรณีนี้ถ้า $[\ (Fe^{+3})(OH^{-}_{3})\ ]_{soln}$ (ionic product) มีค่ามากกว่าค่าการละลายของผลิตภัณฑ์ (solubility product) ที่เกิดขึ้นมาแล้ว เหล็กก็จะตกผลึกเป็น $Fe(OH)_3$



รูปที่ 2.10 pH and Eh fields of stability of iron

(Forstner and Wittman ,1981)

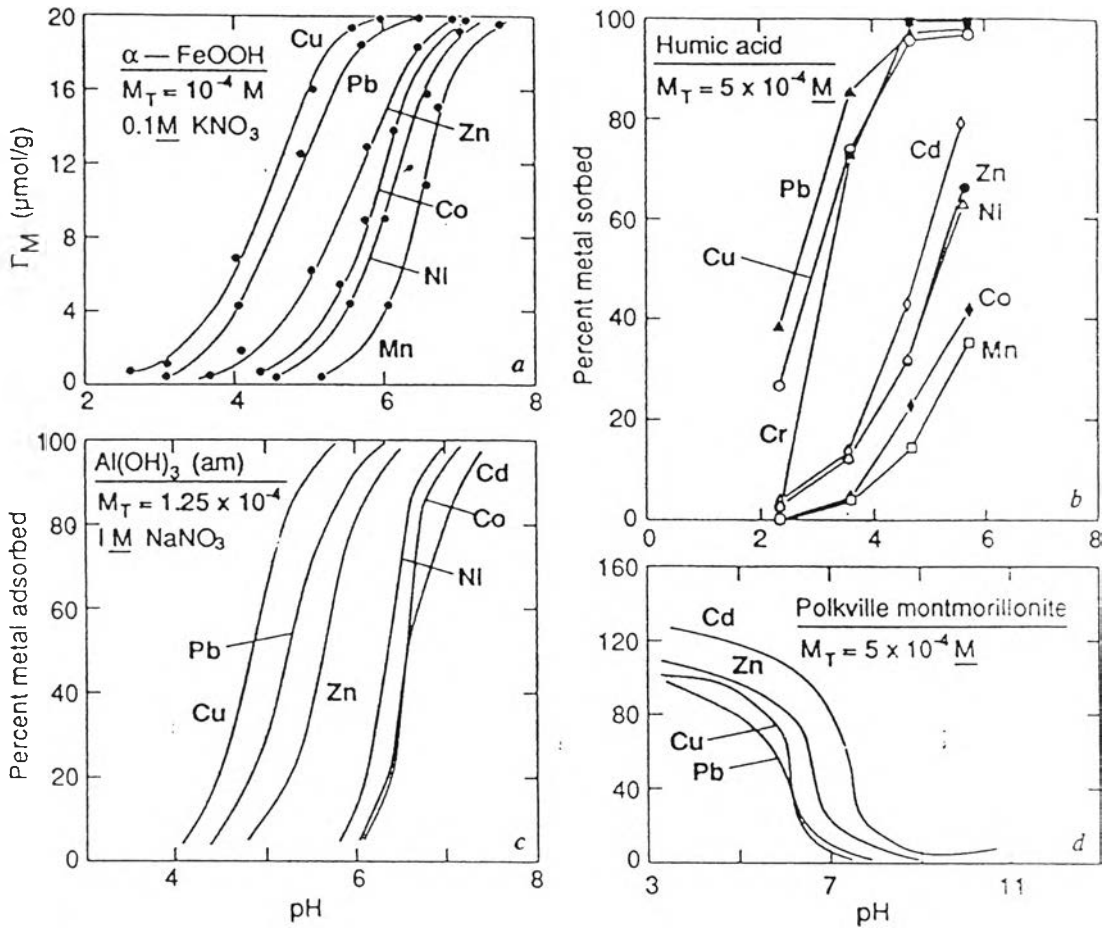
2.3.6 การดูดติดผิวของอิออนที่ผิวสัมผัสของโลหะไฮดรัสออกไซด์ ในน้ำ

ออกไซด์ของธาตุหลายชนิด เช่น ซิลิคอน อะลูมิเนียม และ เหล็ก มีคุณลักษณะที่สำคัญในการดูดติดผิวอิออนต่างๆที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งสามารถพบได้ทั่วไปในดิน ในน้ำ ในชั้นตะกอน และรูปแบบอื่นในทางธรณีวิทยา

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3.6.1 การดูดติดผิวของประจุบวก

อิออนโลหะประจุบวกนอกจากจะรวมตัวกับหมู่ไฮดรอกซิวที่อยู่ในน้ำแล้ว ยังสามารถจับยึดอย่างแข็งแรงกับพื้นผิวไฮดรัสออกไซด์ได้ด้วย (Dzombak and Morel , 1981 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) รูปที่ 2.11 ชี้ให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของพีเอชกับการดูดติดผิวประจุบวกบนวัสดุหลายชนิด สำหรับโลหะทรานสิชั่นส่วนใหญ่จะถูกดูดติดผิวเพิ่มจากศูนย์ไปถึงเกือบ 100% ในช่วงพีเอชแคบๆ (Benjamin and Leckie ,1981a อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) เป็นที่ทราบกันว่า การดูดติดผิวของประจุบวกบนพื้นผิวไฮดรัสออกไซด์โดยทั่วไปจะคู่กับการปล่อย H^+ (หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า การดูดติดผิวของ OH^-) (Jame and Healy ,1972a อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) แต่ net stoichiometry ของกระบวนการดูดติดผิวยังเป็นที่เข้าใจกันน้อย (Heyes and Leckies ,1986 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) ประจุบวกและประจุลบที่ถูกดูดติดผิวบนผิวออกไซด์จะมีผลตอบสนองทั้งแรงของปฏิกริยาเคมี และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Jame and Healy ,1972b อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) อย่างไรก็ตาม โลหะทรานสิชั่นประจุบวกสามารถดูดติดผิวอย่างแข็งแรงโดยต่อต้านแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตย์ได้ (Davis and Leckie ,1978a อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าโคออร์ดิเนตเคมีของอิออนโลหะที่ทำปฏิกริยากับหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิวมีความสำคัญอย่างมาก (Stumm et al.,1976 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) อิออนโลหะเหล่านี้เป็นกรดอ่อน (Pearson ,1968 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) และมีแนวโน้มที่จะทำปฏิกริยากับหมู่ไฮดรอกซิวที่พื้นผิว (Hayes ,1987 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) การดูดติดผิวของประจุบวกโดยเหล็กไฮดรัสออกไซด์ (รูปที่ 2.12 a) พบว่าเกือบจะไม่มีผลกับ ionic strength เลย (Heyes and Leckies ,1986 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) ถึงแม้ว่าการดูดติดผิวของประจุบวกบนไฮดรัสออกไซด์อื่น เช่น quartz , titania และ clay minerals บางอย่างอาจจะมีผลกับ ionic strength บ้าง (Vuceta ,1976 ;Chang et al.,1987 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) ส่วนประจุบวกที่มีการดูดติดผิวที่ไม่แข็งแรง (กรดแก่) เช่น อิออนของธาตุหมู่ IIA (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) โดยทั่วไปจะไม่เกิดแรงยึดเหนี่ยวแบบโคเวเลนต์ และการดูดติดผิวของอิออนเหล่านี้ (รูปที่ 2.12 b) จะมีผลกับแรงไฟฟ้าสถิตย์และ ionic strength ด้วย (Kiniburgh et al., 1975 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดติดผิว (Johnson ,1990 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990) โดยทั่วไปพบว่าการดูดติดผิวของประจุบวกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



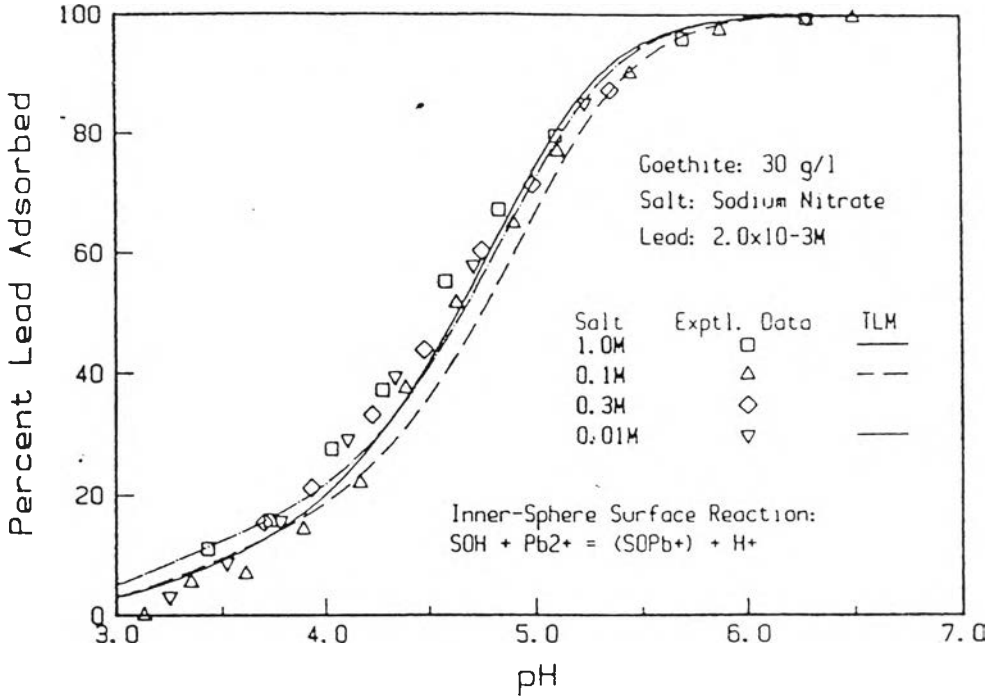
รูปที่ 2.11 ผลของพีเอชที่มีต่อการดูดติดผิวโลหะประจุบวกโดยวัสดุหลายชนิด

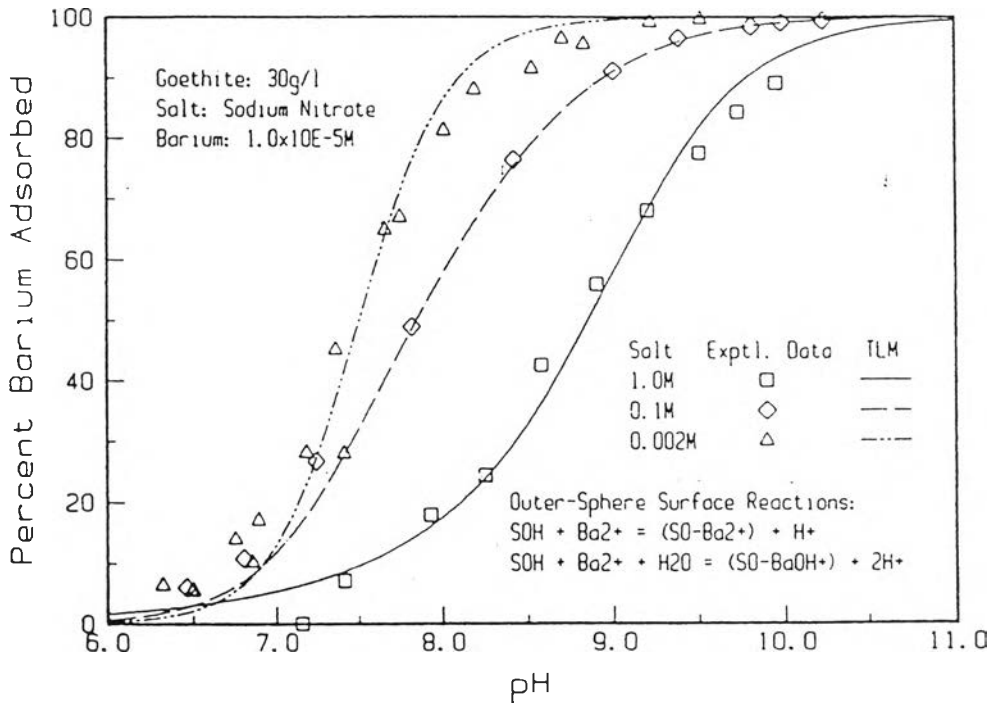
a. การดูดติดผิวบน goethite (McKenzie ,1980 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990)

b. การดูดติดผิวบน humic acid (Kerndorf and Schnitzer ,1980 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990)

c. การดูดติดผิวบน อะลูมินั่มไฮดรอกไซด์ (Kinniburgh ,1975 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990)

d. การดูดติดผิวบนmontmorillonite (Farrah and Pickering ,1977 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990)





รูปที่ 2.12 ผลของพีเอช และความเข้มข้นของ $NaNO_3$ (ionic strength) ที่มีต่อการดูดติดผิว Pb^{2+} และ Ba^{2+} โดย goethite

(Hayes ,1987 อ้างถึงใน Jame and Douglas , 1990)

a. การดูดติดผิวของ Pb^{2+} เป็นแบบ inner-sphere complex

b. การดูดติดผิวของ Ba^{2+} เป็นแบบ outer-sphere complex

2.3.7 Surface Complexation Model

Davis และ Kent (1990) ได้สรุปแนวคิดพื้นฐานสำหรับ Surface Complexation Models ทุกแบบดังนี้

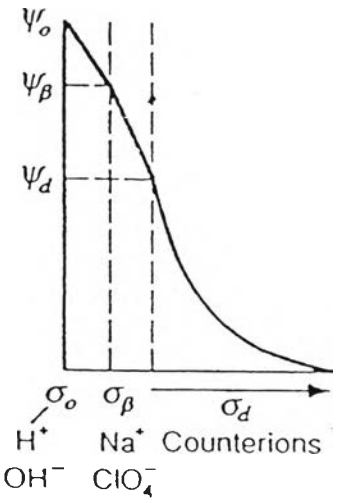
1. พื้นผิวจะต้องประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชั่นเฉพาะที่ทำปฏิกริยากับตัวถูกละลายเพื่อเกิดเป็น Surface Complexes ในรูปแบบที่คล้ายคลึงกับปฏิกริยาที่เกิดในสารละลายเนื้อเดียว

2. สมดุลของ Surface Complexation กับปฏิกริยาการแตกตัวเป็นอิออน สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของกฎทรงมวล พร้อมกับ correction factors ที่ปรับใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานไฟฟ้าสถิตย์โดยใช้ทฤษฎี Electric Double Layer

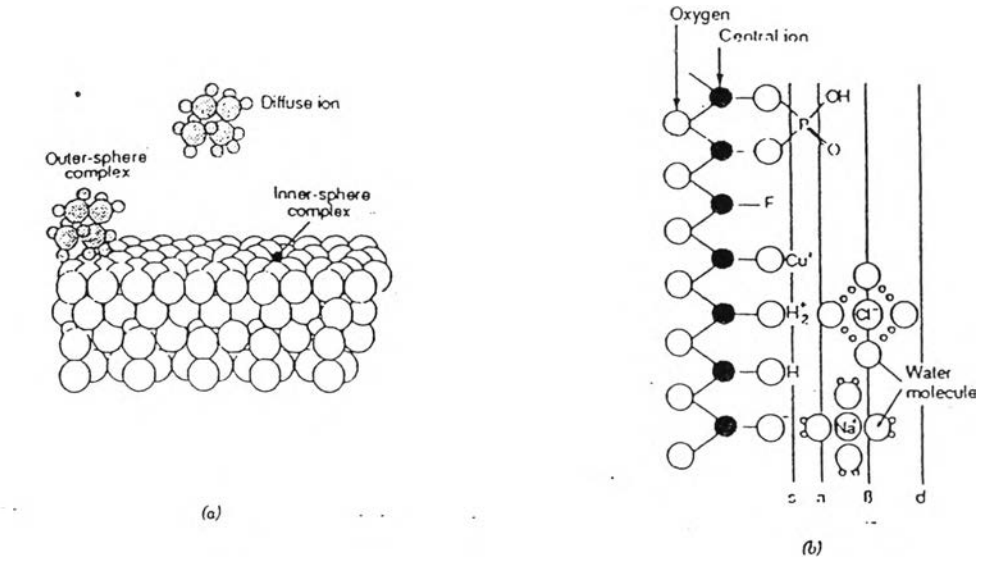
3. ประจุไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่พื้นผิวเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกริยา Surface Coordination ของพื้นผิวเอง

4. ค่าคงที่การดูดติดผิวเป็นค่าที่ได้มาจากการสังเกตุซึ่งสัมพันธ์กับค่าคงที่ทางเทอร์โมไดนามิกซ์โดยพิจารณาเทียบกับค่าสัมประสิทธ์ต่างๆของพื้นผิวแต่ละแบบ

การดูดติดผิวของอิออนโลหะกับเหล็กออกไซด์สามารถอธิบายได้โดยใช้ Triple-Layer Model โดยมีรายละเอียดดังนี้ ชั้นที่ 1. near-surface plane, เป็นพื้นผิวสำหรับการดูดติดผิวของ H^+ , OH^- และ strongly-adsorbed ions, ชั้นที่ 2. β-plane, เป็นชั้นที่อยู่ใกล้พื้นผิวสำหรับ weakly-adsorbed ions และชั้นที่ 3. diffuse layer plane, เป็นชั้นที่แสดงถึงระยะทางที่ใกล้ที่สุดของ dissociated charge ดังแสดงในรูปที่ 2.13 และ 2.14



รูปที่ 2.13 รูปจินตนาการที่ชี้ให้เห็นถึงการลดลงของศักย์ไฟฟ้าเมื่อเทียบกับระยะทางที่ห่างจากพื้นผิวใน triple layer model (Davis and Kent, 1990)



รูปที่ 2.14 (a) Surface complex ของอิออนบนพื้นผิวไฮดรัสออกไซด์
(b) แบบจำลองพื้นผิวไฮดรัสออกไซด์แสดงรูปแบบการเกิดปฏิกริยา
กับหมู่ไฮดรอกซิว ที่พื้นผิว inner-sphere complexes,
outer-sphere complex, และ the diffuse layer
(Stumm and Morgan, 1995)

สำหรับระบบที่ประกอบด้วยอิออนของโลหะมากกว่าหนึ่งชนิด การแข่งขันการดูดติดผิวระหว่างโลหะเป็นสิ่งที่ควรให้ความสำคัญ (Benjamin and Bloom, 1981 อ้างถึงใน Khaodhiar, 1997) ศึกษาผลของประจุลบที่มีต่อโลหะที่ดูดติดผิวอย่างแข็งแรงกับ amorphous iron oxyhydroxide พบว่าประจุลบไม่มีผลต่อขันการดูดติดผิวของโลหะดังกล่าว ชี้ให้เห็นว่าการแข่งขันของประจุบวกที่ดูดติดผิวอย่างแข็งแรงและประจุลบที่พื้นผิวมีน้อยมาก และให้เหตุผลว่าเป็นเพราะพื้นที่ที่เกิดการดูดติดผิวของประจุลบเป็นพื้นที่ที่แยกต่างหากออกมาจากพื้นที่การดูดติดผิวของประจุบวก

ในตารางที่ 2.3 ได้สรุปสมดุลการดูดติดผิวที่สำคัญสำหรับโลหะและลิแกนด์บนพื้นผิวออกไซด์ (Stumm and Morgan, 1995) สมดุลของกรด-เบสไม่เพียงแต่มีผลเป็นพิเศษต่อโลหะในสารละลาย ยังมีผลถึงประจุที่พื้นผิวออกไซด์ด้วย การมีอยู่ของลิแกนด์สามารถเพิ่มหรือลดความสามารถการดูดติดผิว โดยขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและลิแกนด์ ชนิดของสารที่ใช้ในการดูดติดผิว และพีเอช (Benjamin and Leckie, 1981 อ้างถึงใน Khaodhiar, 1997)

ตารางที่ 2.3 สมการสมดุลการดูดติดผิวของ Surface Complex

(Stumm and Morgan, 1995)

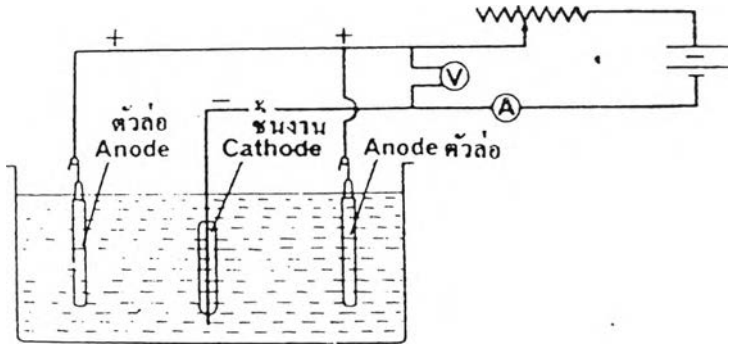
Acid-Base Equilibria for Surface		
$S\text{-}OH + H^+$	=	$S\text{-}OH_2^+$
$S\text{-}OH + OH^-$	=	$S\text{-}O^- + H_2O$
Metal Binding (M^{Z+} = metal)		
$S\text{-}OH + M^{Z+}$	=	$S\text{-}OM^{(Z-1)+} + H^+$
$2S\text{-}OH + M^{Z+}$	=	$(S\text{-}O)_2M^{(Z-2)+} + 2H^+$
$S\text{-}OH + M^{Z+} + H_2O$	=	$S\text{-}OMOH^{(Z-2)+} + 2H^+$
Ligand Exchange (L^- = ligand)		
$S\text{-}OH + L^-$	=	$S\text{-}L + OH^-$
$2S\text{-}OH + L^-$	=	$S_2\text{-}L^+ + 2OH^-$
Ternary Surface Complex Formation		
$S\text{-}OH + L^- + M^{Z+}$	=	$S\text{-}L\text{-}M^{Z+} + OH^-$
$S\text{-}OH + L^- + M^{Z+}$	=	$S\text{-}OM\text{-}L^{(Z-2)+} + H^+$

S-OH = oxide surfaces

2.4 การชุบโลหะและผลกระทบของโลหะหนักในน้ำเสีย

2.4.1 หลักการเบื้องต้นของการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า คือ การทำให้โลหะไปเคลือบเกาะบนโลหะอีกชนิดหนึ่งด้วยกรรมวิธีเคมี-ไฟฟ้า โดยจุ่มชิ้นงานที่จะทำการชุบลงในน้ำยาชุบ แล้วต่อเข้ากับขั้วลบของกระแสไฟฟ้าตรง ซึ่งเรียกว่าขั้วลบ (Cathode) และมีตัวล่อหรือขั้วบวก (Anode) ต่อเข้ากับขั้วบวกของเครื่องแปลงกระแสไฟฟ้า เมื่อไฟฟ้าครบวงจรก็จะเกิดการเกาะจับของโลหะที่ขั้วลบ (ชิ้นงาน) ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 วิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (อนันต์, 2527)

วัตถุประสงค์ของการชุบชิ้นงานเพื่อ

- ความสวยงาม
- เปลี่ยนคุณสมบัติของผิวชิ้นงาน เช่น เพิ่มความแข็งแรง ป้องกันสนิม
- เพิ่มความหนาของชิ้นงานในกรณีที่ชิ้นงานสึกกร่อน

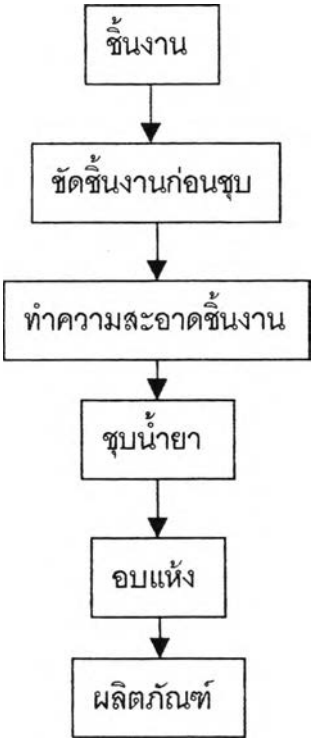
น้ำยาชุบโลหะแบ่งได้เป็นสองพวกคือ

พวกที่หนึ่ง เป็นตัวนำไฟฟ้าโดยตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงสะพานเพื่อให้กระแสผ่านเท่านั้น เช่น โลหะต่างๆ แกรไฟต์ ผงบรอนซ์ เป็นต้น

พวกที่สอง เป็นตัวนำไฟฟ้าโดยตัวเองแยกสลายออกเป็นอนุภาคเล็กๆ ในขณะที่กระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวมัน เช่น น้ำเจือกรด และสารละลายของเกลือต่างๆ เป็นต้น

2.4.2 ขั้นตอนในการชุบโลหะ

ความซับซ้อนของขั้นตอนในการชุบโลหะจะขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นวัตถุดิบ และชนิดของผิวโลหะที่ต้องการ รูปแบบขั้นตอนการชุบชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ขั้นตอนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าอย่างง่าย

การทำความสะอาดชิ้นงานเป็นสิ่งสำคัญมาก เพราะถ้าชิ้นงานไม่สะอาดอาจทำให้การชุบไม่ดีเท่าที่ควร การทำความสะอาดและกรรมวิธีของการเตรียมงานก่อนการชุบนั้นมีหลายวิธีด้วยกันเช่น

การขัดชิ้นงานก่อนชุบ แบ่งออกเป็นการขัดหยาบและการขัดละเอียด โดยการขัดหยาบเป็นการขัดขั้นแรก ซึ่งจะขัดเอารอยชูดขีดลึกๆหรือบริเวณไม่สม่ำเสมอออก ส่วนการขัดละเอียดเป็นการขัดต่อเพื่อลบรอยจากการขัดหยาบทำให้ชิ้นงานเรียบ

การกำจัดไขมัน หรือการทำความสะอาดขั้นแรก เป็นการเอาน้ำมันหรือไขมันออกจากผิวงานที่ทำการชุบด้วยการจุ่มชิ้นงานในไตรคลอโรเอทธีลีน (Trichloroethylene) ที่จุดเดือด 86°C ซึ่งไอระเหยของไตรคลอโรเอทธีลีนจะถูกกลั่นตัวอยู่บนผิวชิ้นงาน และทำการชำระล้างไขมันหรือน้ำมันลงสู่ถัง

การทำความสะอาดด้วยกรดหรือจุ่มเงา เป็นการกัดสนิมเหล็กบางๆ เหล็กกล้า ทองแดง ทองเหลือง นิกเกิลเงา และทองแดงผสมอื่นๆ ด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร หรือใช้กรดเกลือในอัตราส่วน กรด 1 ส่วนต่อน้ำ 5 ส่วน

การล้างด้วยน้ำด่างร้อน หลังจากผ่านการขัดผิวชิ้นงานแล้วควรจะล้างด้วยด่างร้อนก่อนเพื่อทำให้ชิ้นงานสะอาดหมดจดในการล้างขั้นต่อไป

การล้างด้วยไฟฟ้า คือการปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านลงในน้ำยาด่างที่ร้อนประมาณ 60-90°C แบ่งเป็น การล้างโดยให้ชิ้นงานเป็นขั้วบวก (Anode Clean) เหมาะสำหรับชิ้นงานเหล็ก และการล้างโดยให้ชิ้นงานเป็นขั้วลบ (Cathode Clean) เหมาะสำหรับชิ้นงานที่ไม่ใช่เหล็ก

การทำความสะอาดด้วยเครื่องอุลตร้าโซนิค เป็นการทำความสะอาดด้วยระบบคลื่นความถี่สูง ส่วนมากนิยมใช้กับชิ้นงานเล็กๆ เช่น ชิ้นส่วนของนาฬิกา กรอบแว่นตา เป็นต้น

2.4.3 การชุบนิกเกิล

นิกเกิลเป็นโลหะสีขาวคล้ายเงิน นิยมนำมาใช้ในการชุบอย่างกว้างขวางที่สุด ประโยชน์ของการชุบนิกเกิลเพื่อรักษาและป้องกันเนื้อโลหะที่ถูกชุบนั้นให้ทนอยู่ได้นานและแลดูสวยงามยิ่งขึ้น ปกติผิวโลหะที่ชุบด้วยนิกเกิลแล้วจะต้องชุบเคลือบทับบางๆด้วยโครเมียม หรือชุบทับด้วยทองแดง หรือเงินแล้วแต่ต้องการ นิกเกิลจะเป็นตัวรองพื้นไว้ก่อนและนิกเกิลมีตัวยาที่ทำให้เงาใส่ลงไปในน้ำยาชุบด้วย ทำให้ชุบขึ้นมาเป็นเงาสวยงาม

ส่วนผสมของน้ำยา ได้แก่

- นิกเกิลซัลเฟต เป็นตัวให้นิกเกิลอิออน
- นิกเกิลคลอไรด์ ทำให้เกิดนิกเกิลอิออน และเพิ่มความนำไฟฟ้าในน้ำยาชุบและช่วยให้ขั้วบวกละลายได้ดีขึ้น
- กรดบอริค ทำหน้าที่เป็นตัวปะทะเพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอชในน้ำยาชุบ

การชุบนิกเกิลสามารถแบ่งออกเป็นหลายประเภทดังต่อไปนี้

1) นิกเกิลด้าน (Dull Nickel) ปัจจุบันการชุบนิกเกิลด้านมีการชุบน้อย และใช้ชุบชิ้นงานที่ไม่เหมาะจะชุบนิกเกิลเงา

2) นิกเกิลกึ่งเงา (Semi-bright Nickel) ใช้ชุบรองพื้นก่อนชุบนิกเกิลเงา ซึ่งนิกเกิลกึ่งเงานี้มีความเหนียวดีกว่านิกเกิลเงา และไม่เปราะ เนื่องจากว่ามีการใส่สารบางอย่าง เช่น Coumarin เพื่อให้เกิดความเหนียวแน่นบนผิวนิกเกิล

3) นิกเกิลเงา (Bright Nickel) นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมชุบโลหะเพราะเป็นตัวชุบรองพื้นก่อนชุบโครเมียม ทองเหลือง เงิน หรือทอง

4) นิกเกิลดำ (Black Nickel) นิยมใช้ในงานประเภทเดียวกับงานรมดำ เช่น อาวุธ กรอบแว่นตา เป็นต้น ซึ่งไม่ต้องการให้สะท้อนแสง

5) นิกเกิลซาติน (Satin Nickel) การชุบโลหะชนิดนี้จะได้สีเหลือบเหมือนสีแพรหรือเหลือบเหมือนผิวไข่มุก โดยมากจะใช้กับเครื่องใช้ภายในบ้านซึ่งไม่ต้องการให้สะท้อนแสง

6) นิกเกิลแบบหนา (Heavy Electrodeposition of Nickel) การชุบนิกเกิลแบบนี้เป็นการชุบพอกแบบหนา อย่างเช่นให้ชิ้นงานที่สึกหรอกลับมามีความหนาเท่าเดิม ซึ่งใช้ในงานด้านวิศวกรรม

2.4.4 ผลกระทบของโลหะหนักในน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ

ในตารางที่ ข.1 ภาคผนวก ข แสดงถึงลักษณะน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมจำนวน 80 โรงงานในเขตกรุงเทพมหานครและปริมณฑล (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2542)

น้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะจะมีสารมลพิษสูงเจือปนอยู่ คือโลหะหนัก และไซยาไนด์ ซึ่งการปล่อยมลสารเหล่านี้ลงสู่สิ่งแวดล้อมจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ ระบบบำบัดน้ำเสียชุมชนและอันตรายต่อสุขภาพมนุษย์โดยตรง

ทองแดง เป็นโลหะที่ร่างกายต้องการเพียงเล็กน้อย ผู้ใหญ่ต้องการประมาณ 2 มก.ต่อวัน แต่ถ้าร่างกายได้รับมากเกินไปจะก่อให้เกิดโทษ เช่น รับประทานคอปเปอร์ซัลเฟตในปริมาณ 27 กรัม ทำให้เสียชีวิตได้

นิกเกิล มีการศึกษาพบว่านิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะมีผลกระทบต่อปลา รวมถึงมีผลกระทบต่อกระบวนการไนตริฟิเคชัน และต่อระบบบำบัดน้ำเสีย ส่วนสารประกอบนิกเกิลคาร์บอนิล (Nickel Carbonyl) เป็นสารก่อมะเร็ง

ตะกั่ว เป็นโลหะที่ร่างกายไม่ต้องการ แต่ร่างกายคนเราสามารถทนต่อตะกั่วได้ดี คนทั่วไปสามารถมีตะกั่วในเลือด 0.25 ppm โดยไม่เป็นอันตราย แต่ถ้าได้รับในปริมาณมากทันทีทันใด เช่น พบในเลือด 0.8 ppm เกิดเป็นพิษเฉียบพลันได้

สังกะสี ถ้าอยู่ในรูปของธาตุจะไม่ปรากฏความเป็นพิษ แต่สารประกอบหลายตัวเป็นพิษแต่อยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำ

โครเมียม สารประกอบโครเมียมประจุบวกสามไม่ปรากฏความเป็นพิษต่อร่างกาย แต่สารประกอบโครเมียมประจุบวกหก ทำให้เกิดอาการคันที่ผิวหนัง ผิวหนังอักเสบกลายเป็นแผลติดเชื้อขึ้นได้ การสูดไอกรดโครมิคเป็นประจำจะทำให้ผนังกั้นในจมูกถูกเจาะทะลุ เกิดมะเร็งที่ปอดได้

ไซยาไนด์ ก๊าซไฮโดรเจนไซยาไนด์เป็นพิษอย่างแรง ระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ และอาจทำให้เสียชีวิตได้

2.5 กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะที่ใช้กันในปัจจุบัน

2.5.1 กระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ

ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะนั้นสามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการอย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างรวมกันดังต่อไปนี้

1) การตกผลึก (Precipitation) เป็นการเปลี่ยนรูปจากโลหะที่ละลายน้ำให้อยู่ในรูปที่ไม่ละลายน้ำ โดยกระบวนการทางเคมี โลหะหนักที่พบในน้ำเสียและเป็นปัญหามักอยู่ในรูปของสารละลาย การกำจัดโลหะหนักจึงจำเป็นต้องทำให้เกิดการตกผลึกของแข็งเสียก่อน โลหะหนักที่ละลายอยู่ในน้ำเสียมักทำให้ตกผลึกได้โดยการเพิ่มพีเอช ดังนั้นการเติมปูนขาวให้กับน้ำเสียจนมีพีเอชเพิ่มขึ้นถึงระดับที่เหมาะสมจะทำให้โลหะหนักตกผลึกได้ จากนั้นจึงทำให้ผลึกของแข็งรวมกันกลายเป็นฟล้อคด้วยกระบวนการโคแอกกูเลชัน (Coagulation) แล้วจึงแยก ฟล้อค ออกจากน้ำด้วยถังตกตะกอน

2) การรวมตะกอน (Flocculation) เป็นกระบวนการทำให้ตะกอนรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถตกตะกอนได้เร็ว

3) การตกตะกอน (Sedimentation) เป็นกระบวนการที่ใช้แยกของแข็งออกจากน้ำ สารประกอบโลหะหนักมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำสามารถตกตะกอนได้เร็ว โดยกระบวนการนี้มักจะต่อจากกระบวนการตกตะกอนทางเคมีและกระบวนการรวมตะกอน

4) การกรอง (Filtration) เป็นการแยกของแข็งออกจากน้ำ เนื่องจากตะกอนบางส่วนที่มีขนาดเล็กและแขวนลอยได้ไม่สามารถแยกได้โดยการตกตะกอนเพียงอย่างเดียว

5) ออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation/Reduction) เป็นกระบวนการทางเคมีที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าเลขประจุโดยการเติมสารเคมีซึ่งอาจเป็น Oxidant หรือ Reductant อย่างใดอย่างหนึ่งไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันกับสารมลพิษเพื่อให้มีความเป็นพิษน้อยลงและสามารถกำจัดได้ง่ายขึ้น เช่น ไซยาไนด์ และโครเมียมประจุบวกหก

6) กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion Exchange) ในกรณีที่ไม่ต้องการใช้วิธีล้างตะกอนแข็งกำจัดโลหะหนักต่างๆ อาจใช้กระบวนการแลกเปลี่ยนอิออนแทนได้ วิธีนี้ใช้เรซินแลก

เปลี่ยนอิออน (Ion Exchange Rasin) บรรจุอยู่ในถังและปล่อยให้น้ำเสียที่มีโลหะหนักที่มีประจุบวกหรือสารประกอบที่มีประจุลบไหลผ่าน เมื่อผ่านเรซินโลหะหนักต่างๆในน้ำเสียในรูปไอออนที่มีประจุบวกก็จะถูกแลกเปลี่ยนกับ H^+ของเรซินทำให้น้ำทิ้งปราศจากโลหะหนักและมีคุณภาพดีขึ้น และได้น้ำที่มีความเข้มข้นของโลหะหนักหรือสารประกอบสูงมาก อาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้หรือกำจัดด้วยวิธีอื่น

7) การระเหย (Evaporation) เป็นการใช้ความร้อนในการระเหยน้ำออกไปทำให้ความเข้มข้นสูงขึ้นหรือกลายเป็นกากตะกอน พลังงานที่ใช้มาจากเชื้อเพลิง การถ่ายเทความร้อน หรือใช้ความร้อนจากแสงอาทิตย์

8) รีเวอร์สออสโมซีส (Reverse Osmosis) เป็นการแยกน้ำออกจากน้ำเสียโดยใช้แรงดันอัดน้ำเสียให้ผ่านเยื่อ (Semipermeable membrane) ซึ่งมีคุณสมบัติยอมให้น้ำและสารบางตัวผ่านได้ ดังนั้นจะได้น้ำที่มีความสะอาดและน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสูง

9) การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนมาก มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักสูง เมื่อสัมผัสกับน้ำเสียจะทำให้มลสารต่างๆ ถูกจับไว้ในช่องรูพรุนทำให้น้ำทิ้งสะอาด

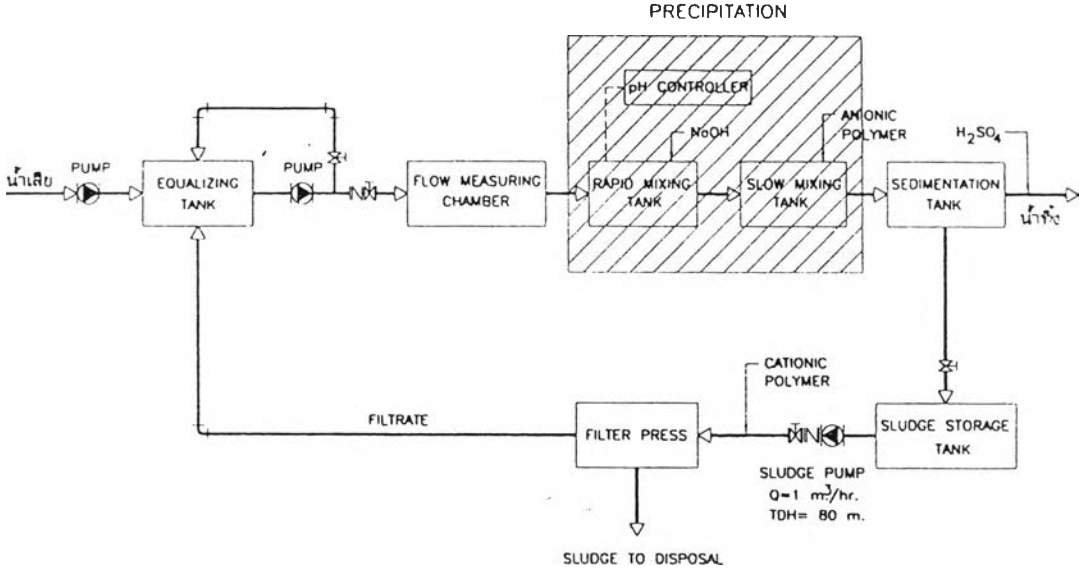
หลักเกณฑ์ในการเลือกใช้กระบวนการต่างๆ ต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมดังต่อไปนี้

- ลักษณะของน้ำเสียก่อนบำบัด
- คุณภาพของน้ำทิ้งที่ต้องการ
- พื้นที่ที่ต้องใช้ทั้งหมด
- ค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียและการตรวจสอบคุณภาพ
- ความยากง่ายในการเดินระบบและความปลอดภัย
- ความเป็นไปได้ในการนำของเสียกลับมาใช้ใหม่ หรือกากที่ต้องกำจัด

2.5.2 ตัวอย่างกระบวนการกำจัดโลหะหนักด้วยวิธีตกผลึก

โลหะหนักที่พบในน้ำเสียและเป็นปัญหามักอยู่ในรูปสารละลาย ทำให้ไม่สามารถบำบัดออกจากน้ำได้ด้วยวิธีตกตะกอนหรือกรองเพียงลำพัง การกำจัดโลหะหนักจำเป็นต้องให้เกิดการตกผลึกของแข็ง (Precipitation) เสียก่อน จากนั้นจึงทำให้ผลึกของแข็งรวมกันเป็นกลุ่มก้อนหรือฟล้อคเพื่อทำให้สามารถแยกออกจากน้ำได้ด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีกรอง

โลหะหนัก เช่น Zn, Ni, Cu, Pb, Cd และอื่นๆ ที่ละลายอยู่ในน้ำเสียมักทำให้ตกผลึกได้โดยการเพิ่มพีเอช (ดูรูปที่ 2.17) ดังนั้นการเติมปูนขาวให้กับน้ำเสียจนมีพีเอชเพิ่มขึ้นถึงระดับที่เหมาะสมจะทำให้โลหะหนักตกผลึกได้ จากนั้นจึงทำให้ผลึกของแข็งรวมตัวกันกลายเป็นฟล้อคด้วยกระบวนการโคแอกกูเลชันแล้ว จึงแยกฟล้อคออกจากน้ำถังตกตะกอน



รูปที่ 2.17 ระบบกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียด้วยวิธีการตกผลึก
(มั่นสิน, 2542)

2.6 สารละลายบัฟเฟอร์

2.6.1 ทฤษฎี

ระบบทางเคมีบางระบบต้องการพีเอชที่คงคัว ถ้าพีเอชเปลี่ยนแปลงไปอาจทำให้ระบบนั้นคงอยู่ไม่ได้ ระบบถูกทำลายหรือให้ผลของปฏิกิริยาเป็นสารอื่นที่เราไม่ต้องการ เราอาจรักษาพีเอชไว้ไม่ให้เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมากนักด้วยสารละลายที่เรียกว่า สารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์ คือ สารละลายซึ่งพีเอชไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักเมื่อเติมกรดแก่หรือเบสแก่เล็กน้อย สารละลายบัฟเฟอร์มักจะทำจากกรดอ่อนผสมกับเกลือของกรดนั้น หรือทำจากเบสอ่อนผสมกับเกลือของเบสนั้น กรดแอซีติก $HC_2H_3O_2$ กับเกลือโซเดียมแอซีเทต $NaC_2H_3O_2$ เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดหนึ่ง ถ้าเติมกรดแก่ลงไปสักเล็กน้อย H^+ ที่มาจากกรดที่เติมลงไปจะไม่ทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนเปลี่ยนแปลงไปมากนัก ทั้งนี้เนื่องจาก H^+ จะเข้าไปรวมกับ $C_2H_3O_3^-$ ซึ่งมีจำนวนมากในสารละลายนั้นไปเป็นโมเลกุล $HC_2H_3O_2$ ซึ่งไม่ใคร่แตกตัวเป็นอิออน

$$H^+ + C_2H_3O_2^- \longrightarrow HC_2H_3O_2$$

เท่ากับเป็นการกำจัด H^+ ไปในตัว ค่า $[H^+]$ จึงไม่เปลี่ยนไปมากนัก ไม่เหมือนเติมกรดแก่ลงในสารละลายที่ไม่มี $C_2H_3O_2^-$ อยู่ด้วย ผลที่ได้ในการนี้คือ $[HC_2H_3O_2]$ เพิ่มขึ้น ส่วน $[C_2H_3O_2^-]$ ลดลง และถ้าหากเติมเบสแก่ลงไปในสารละลาย $HC_2H_3O_2$ ที่มี $C_2H_3O_2^-$ ปริมาณ OH^- ที่เพิ่มขึ้นในสารละลายจะไม่ทำให้สารละลายเปลี่ยนเป็นเบสมากนัก เพราะ OH^- จะเข้ารวมกับ H^+ที่แตกตัวจาก $HC_2H_3O_2$ ซึ่งเป็นกรดอ่อนคอยแตกตัวให้ H^+ อยู่เรื่อยเพื่อให้ระบบเข้าสมดุล ผลที่ได้จากการรวมระหว่าง OH^- กับ H^+ ที่มากจาก $HC_2H_3O_2$ ทำให้ได้ $C_2H_3O_2^-$ กับ H_2O

$$OH^- + HC_2H_3O_2 \longrightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$$

OH^- ที่เติมลงไปถูกกำจัดออกไปด้วยวิธีนี้ และผลที่ได้คือ $[C_2H_3O_2^-]$ เพิ่มขึ้น ส่วน $[HC_2H_3O_2]$ ลดลง

สมมุติให้กรดอ่อนเป็น HA สารละลายที่มี H^+ และ A^- อยู่ในสมดุล

$$HA = H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (1)$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

หรือ $$pH = pKa + \log \frac{[\text{แอนไอออน}]}{[\text{กรด}]} \quad (3)$$

สมการนี้เรียกว่า สมการเฮนเดอร์สัน-ฮัสเซลบัลช์

ตามสมการที่ (1) จะเห็นได้ว่า $\frac{[HA]}{[A^-]}$ เป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นของกรดต่อความเข้มข้นของแอนไอออนหรือคู่เบสของกรดนั้นในสารละลายบัฟเฟอร์ ถ้าเติม H^+ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ A^- จะเปลี่ยนไปเป็น HA เป็นการเพิ่ม [HA] และลด $[A^-]$ หรือถ้าเติม OH^- HA จะรวมกับ OH^- ไปเป็น A^- เป็นการเพิ่ม $[A^-]$ และลด [HA] เมื่อเทียบเป็นอัตราส่วน [HA] ต่อ $[A^-]$ ถ้าอัตราส่วนนี้เปลี่ยนไปไม่มากนัก $[H^+]$ ก็จะไม่เปลี่ยนมาก หรือถ้าทำให้สารละลายบัฟเฟอร์เจือจางลง $[H^-]$ ก็ไม่เปลี่ยนเช่นกัน เพราะความเข้มข้นของกรดและความเข้มข้นของเกลือเปลี่ยนไปเหมือนกันทั้งสองอย่าง ทำให้อัตราส่วนมีค่าคงเดิม

แทนที่จะกล่าวเป็นความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออน เราอาจคิดออกมาเป็นค่าพีเอช ดังสมการ (2) หรือตามสมการ (3) ที่ใช้คำว่า "แอนไอออน" และ "กรด" เป็นกลาง ๆ ทั่วไป อาจใช้คำว่า "เกลือ" แทน "แอนไอออน" ได้ในกรณีที่แคดไอออนของเกลือนั้นมีประจุ +1 เช่น Na^+, K^-

สารละลายบัฟเฟอร์ทำจากกรดอ่อนและคู่เบสของกรดนั้น หรือใช้เบสอ่อนกับคู่กรดของเบสนั้น เช่น $HC_2H_3O_2$ กับ $C_2H_3O_2^-$ หรือ NH_3 กับ NH_4+ $HC_2H_3O_2$-$C_2H_3O_2^-$ ก็ดี หรือ NH_3-NH_4^+ ก็ดี เรียกว่าคู่บัฟเฟอร์ สำหรับคู่เบสและคู่กรด ใช้เกลือซึ่งปรกติแตกตัวอย่างสมบูรณ์ให้อิออนชนิดนั้น เช่นใช้ $NaC_2H_3O_2$ และ NH_4Cl เป็นต้น

การทำหน้าที่บัฟเฟอร์จะมีประสิทธิภาพมากถ้าพิสัยพีเอชของบัฟเฟอร์นั้นอยู่ใกล้เคียงกับพีเอชเมื่อความเข้มข้นของแอนไอออนกับของกรดเท่ากัน (คือ = pK_a) ความเข้มข้นของคู่บัฟเฟอร์ทั้งสองไม่ควรแตกต่างกันมากนัก จะเห็นได้ว่าถ้าทำสารละลายบัฟเฟอร์จาก 0.01 *M*

I19841206

$HC_2H_3O_2$ กับ 1 *M* $NaC_2H_3O_2$ เมื่อใส่เบสแก่ลงไป กรดแอซีติกที่มีอยู่เพียงเล็กน้อยก็จะถูกทำให้เป็นกลางด้วยเบสแก่นั้นหมดไป พีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์นั้นจะเปลี่ยนไปได้มาก ไม่สามารถทำหน้าที่บัฟเฟอร์ได้ดี

หลักในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ คือ เลือกกรดหรือเบสที่มี pK_a หรือ pK_b ประมาณเท่ากับ pH หรือ pOH ที่ต้องการ โดยให้ pH หรือ pOH ที่ต้องการนั้นมีค่าอยู่ในเกณฑ์ $pK_a \pm 1$ หรือ $pK_b \pm 1$ ถ้าอัตราส่วน [แอนไอออน]/[กรด] เป็น 10/1 pH = $pK_a + 1$ และถ้าอัตราส่วน [แอนไอออน]/[กรด] เป็น 1/10 pH = $pK_a - 1$ โดยทั่วไปพิสัยของอัตราส่วน [แอนไอออน]/[กรด] ควรจะอยู่ในขอบเขต 10/1 ลงไปถึง 1/10 เมื่อเลือกกรด (หรือเบส) ได้แล้ว ก็คำนวณอัตราส่วนความเข้มข้นของแอนไอออนต่อความเข้มข้นของกรดที่ควรใช้ สมมุติว่าถ้าผสมแอนไอออน: กรด เป็นอัตราส่วนความเข้มข้น 1:5 $[H^+]$ ของสารละลายบัฟเฟอร์นั้นจะเท่ากับ $K_a \times (5/1)$ หรือ $5K_a$ การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนแอนไอออนและกรดทำให้ได้ $[H^+]$ หรือพีเอชอยู่ในเกณฑ์ที่ต้องการ

2.6.2 ตัวอย่างการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์

ตัวอย่างการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี พีเอช 5.00 จำนวน 1 ลิตร ด้วยระบบ $HC_2H_3O_2$ กับ $C_2H_3O_2^-$ จากสารละลาย 0.1 *M* $HC_2H_3O_2$ กับ 0.1 *M* $NaC_2H_3O_2$

การคำนวณ

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \qquad pK_a = 4.74$$

จากสมการเฮนเดอร์สัน-ฮัสเซลบัลช์

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

หรือ

$$pH = pKa + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

หรือ

$$5.00 = 4.74 - \log \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

$$\log \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = 4.74 - 5.00 = 0.26$$

$$\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = 0.55$$

เนื่องจากสารละลายกรดและเกลือเข้มข้น 0.1 *M* เท่ากัน

ดังนั้นในการเตรียมบัฟเฟอร์ 1 ลิตร

อัตราส่วน $\frac{\text{ปริมาตร } [HC_2H_3O_2]}{\text{ปริมาตร } [C_2H_3O_2^-]} = \frac{0.55}{1}$

ให้ปริมาตร $HC_2H_3O_2$ = X ลิตร

ปริมาตร $C_2H_3O_2^-$ = 1 - X ลิตร

$$\frac{X}{1 - X} = 0.55$$

X = 0.35 ลิตร

1 - X = 0.65 ลิตร

ดังนั้นจึงใช้สารละลาย $HC_2H_3O_2$ 0.35 ลิตร ผสมกับสารละลาย $NaC_2H_3O_2$ 0.65 ลิตร

นอกจากนี้ยังสามารถดูรายละเอียดของสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดอื่นๆ ได้จากตารางที่ ง.1 ภาคผนวก ง

2.7 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา

Millward, G. E., and Moore, R. M., (1982) ศึกษาการดูดติดผิวของทองแดง แมงกานีส และสังกะสีบน iron-oxyhydroxide ที่เพิ่งตกตะกอนใหม่ๆ ในลักษณะที่เป็นฟังก์ชั่น ของพีเอช และ salinity โดยทำการแปรเปลี่ยนค่า salinity (S = 0, 5, 10, 15%) ในการทดลองที่มี 0.05 mM Fe และ 1.5 μM ของโลหะอื่นๆ และปล่อยให้เข้าสู่สมดุลและส่วนที่เป็นน้ำใสมากรองผ่านกระดาษกรองขนาด 0.5μm ทำการทดลองภายใต้ช่วงพีเอช 3.5-10 พบว่าลำดับของช่วงพีเอชที่ก่อให้เกิดการดูดติดผิวมีดังนี้คือ Cu < Zn < Mn และพบว่าค่า salinity ไม่มีผลต่อการดูดติดผิวของทองแดง แต่มีผลต่อการดูดติดผิวของแมงกานีส และสังกะสี ซึ่งชี้ให้เห็นว่าขอบเขตของการดูดติดผิวของพีเอชจะเพิ่มขึ้นตามค่า salinity ซึ่งสันนิษฐานเป็นผลอันเนื่องมาจากประจุบวกอื่นๆเช่น Ca^{2+} และ Mg^{2+} เกิดการดูดติดผิวร่วมกันและเกิดการแข่งขันการดูดติดผิวกับแมงกานีส และสังกะสีเมื่อมีค่า salinity เพิ่ม

Kooner, Z.S., (1992) ศึกษาผลของพีเอช ความเข้มข้นของทองแดงที่ละลายทั้งหมด พื้นที่ผิวของ Goethite และ ionic strength ต่อการดูดติดผิวของทองแดงบน Goethite ในน้ำ สรุปว่าการดูดติดผิวของทองแดงบน Goethite มีลักษณะคล้ายกันกับการดูดติดผิวของโลหะอื่นๆที่สามารถละลายน้ำได้ ขอบเขตของการดูดติดผิวขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของทองแดงในที่ที่มีขนาดพื้นที่ผิวของ Goethite น้อย แต่ความเข้มข้นของทองแดงไม่มีผลต่อขอบเขตของการดูดติดผิวทองแดงในที่ที่มีขนาดพื้นที่ผิวของ Goethite มาก การลด ionic strength ลงสิบเท่าไม่มีผลต่อขอบเขตของการดูดติดผิว การดูดติดผิวของทองแดงบน Goethite ที่พีเอช ต่ำกว่า 4 เกิดขึ้นน้อยมาก แต่จะเกิดขึ้นมากที่บริเวณพีเอชใกล้ๆกับ neutral

Ratanatamskul, C. (1993) ศึกษาการกำจัดฟอสฟอรัสออกจากน้ำเสียโดยใช้ zeolite-iron column พบว่าเมื่อจ่ายน้ำเสียเข้าสู่ด้านบนของคอลัมน์ ระบบสามารถกำจัดได้โดยเฉลี่ย 70% และได้ทำการปรับปรุงระบบโดยทดลองการเติมอากาศลงไปในส่วนล่างของคอลัมน์ที่มีความสูงของชั้นตัวกลางมาก ทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดฟอสฟอรัสเพิ่มเป็น 92% แต่ก็เกิดปัญหาในเรื่องของการอุดตันของน้ำในระบบด้วยเช่นกัน เพื่อแก้ปัญหานี้จึงได้ทำการปรับปรุงระบบโดยการใช้คอลัมน์สั้นๆ 3 อัน มาเรียงต่อกันแบบอนุกรมพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของระบบ โดยมีค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.2, 0.39 และ 0.16 ม.ก./ล. ของน้ำที่ออกจากคอลัมน์ที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ โดยมีค่าความเข้มข้นของฟอสฟอรัสที่จ่ายเข้าระบบเท่ากับ 5.3 ม.ก./ล. ภายใต้การทดลอง 116 วัน

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของสภาวะแวดล้อมอื่นๆที่มีต่อการกำจัดฟอสฟอรัส เช่น ผลของ พีเอช และอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มพีเอชมีผลทำให้ความสามารถในการกำจัดฟอสฟอรัสลดลง เมื่อพีเอชของระบบสูงกว่า 7.6 จะทำให้ความสามารถในการกำจัดฟอสฟอรัสลดลงอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามความสามารถในการกำจัดฟอสฟอรัสไม่ได้เปลี่ยนแปลงมากนัก ในช่วงพีเอช 5 ถึง 7 ส่วนผลของอุณหภูมิ จะอยู่ในทางตรงข้าม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะทำให้ความสามารถในการกำจัดฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้น

Khaodhiar, S. (1997) ศึกษาการกำจัดโครเมี่ยม ทองแดง และ อาร์ซินิค (CCR) ออกจากน้ำเสียโดยใช้ iron-oxide-coated sand (IOCS) และ magnetite-coated sand (MCS) จากการศึกษาพบว่า MCS สามารถทำให้เกิดทั้งผลของการดูดติดผิว และ การรีดักชั่น สำหรับการกำจัดCCR ส่วน IOCSถูกใช้สำหรับการศึกษาการดูดติดผิวของสารละลายโลหะแต่ละชนิด และศึกษาการแข่งขันการดูดติดผิวของสารละลายที่มีโลหะผสม จากการศึกษาพบว่าทองแดง และ อาร์ซินิคจะถูกดูดติดผิวอย่างแข็งแรงในรูปของ inner-sphere surface complexes ในขณะที่โครเมี่ยมจะถูกดูดติดผิวอย่างไม่แข็งแรงนักในรูปของ outer-sphere surface complexes กับผิวของเหล็กออกไซด์ ในส่วนของศึกษาการแข่งขันการดูดติดผิวพบว่าการมีอยู่ของอาร์ซินิคในสารละลายจะช่วยเพิ่มปริมาณการดูดติดผิวของทองแดงเล็กน้อย ในขณะที่การมีอยู่ของโครเมี่ยมไม่มีผลต่อการดูดติดผิวของทองแดงโดย IOCSเลย การมีอยู่ของทองแดงและหรือโครเมี่ยมไม่มีผลต่อการดูดติดผิวของอาร์ซินิค การมีอยู่ของทองแดงช่วยเพิ่มปริมาณการดูดติดผิวของโครเมี่ยมซึ่งเป็นผลมาจากแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าสถิตย์เป็นส่วนใหญ่ การมีอยู่ของอาร์ซินิคจะมีผลอย่างมากต่อการลดปริมาณการดูดติดผิวของโครเมี่ยมซึ่งเป็นผลมาจากแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าสถิตย์และการแข่งขันการดูดติดผิว

การใช้ Triple-layer model ในการอธิบายการดูดติดผิวของโครเมี่ยม ทองแดง และ อาร์ซินิคในระบบที่มีสารละลายเพียงชนิดเดียว (single-solute systems) พบว่าสามารถอธิบายได้เป็นอย่างดี แต่พบว่าแบบจำลองนี้ไม่สามารถอธิบายการดูดติดผิวในระบบที่เป็นสารละลายผสมของโลหะหลายชนิดได้ (multi-solute systems)

Weesner, F.J., and Bleam, W. F. (1997) ได้ทำการตรวจสอบการดูดติดผิวของ Cu(II) บนผิว boehmite(AlOOH) ที่พีเอช 6.5 โดยใช้ electron paramagnetic resonance(EPR) และ X-Ray Adsorption Spectroscopy พบว่าการดูดติดผิวของ Cu(II) มักจะเกิดร่วมกับลิแกนด์ที่เป็นออกซิเจน 4 อะตอมโดยมีการจัดโครงสร้างอย่างสมดุล ในการทดลองนี้ได้วัดระยะห่างของ Cu-O bond ซึ่งวัดระยะได้ประมาณ 1.94 A° การเกิด inner-sphere surface complex ของ

Cu(II) จะเกิดที่ low surface loading (< 0.2μ mol / M^2) ส่วนการเกิด outer-sphere surface complex ของ $Cu(OH)_N(H_2O)_x^{(2-X)+}$ จะเกิดที่ high surface loading และCu(II) ค่อนข้างจะต้านทานต่อการเกิดการตกตะกอนบนผิว boehmiteที่พีเอช 6.5 ส่วนการมีอยู่ของประจุลบมีผลน้อยมากต่อการดูดติดผิวของ Cu(II)

พณจิตร ธนสิน (2539) ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสังกะสีและนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ตัวกลางทรายเคลือบเหล็กออกไซด์และทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ จากการทดลองพบว่าตัวกลางทั้งสองมีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนอิออนได้ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเท่ากับ 50 มก./ล. พีเอชเท่ากับ 6 โดยประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนอิออนสังกะสีและนิกเกิลเท่ากับ 68.92 % และ 69.52 % สำหรับทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ และเท่ากับ 60.66 % และ 68.27 % สำหรับทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งปริมาณสังกะสีและนิกเกิลที่ทรายเคลือบเหล็กออกไซด์แลกเปลี่ยนได้เท่ากับ 1978.02 มก./ล.เรซิน และ 2136.33 มก./ล.เรซิน และสังกะสีและนิกเกิลที่ทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์แลกเปลี่ยนได้เท่ากับ 2982.64 มก./ล.เรซิน และ 3057.52 มก./ล.เรซิน นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเปรียบเทียบปริมาณโลหะหนักที่หลุดออกมาจากการฟื้นอำนาจตัวกลางด้วยโซเดียมไนเตรท 0.01 M และ 0.1 M ซึ่งพบว่าการฟื้นอำนาจตัวกลางทั้งสองชนิดด้วยโซเดียมไนเตรท 0.1 M สามารถนำกลับโลหะหนักได้ปริมาณมากกว่าการฟื้นอำนาจตัวกลางด้วยโซเดียมไนเตรท 0.01 M ถึง 2-4 เท่าเมื่อตัวกลางคือทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ ส่วนกรณีที่ตัวกลางคือทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ โซเดียมไนเตรท 0.1 M สามารถนำกลับโลหะหนักได้ปริมาณมากกว่าโซเดียมไนเตรท 0.01 M ถึง 12 เท่า