

บทที่ 3

ทบทวนเอกสาร



3.1 แผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า (Printed Circuit Board)

3.1.1 แผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า(Printed Circuit Board)

กระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า เป็นกระบวนการผลิตทางด้านอิเล็กทรอนิกส์อีกประเภทหนึ่งที่ใช้เทคโนโลยีในการผลิตสูง โดยผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าจากแผ่นวัสดุซึ่งไม่นำไฟฟ้า เช่น พลาสติก, ไฟเบอร์กลาส และมีส่วนของวงจรไฟฟ้าซึ่งทำจากโลหะโดยปกตินิยมใช้ทองแดง แผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งไม่เพียงแต่ใช้ในอุปกรณ์ระดับสูงที่สลับซับซ้อน เช่น คอมพิวเตอร์, เครื่องคำนวณ, เครื่องบันทึก, เครื่องเสียง, อุปกรณ์ควบคุมในโรงงานอุตสาหกรรม และเครื่องมือแพทย์เท่านั้น แต่ยังรวมถึงอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าต่างๆภายในบ้านอีกด้วย

แผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าสามารถจำแนกออกได้เป็น 3 ประเภทคือ

- 1) Single - Sided Boards ใช้กับวงจรแบบง่าย ๆ
- 2) Double – Sided Boards ใช้กับวงจรไฟฟ้าซึ่งต้องการชั้นลวดลาย (Layer of Wiring) มากกว่า 1 ชั้น โดยวงจรจะถูกพิมพ์ลงแผ่นวัสดุทั้งสองด้าน และมีการเชื่อมต่อของวงจรทั้งสองด้านเข้าด้วยกัน
- 3) Multilayer – Boards แผงชนิดนี้จะใช้เมื่อต้องการ Wiring Density มากกว่า 2 ชั้นลวดลาย ซึ่งชั้นวงจรไฟฟ้าแต่ละชั้นจะถูกเชื่อมเข้าด้วยกัน

สำหรับวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าแสดงดังตารางที่ 3.1

3.1.2 ขั้นตอนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า

ในการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้ามียุทธศาสตร์การผลิตตามขั้นตอนต่างๆแสดงดังรูปที่ 3.1 และสามารถอธิบายเป็นขั้นๆ ดังต่อไปนี้ (Kenneth, 1996)

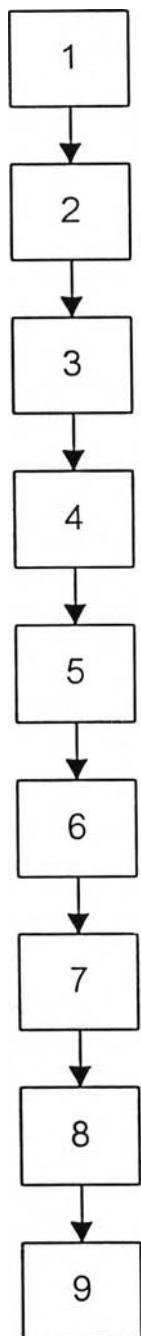
- 1) เตรียมและทำความสะอาดแผ่นบอร์ด (Cleaning and Surface Preparation)

นำเอาแผ่นบอร์ดซึ่งมีแผ่นทองแดงประกบอยู่ทั้งสองด้าน (Copper Clad Laminate) มาตัดโดยเครื่องตัดให้ได้ขนาดกว้างและยาวตามกำหนด แล้วทำความสะอาดผิวแผ่นบอร์ดด้วยวิธีทางกล (Mechanical Surface Cleaning)

ตารางที่ 3.1 วัสดุที่ใช้ในการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า

(Guides to Pollution Prevention,1990)

	RAW MATERIALS
Board materials	glass-epoxy, ceramics, plastic, phenolic paper, copper foil
Cleaners	sulfuric acid, fluoroacetic acid, hydrofluoric, sodium hydroxide, Trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane, perchloroethylene
Etchants	sulfuric and chromic acid, ammonium persulfate, hydrogen peroxide, cupric chloride, ferric chloride, alkaline ammonia
Catalysts	stannous chloride, palladium chloride
Electroless copper bath	copper sulfate, sodium carbonate, sodium gluconate, rochelle salts, sodium hydroxide, formaldehyde
Screen	silk, polyester, stainless steel
Screen ink	composed of oil, cellulose, asphalt, vinyl or other resins
Resists	polyvinyl cinnamate, allyl ester, resins, isoprenoid resins, Methacrylate derivatives, polyolefin sulfones
Sensitizers	thiazoline compounds, azido compounds, nitro compounds, Nitro aniline derivatives, anthones, quinones, diphenyls, azides
Resist solvents	ortho-xylene, meta-xylene, paraxylene, toluene, benzene, chlorobenzene, cellulose and cellulose acetate, butyl acetate, 1,1,1-trichloroethane, acetone, methylethylketone, methylisobutyl ketone
Electroplating baths	copper pyrophosphate solution, acid-copper sulfate solution, acid-coppersulfate solution, acid copper fluoroborate solution, tin-lead, gold, and nickel plating solutions
Resist stripping	sulfuric-dichromate, ammoniacal hydrogen peroxide, solutions metachloroperbenzoic acid, methylene chloride, methyl alcohol, furfural, phenol, ketones, chlorinated hydrocarbons, non-chlorinated organic solvents, sodium hydroxide



ความหมายของ SYMBOLS -

- 1.เตรียมและทำความสะอาดแผ่นบอร์ด
(Cleaning and Surface preparation)
- 2.เจาะรูแผ่นบอร์ด (Drilling)
- 3.ชุบทองแดงในรูโดยกระบวนการทางเคมี
(Electroless Plating)
- 4.ชุบทองแดงซ้ำ (Panel Plating)
- 5.ภาพเชิงซ้อน (Image)
- 6.การกัด (Etching)
- 7.พิมพ์หน้ากาก (Thermal Solder Mask)
- 8.พิมพ์เครื่องหมาย (Component Mark)
- 9.ตัดขึ้นรูปบอร์ด (Profile)

รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า (Kenneth,1996)

2) เจาะรูแผ่นบอร์ด (Drilling)

นำแผ่นบอร์ดจากขั้นตอนที่ 1 มาเจาะรูให้ได้จำนวนและขนาดตามความต้องการของลูกค้า

3) ชุบทองแดงในรูโดยวิธีการทางเคมี (Electroless Plating)

เป็นกระบวนการเพื่อเคลือบทองแดงในรู และผิวหน้าทั้งสามด้านของแผ่นบอร์ด โดยวิธีการทางเคมี(Electroless Plating) ด้วยเครื่องชุบโลหะทองแดงในรูอัตโนมัติ

4) ชุบทองแดงซ้ำ (Panel Plating)

ทำการชุบเพื่อเพิ่มความหนาของทองแดงเพื่อให้ได้ความหนาของทองแดงเป็น1มม.โดยกระบวนการชุบทางไฟฟ้า(Electroplating)

5) ภาพเชิงซ้อน (Image)

เป็นกระบวนการถ่ายลายวงจบบนแผ่นบอร์ด โดยนำแผ่นบอร์ดไปขัดให้สะอาดด้วยเครื่องขัด หลังจากผ่านกระบวนการชุบทองแดง แล้วนำเอาฟิล์มไวแสงปะลงบนแผ่นบอร์ดด้วยเครื่องประกบแผ่นฟิล์มแล้วรีดไลฟองอากาศออกให้หมด

นำเอาแผ่นวงจรที่ทำเสร็จแล้วตามความต้องการของลูกค้ามาประกบบนแผ่นบอร์ดที่ถูกประกบโดยแผ่นฟิล์มไวแสง แล้วนำเข้าเครื่องล้างฟิล์ม ล้างเอาเนื้อของฟิล์มไวแสงที่ไม่ได้โดนแสงออก ด้วยน้ำยาโซเดียมคาร์บอเนต

6) การกัด (Etching)

แผ่นบอร์ดที่ผ่านกระบวนการชุบทองแดงและตีบุกบนวงจร จะถูกนำมาล้างเอาผิวทองแดงส่วนที่ไม่เป็นลายวงจรรอกด้วยน้ำยาคิวปริคคลอไรด์ (Cupric Chloride) และนำเอามาล้างตีบุกที่เคลือบลาย วงจรรอกด้วยน้ำยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide) โดยเครื่องกัด

7) การพิมพ์หน้ากาก (Solder Mask)

หมึก Solder Mask Ink จะถูกนำมาพิมพ์บนบอร์ดเพื่อ

-ป้องกันการเกิดออกไซด์กับผิวทองแดงซึ่งหมึกพิมพ์นี้จะเป็นเสมือนฉนวนกันไม่ให้ ออกซิเจนกับน้ำในอากาศทำปฏิกิริยากับผิวทองแดงเกิดเป็นออกไซด์ทำให้ทองแดงเกิดการสึกกร่อน

-ป้องกันรอยขีดขูดบนผิวทองแดงเพราะหมึกที่อบแห้งจะมีความแข็งมากทนต่อแรงกระแทก, รอยขีดข่วน หรือแม้กระทั่งสารเคมี พวกกรดหรือด่างต่างๆ

8) พิมพ์เครื่องหมาย (Component Mark)

9) ตัดขึ้นรูปบอร์ด (Profiling)

10) ตรวจสอบขั้นสุดท้ายและบรรจุหีบห่อ

3.1.3 แหล่งกำเนิดและคุณลักษณะของน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า

ในกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าจะประกอบด้วยขั้นตอนการผลิตหลายๆ ขั้นตอน ดังนั้นน้ำทิ้งที่เกิดขึ้นจึงมาจาก

- Cleaning and surface preparation
- Catalyst application and electroless plating
- Pattern printing and masking
- Electroplating
- Etching

ลักษณะของของเสียจากน้ำทิ้งขั้นตอนต่างๆในกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3.2 และคุณลักษณะของน้ำทิ้งรวมจากกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 ลักษณะของของเสียจากน้ำทิ้งขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า
(Guides to Pollution Prevention, 1990)

Waste Source	Waste Stream Description	Waste Stream Composition
Cleaning/Surface preparation	1.Airborne particulates 2.Acid fumes/organic vapors 3.Spent acid/alkaline solution 4. Spent halogenated solvent 5.Waste rinse water	Board materials, Sanding materials, Metals, fluoride, acids, Halogenated solvent, alkali
Catalyst application/ Electroless plating	1.Spent electroless copper bath 2.Spent catalyst solution 3.Spent acid solution 4.Waste rinse water	Acid, stannic, oxide, palladium, Complexed metal, chelating agent
Pattern printing/masking	1.Spent developing solution 2.Spent resist removal solution 3.Spent acid solution 4.Waste rinse water	Vinyl polymers, chlorinated, Hydrocarbons, organic, solvents Alkali
Electroplating	1.Spent plating bath 2.Waste rinse water	Copper, nickel, tin, tin/lead, gold, Fluoride, cyanide, sulfate
Etching	1.Spent etchant 2.Waste rinse water	Ammonia, chromium, copper, iron, Acids

ตารางที่ 3.3 คุณลักษณะของน้ำทิ้งรวมจากกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า
(Chongchin,1987)

Constituent	Range, mg/L
Total suspended solid	0.998 – 408.7
Cyanide (total)	0.002 – 5.333
Cyanide (amenable to chlorination)	0.005 – 4.645
Copper	1.582 – 535.7
Nickle	0.027 – 8.440
Lead	0.044 – 9.701
Chromium (hexavalent)	0.004 – 3.543
Chromium (total)	0.005 – 38.52
Fluorides	0.648 – 680.0
Phosphorus	0.075 – 33.80
Silver	0.036 – 0.22
Palladium	0.008 – 0.097
Gold	0.007 – 0.190
EDTA	15.80 – 35.8
Citrate	0.900 – 1342.0
Tartrate	1.3 00 – 1108.0
NTA	47.60 – 810.0

3.2 น้ำเสียจากกระบวนการชุบทองแดงโดยใช้ไฟฟ้าและชุบทองแดงโดยวิธีทางเคมี

น้ำเสียที่มีโลหะทองแดงปนเปื้อนจากกระบวนการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าโดยส่วนใหญ่เกิดจากน้ำล้างในขั้นกระบวนการชุบโลหะทองแดงโดยใช้ไฟฟ้าและขั้นการชุบโลหะทองแดงโดยวิธีทางเคมี โดยน้ำเสียทั้งสองชนิดนี้จะมีส่วนประกอบทางเคมีต่างกัน

3.2.1 น้ำเสียจากกระบวนการชุบทองแดงโดยใช้ไฟฟ้า (Electroplating)

น้ำเสียที่เกิดขึ้นเกิดจากน้ำล้างชิ้นงานหลังกระบวนการชุบ โดยจะมีโลหะหนักทองแดงส่วนใหญ่อยู่นำในรูป CuSO_4 ซึ่งอยู่ในรูปเดียวกับสารละลายที่ใช้ชุบโลหะ และน้ำเสียจะมีพีเอชต่ำ

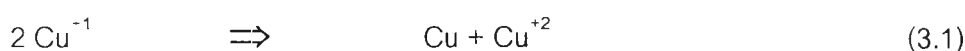
3.2.2 น้ำเสียจากกระบวนการชุบทองแดงโดยวิธีทางเคมี (Electroless plating)

น้ำเสียที่เกิดขึ้นเกิดจากน้ำล้างชิ้นงาน โดยในขั้นตอนการชุบโลหะโดยวิธีการทางเคมีนี้จะมีการเติมคีเลติงเอเจนท์ (Chelating Agent) ที่ทำให้เกิดคีเลติงลิแกนด์ (Chelating Ligand) เช่น EDTA ซึ่งเมื่อจับกับโลหะทองแดงจะทำให้เกิดสารเชิงซ้อน ทำให้ทองแดงไม่ตกผลึกจนกว่าจะเติม Reducing Agent เช่น Formaldehyde เพื่อให้ทองแดงตกผลึกเคลือบผิวชิ้นงาน ดังนั้นในน้ำเสียจึงประกอบไปด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทองแดง และ คีเลติงเอเจนท์ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทองแดงจะตกผลึกได้ยากโดยไฮดรอกไซด์ ดังนั้นถ้าเป็นไปได้ควรแยกน้ำเสียชนิดนี้ออกมาบำบัดต่างหากจากน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนชนิดอื่นๆ

3.3 เคมีของทองแดง

ทองแดง (Copper) เป็นธาตุที่พบทั่วไปในธรรมชาติอยู่ในรูปของแร่ Chalcopyrite (CuFeS_2), Chalcocite (Cu_2S), Malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), Azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของซัลไฟด์ ทั้งในรูปซัลไฟด์ทั่วไปและ Sulfide Mineral ทองแดงเป็นธาตุที่จำเป็นต่อปฏิกิริยาเอนไซม์ต่างๆ (Enzymatic Reaction) ในร่างกายมนุษย์และสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม

สารประกอบของทองแดงโดยทั่วไป ทองแดงจะมีออกซิเดชันสเตท +1 (Cu^+) และ +2 (Cu^{2+}) ซึ่งเรียกว่า Cuprous และ Cupric ตามลำดับ โดย Cu^+ มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเป็น Cu^{2+} ซึ่งเป็นรูปที่มีเสถียรภาพมากกว่าเมื่อละลายน้ำอยู่ ดังสมการที่ 3.1



ทองแดงส่วนใหญ่ถูกใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ ดังนั้นกระทรวงอุตสาหกรรมจึงได้กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งอุตสาหกรรม ให้มีทองแดงอยู่ไม่เกิน 2 มก.ทองแดง/ล. (ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 2 พ.ศ. 2539)

3.4 เคมีของสารประกอบเชิงซ้อน

โลหะทรานซิชันเช่น Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ ฯลฯ สามารถรวมกับไอออน, หมู่ไอออน หรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนคู่ว่างอยู่เกิดสารประกอบโคเวเลนต์ที่เรียกว่าสารประกอบโคออดิเนชันหรือสารประกอบเชิงซ้อน โดยมีโลหะทรานซิชันหรือไอออนกลางเป็นผู้รับอิเล็กตรอน สำหรับไอออน, หมู่ไอออน หรือโมเลกุลที่ต่อกับอะตอมกลางเรียกว่าลิแกนด์

ลิแกนด์ที่พบเสมอมี 2 ชนิดคือ

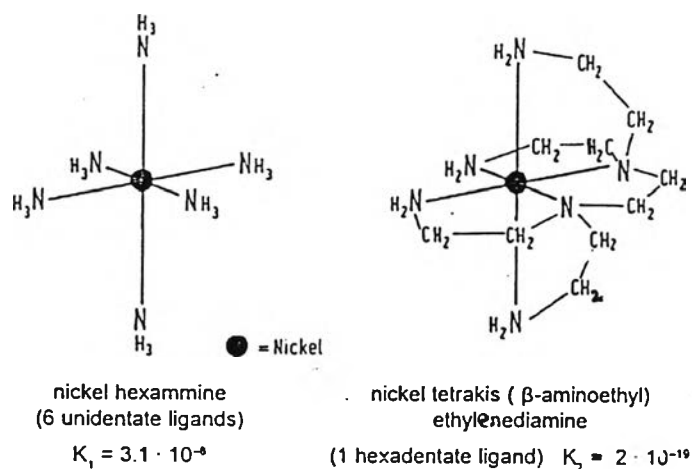
- 1) ชนิดโมเลกุลเช่น H_2O , NH_3 , EDTA ฯลฯ
- 2) ชนิดไอออนลบเช่น F^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ฯลฯ

จำนวนลิแกนด์ที่ต่อโดยตรงกับอะตอมหรือไอออนกลางเรียกว่าเลขโคออดิเนชันหรือ Coordination number สำหรับเลขโคออร์ดิเนชันของสารประกอบเชิงซ้อนที่พบมากจะมีค่าเท่ากับ 2, 4 และ 6 โดยโครงสร้างของสารเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 2 จะเป็นเส้นตรง (Linear) ถ้ามีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 จะมีโครงสร้าง 2 แบบคือ เตตระฮีดรัล (Tetrahedral) และรูประนาบสี่เหลี่ยม (Square Planar) ส่วนโครงสร้างที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 จะเป็นแบบออกตะฮีดรัล (Octahedral)

ลิแกนด์เช่น NH_3 และ Cl^- เรียกว่าโมโนเดนเตตลิแกนด์ (Monodentate Ligand) เพราะต่างใช้อิเล็กตรอนคู่ว่างเพียง 1 คู่ ที่ครอบครอง 1 ตำแหน่ง และเกิดโคออดิเนตโคเวเลนต์กับโลหะไอออนกลาง บางลิแกนด์สามารถครอบครองมากกว่า 1 ตำแหน่ง จะเกิดพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์เกินกว่า 1 ตำแหน่ง เรียกลิแกนด์เหล่านี้ว่าโพลีเดนเตตลิแกนด์ หรือคีเลตติงลิแกนด์ (Chelating Ligand) เช่น เอทิลีนไดเอมีน [$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$] ที่ N ทั้ง 2 ตัว ต่างมีอิเล็กตรอนคู่ว่าง เมื่อรวมกับไอออนกลางจะครอบครอง 2 ตำแหน่ง เกิด 2 โคออดิเนตโคเวเลนต์บอนด์ ดังนั้นลิแกนด์จึงเป็นไบเดนเตตลิแกนด์

งานอุตสาหกรรมที่มีขั้นตอนการชุบโลหะโดยกระบวนการทางเคมี เช่นการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าและ Metal Finishing มักจะมีการใช้คีเลตติงเอเจนท์ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีคีเลตติงลิแกนด์ที่มีค่าคงที่สมดุลสูงและละลายน้ำได้ดี ค่าคงที่สมดุลจะขึ้นกับการก่อรูปเป็นวงคีเลตติงของโครงสร้างในสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งจะต่างกับสารเชิงซ้อนที่มีโมโนเดนเตตลิแกนด์ ที่มีค่าคงที่สมดุลต่ำกว่าเพราะโครงสร้างไม่มีการต่อเป็นวงและค่าคงที่สมดุลจะขึ้นกับพันธะของลิแกนด์ที่

จับกับโลหะ รูปที่ 3.2 แสดงการเปรียบเทียบให้เห็นถึงสูตรโครงสร้างและค่าคงที่สมดุลของสารเชิงซ้อนที่มีคีเลตติงลิแกนด์กับโมโนเดนเตตติงลิแกนด์ (หรืออาจเรียกว่ายูนิเดนเตตติงลิแกนด์)



รูปที่ 3.2 ผลของคีเลตติงลิแกนด์ที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุล (Hartinge, 1994)

สำหรับคีเลตติงเอเจนท์ที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรมที่การเคลือบหรือชุบผิวโลหะ แสดงดังตารางที่ 3.4

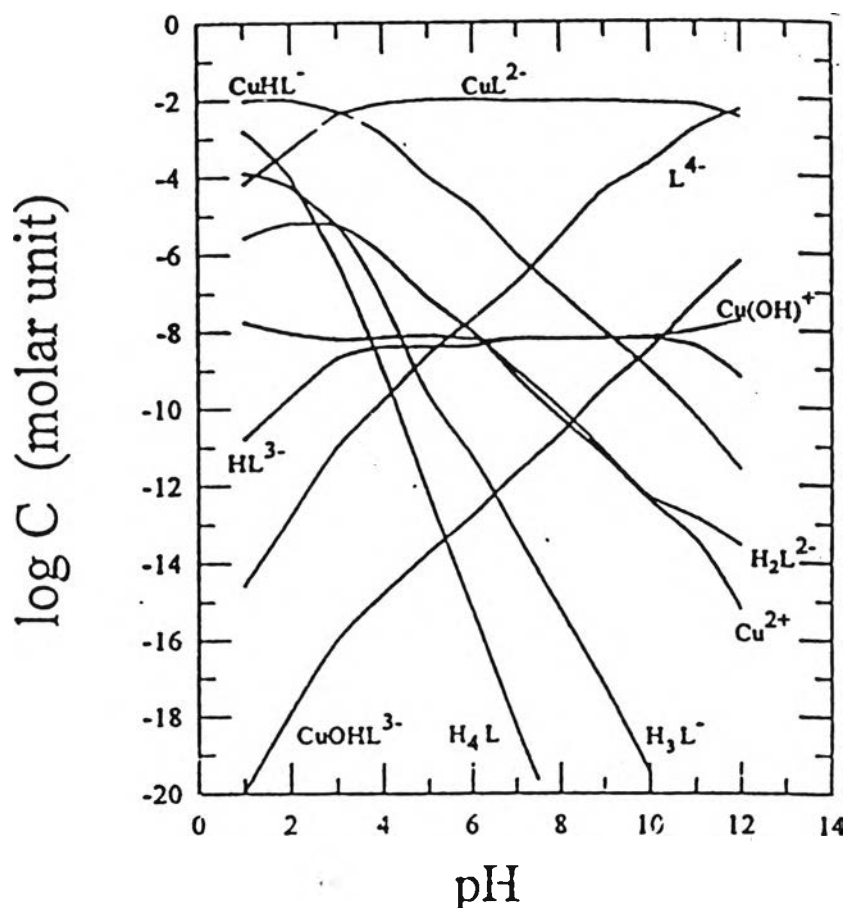
สำหรับในอุตสาหกรรมการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าจะใช้คีเลตติงเอเจนท์ในขั้นตอนการชุบโลหะโดยวิธีการทางเคมี โดยคีเลตติงเอเจนท์ที่นิยมใช้คือ EDTA และ สำหรับคีเลตติงเอเจนท์ตัวอื่นที่อาจใช้แทน EDTA คือ Quadrol หรือ Tartaric Acid ในที่นี้ขอกล่าวถึงเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทองแดงกับ EDTA

3.8.3.3 EDTA ประกอบด้วย 4 Carboxyl Group และ 2 Tertiary Nitrogen Atom เกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนท์กับโลหะทองแดงในได้สูงสุด 6 ตำแหน่งเกิดเป็นวงคีเลตจำนวน 5 วง ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงมาก

ตารางที่ 3.4 คีเลติงเอเจนท์ที่ใช้บ่อยในงานอุตสาหกรรมที่มีการเคลือบหรือชุบโลหะโดยวิธีการทางเคมี (Hartinge, 1994)

Complexant	Formula
Hydroxyl ion	OH^-
Cyanide ion	CN^-
Ammonia	NH_3
Pyrophosphate ion	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
Triphosphosphate ion	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$
Polyphosphate ion	$\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{n-}$
Triethanolamine (TEA)	$\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
Nitrilotriacetic acid (NTA)	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{cases}$
Ethylenediamine	$\text{N}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$
Ethylenediamine · tetracetic acid (EDTA)	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \begin{cases} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{cases} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{cases}$
NNN'N'-tetrakis- (2-hydroxy- propyl) ethylenediamine (Quadrol)	$\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \begin{cases} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \end{cases} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \end{cases}$
Tartaric acid	$\text{HOOC} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$
Citric acid	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
Gluconic acid	$\text{HOOC} \cdot \begin{matrix} \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{C} & \cdot & \text{C} & \cdot & \text{C} & \cdot & \text{C} \\ \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} \end{matrix} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

Juang, R.S. และ Siau, L.D., 1998 ได้แสดงการกระจายของ Species ที่ได้จากการทำ Mass balance ของสารละลายที่มี $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0.01\text{M}$ ที่ 298 K และ Ionic Strength = 0 ดังรูปที่ 3.3 ซึ่งจะเห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{2+} กับ EDTA จะมี 3 รูปคือ CuL^{2-} , CuHL^- และ CuOHL^{3-} (โดยที่ L คือ EDTA) จะพบว่าในช่วง pH 3-12 สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป CuL^{2-} แต่เมื่อ pH < 3 สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป CuHL^-



รูปที่ 3.3 แสดงการกระจายของ Species ของสารละลายที่มี $[Cu^{2+}] = [EDTA] = 0.01M$ ที่ 298 K และ ionic strength=0 (Juang,R.S. และ Siau,L.D.,1998)

เนื่องจากน้ำล้างจากกระบวนการชุบทองแดงโดยวิธีการทางเคมีจะมีสภาพค่าพีเอชเป็นต่าง (pH 11.5 ถึง 12) และมี EDTA มากเกินพอ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนจึงควรอยู่ในรูป CuL^{2-} โดยสมการสมดุลสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 3.2 (Hartinge, 1994)



ค่าคงที่สมดุล $K = 6.3 \times 10^{16}$

3.5 เทคโนโลยีในการบำบัดน้ำเสียจากการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า

ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าสามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการอย่างหนึ่งอย่างใดหรือหลายอย่างรวมกันดังต่อไปนี้ (Patterson, 1985)

1) การตกตะกอนทางเคมี (Precipitation) เป็นการเปลี่ยนรูปโลหะที่ละลายน้ำให้อยู่ในรูปของแข็ง สามารถทำได้โดยการทำอย่างหนึ่งอย่างใดต่อไปนี้

1.1) การเติมสารเคมีเพื่อไปทำปฏิกิริยากับโลหะหนักโดยตรง เกิดเป็นสารประกอบที่มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ เช่น การเติมซัลไฟด์เป็นต้น

1.2) การเปลี่ยนสมดุลย์ของปฏิกิริยาเคมี โดยการเติมสารที่จะทำให้ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ละลายน้ำมีค่าลดลง ได้แก่การปรับพีเอช

1.3) การเปลี่ยนอนุมูลเป็นสารประกอบเพื่อให้สารประกอบของโลหะนั้นมีค่าความสามารถในการละลายได้น้อยลง

2) การรวมตะกอน (Flocculation) เป็นกระบวนการทำให้ตะกอนรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้นสามารถตกตะกอนได้เร็ว

3) การตกตะกอน (Sedimentation) เป็นกระบวนการที่ใช้แยกของแข็งออกจากน้ำโดยสารประกอบโลหะหนักมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ สามารถตกตะกอนได้เร็ว โดยกระบวนการนี้มักจะต่อจากกระบวนการตกผลึกและกระบวนการรวมตะกอน

4) การกรอง (Filtration) เป็นกระบวนการที่ใช้แยกของแข็งออกจากน้ำ เนื่องจากตะกอนบางส่วนที่มีขนาดเล็กและแขวนลอยได้ ไม่สามารถแยกได้โดยการตกตะกอนเพียงอย่างเดียว

5) ออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation-Reduction) เป็นกระบวนการทางเคมีที่มีการเปลี่ยนค่าเลขประจุ เพื่อให้มีความเป็นพิษน้อยลง และสามารถกำจัดได้ง่ายขึ้น เช่น ไซยาไนต์ และโครเมียมประจุบวกหก

6) กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion Exchange) เป็นกระบวนการทางเคมี น้ำเสียที่มีโลหะหนักที่ประจุบวกหรือสารประกอบที่มีประจุลบ เมื่อผ่านเรซินก็จะถูกจับไว้ในเรซิน ทำให้น้ำทิ้งมีคุณภาพดี แต่หลังจากใช้งานสักระยะประสิทธิภาพจะต่ำลง ต้องมีการฟื้นฟูประสิทธิภาพ (Regeneration) และได้น้ำที่มีความเข้มข้นของโลหะหนัก หรือสารประกอบสูงมาก อาจนำกลับมาใช้ใหม่หรือกำจัดด้วยวิธีอื่น

7) การระเหย (Evaporation) เป็นการให้ความร้อนในการระเหยน้ำออกไป ทำให้ความเข้มข้นของน้ำเสียสูงขึ้น หรือกลายเป็นกากตะกอน พลังงานที่ใช้มาจากเชื้อเพลิง (Fuel) การถ่ายเทความร้อน (Heat Transfer) หรือใช้พลังงานจากดวงอาทิตย์

8) รีเวอร์สออสโมซิส (Reverse Osmosis) เป็นกระบวนการแยกน้ำออกจากน้ำเสีย โดยการให้แรงดันอัดน้ำเสียให้ผ่านเยื่อ (Semipermeable Membrane) ซึ่งเยื่อนี้จะมีคุณสมบัติยอมให้น้ำและสารบางตัวผ่านได้ ดังนั้นจะได้น้ำที่มีความสะอาดและน้ำเสียที่มีความเข้มข้นสูง กระบวนการนี้จะต้องใช้พลังงานมากและต้องมีการควบคุมคุณภาพของน้ำเสียเข้า

9) การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ถ่านกัมมันต์จะมีรูพรุนมาก มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักสูง เมื่อมีความสัมผัสกับน้ำเสียจะทำให้มลสารต่างๆ ถูกจับไว้ในช่องรูพรุนต่างๆ ทำให้น้ำทิ้งสะอาด แต่ถ่านกัมมันต์ที่ใช้งานแล้วไม่ควรกำจัดโดยการเผา

หลักเกณฑ์ในการเลือกใช้กระบวนการต่างๆอย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลายอย่างนั้นจะต้องพิจารณาความเหมาะสมต่างๆในหัวข้อดังต่อไปนี้

- 1) ลักษณะน้ำเสียก่อนการบำบัด
- 2) คุณภาพของน้ำทิ้งที่ต้องการ
- 3) พื้นที่ที่ต้องใช้ทั้งหมด
- 4) ค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียและตรวจสอบคุณภาพ
- 5) ความยากง่ายในการเดินระบบและความปลอดภัย
- 6) ความเป็นไปได้ในการนำของเสียกลับมาใช้ใหม่ หรือกากที่ต้องกำจัด

3.6 ไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์ (Hydrous Metal Oxides)

ไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์เป็นของแข็งซึ่งประกอบด้วยโลหะไฮดรอกไซด์หนึ่งหรือมากกว่านั้น เชื่อมต่อกับอนุภาคของน้ำ ไฮโดรเจน หรือออกซิเจน ทั้งนี้อาจรวมถึงโลหะไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ และโลหะออกไซด์ ด้วยเหตุผลที่ว่าในระบบสารละลายนั้นเคมีพื้นผิว (Surface Chemistry) ของสารต่างๆ ไม่แตกต่างกันมากนัก อย่างน้อยที่สุดก็เป็นส่วนประกอบของน้ำเหมือนกัน ไฮดรอกไซด์มักจะมีความชื้นสูงและเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

3.6.1. การเกิดไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์ (Hydrous Fe Oxides)

ไฮดรอกไซด์ของเหล็ก มักกระจายอยู่ทั่วไปทุกหนทุกแห่งไม่ว่าจะเป็นดินเหนียว ดิน หรือตะกอนต่างๆ โดยจะเคลือบอยู่บนผิวของแร่ธาตุนั้นๆ และจัดอยู่ในรูปของอนุภาคออกไซด์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าออกไซด์เปรียบเสมือนตะกอนของโลหะหนัก นอกจากนี้ออกไซด์ของโลหะหนักยังมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นสูงถึง 230 ถึง 320 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ FeOOH (Forstner และ Wittman, 1981)

3.6.1.1 รูปแบบของไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์

รูปแบบทางเคมีของเหล็กออกไซด์และไฮดรอกไซด์มักจะอยู่ในรูปของ Fe^{3+} ตัวอย่างเช่น $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 (Magnetite), Amorphous $FeOOH$ และ α - $FeOOH$ (Goetite)

3.6.1.2 แหล่งที่มาของไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์

ไอออนของเหล็กส่วนใหญ่จะเข้าสู่ระบบของเหลวหรือน้ำที่น้ำใต้ดินและน้ำผิวดิน ไอออนของน้ำใต้ดินมักจะอยู่ในรูปที่ถูกรีดิวซ์เป็นเหล็กที่มีประจุ+2 อีกทั้งยังสามารถละลายน้ำได้ แต่ในน้ำผิวดินที่มีออกซิเจนจะละลายน้ำอยู่นั้นจะพบว่า เหล็ก+2 จะถูกออกซิไดส์เป็น $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)$ ซึ่งไม่สามารถละลายน้ำได้และยังจะเกิดเฉพาะช่วงพีเอชต่างเท่านั้น

3.6.1.3 กระบวนการและปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์

Stum และ Lee (1960) ถูกอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) ว่าได้ทำการศึกษา การเกิดออกซิเดชันของเหล็กประจุ+2 เป็น +3 ซึ่งพบว่าในพีเอชเท่ากับ 5 นั้นใช้เวลา 2 ถึง 3 ชั่วโมง แต่ในขณะที่พีเอชประมาณ 7 ใช้ระยะเวลาแค่เพียง 2 ถึง 3 นาทีเท่านั้น



ไฮดรอกไซด์ไอออนจะชอบจับกับ Fe^{3+} มากกว่าต่างอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยที่เหล็กเฟอร์ริก นั้นจะถูกไฮโดรไลซิสให้ไปอยู่ในรูปที่ไม่สามารถละลายน้ำของเฟอร์ริกออกไซด์ได้ Stum และ Morgan (1960) ถูกอ้างถึงใน Forstner และ Wittman (1981)



แต่ในสภาวะธรรมชาติของระบบของเหลวหรือน้ำนั้น เหล็กประจุ +3 สามารถที่จะเชื่อมต่อกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ดีเท่ากับลิแกนด์อื่นๆเช่นฟอสเฟตหรือสารประกอบอินทรีย์ โดยจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทั้งที่สามารถละลายน้ำได้และไม่สามารถละลายน้ำได้

3.6.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์มีอยู่หลายประการดังต่อไปนี้

- 1) เหล็กที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนละลายน้ำเป็นเฟอร์ริก ในช่วงที่พีเอชสูงกว่า 7 เพียงเล็กน้อย

2) สารประกอบอินทรีย์ ที่ประกอบด้วยกลุ่มไฮดรอกซิ และคาร์บอกซิลิก นั้นจะช่วยในการรีดิวซ์เหล็กประจุ+3 นอกจากนี้ยังช่วยในการเร่งอัตราการเกิดออกซิเจนด้วยนั้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อเกิดเหตุการณ์เช่นนี้เกิดขึ้น ระบบของเฟอร์รัสและเฟอร์ริกนั้นจะเป็นแค่เพียงตัวเร่งอัตราในการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ด้วยออกซิเจน Stum and Morgan (1960) ถูกอ้างถึงใน Forstner และ Wittman (1981)

3) ไฮดรอกไซด์ออกไซด์ กับโลหะหนักจะส่งผลกระทบต่อซึ่งกันและกัน ซึ่งไม่ใช่เฉพาะแต่ไฮดรอกไซด์ออกไซด์เท่านั้นที่มีอิทธิพลต่อโลหะหนัก แต่โลหะหนักอย่างเช่นทองแดงก็มีผลต่อไฮดรอกไซด์ออกไซด์เหล่านี้ด้วย โดยทองแดงนั้นเป็นตัวเร่งอัตราการเกิดออกซิเดชันของเฟอร์รัสซัลเฟตด้วยออกซิเจนละลายน้ำ ซึ่งสามารถยืนยันเหตุผลนี้ด้วยการเกิดออกซิเดชันของเหล็กกระหว่างการบำบัดน้ำดี Stum and Morgan (1960) ถูกอ้างถึงใน Forstner และ Wittman (1981)

4) คอลลอยด์ของ $Fe(OH)_3$ สามารถดูดติดบน เคลย์มินเนอรอล (Clay Minerals) ได้ ถ้า Ionic Product ของ Fe^{3+} และ $3OH^-$ มีค่าเกินกว่า Solubility Product Subramanian และ Gibbs (1972) ถูกอ้างถึงใน Forstner and Wittman (1981) พบว่าถ้าขนาดของเคลย์มินเนอรอล (clay minerals) ยิ่งเล็กเหล็กไฮดรอกไซด์หรือเหล็กออกไซด์จะสร้างแรงยึดเหนี่ยวกับเคลย์มินเนอรอลมากยิ่งขึ้น เปรียบเสมือนเคลือบอยู่บนเคลย์มินเนอรอล

3.6.3 ไฮดรอกซิดิกที่เคลือบบนเคลย์มินเนอรอล (Hydroxidic Coating on Clay Minerals)

จากการศึกษาถึงการเคลื่อนที่ของเหล็กมาเกาะติดบนเคลย์มินเนอรอลนั้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ระหว่างสถานะอินทรีย์ของเคลย์มินเนอรอลกับเหล็กออกไซด์ต่างๆเช่น Geotite, Lepidocrocite, Hematite และเหล็กออกไซด์อื่นที่ไม่สามารถนิยามได้ เหล็กที่ได้กล่าวถึงมานั้นเป็นผลึกที่แย้ เรียกว่า Poor Crystallinity ซึ่งจะมีสีเหลือง น้ำตาล หรือสีแดงของดิน และสามารถสัมผัสกับ เคลย์มินเนอรอลโดยที่ฟิล์มของออกไซด์นั้นจะเคลือบอยู่บนผิวของธาตุนั้นๆ

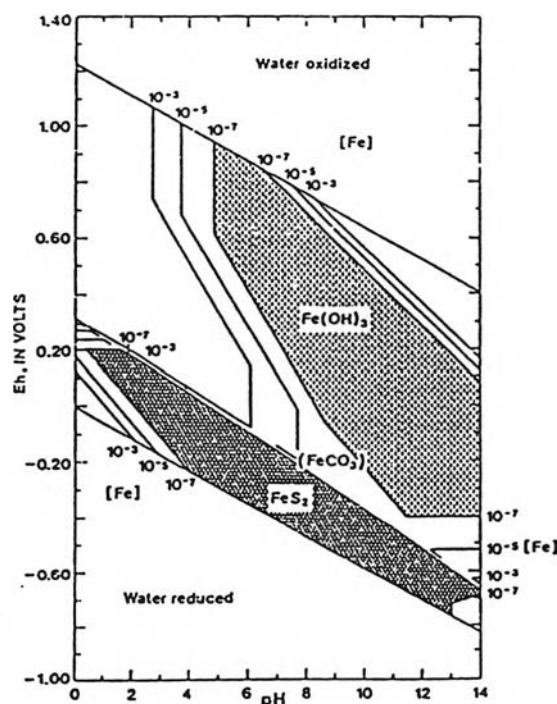
Fripat และ Gastuche (1952) ถูกอ้างถึงใน Forstner และ Wittman (1981) พบว่าปริมาณของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบอยู่บน ดินคาโอลิไนท์ เป็น 10 เท่าของความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ตัวอย่างเช่น ดินคาโอลิไนท์ ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ 5 meq/100g และยังสามารถได้ประมาณ 50 meq Fe^{3+} /100g

ไฮดรอกไซด์ของเหล็ก แอมกานีส อลูมินัม และโครเมียม มักมีประจุบวกและไม่มีรูปร่างที่แน่นอน (Amorphous) เมื่อเวลาผ่านไปจะกลายเป็นผลึก (Crystalline) และเปลี่ยนเป็นประจุลบอย่างช้าๆ (Rutherford, 1952 ถูกอ้างถึงใน Forstner and Wittman, 1981) เหล็กออกไซด์ชอบที่จะ

ดูดติดบนผิวเรียบ (มีประจุลบ) มากกว่าที่ขอบของผลึกคาโอลิไนท์โดยจะเกิดที่ค่าพีเอชต่ำกว่าค่าไอโซอิเล็กทริก (Isoelectric) ของเหล็กออกไซด์เล็กน้อย Follet (1965) ซึ่งถูกอ้างถึงใน Forstner and Wittman(1981) ได้แนะนำว่า การดูดติดของคอลลอยด์ของเหล็กออกไซด์ที่มีประจุบวกนั้น เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างคูลอมบ์ (การดูดติดทางกายภาพ) มากกว่าแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี

3.6.4 ความสามารถในการละลายของเหล็ก

ส่วนใหญ่เหล็กในสถานะของแข็ง (Solid Phase) จะแบ่งออกเป็น 3 เฟส ซึ่งจะอยู่ในรูปของ FeS , FeS_2 และ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ตามลำดับ โดยปกติในแหล่งน้ำธรรมชาติจะประกอบไปด้วย ซัลเฟต ประมาณ 96 มิลลิกรัมต่อลิตร, ไบคาร์บอเนตประมาณ 61 มิลลิกรัมต่อลิตร และเหล็กละลายน้ำอยู่ประมาณ 5.6 ไมโครกรัมต่อลิตร (Forstner และ Wittman,1981) ส่วนกรณีที่มีความเข้มข้นของไบคาร์บอเนตสูงกว่าค่าดังกล่าวนี้ทำให้สามารถจัดสถานะของแข็งของเหล็กอยู่ในเฟสที่ 4 คือ FeCO_3 แสดงได้ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งจะแสดงทั้งค่าการละลายของเหล็กเป็นโมลต่อลิตร กับขอบเขตความคงตัวของเหล็กในสถานะของแข็ง (พื้นที่แรเงา) และรูปที่ 3.4 จะแสดงสถานะของแข็งของเหล็กภายในของเขตระหว่างเส้นแสดงค่าการละลายที่ 10^{-7} โมลต่อลิตร สำหรับ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ นั้นจะอยู่ภายในสภาวะออกซิไดซิง (เหล็กประจุ+3) และ FeS_2 จะอยู่ภายใต้สภาวะรีดิวซิง (เหล็กประจุ+2)



รูปที่ 3.4 pH and Eh Field of Stability of Iron (Forstner และ Wittman,1981)

จากรูปที่ 3.4 จะแสดงให้เห็นชัดเจนว่าความสามารถในการละลายของเหล็กนั้นจะมีค่าต่ำมากระหว่างค่า Eh-pH ที่ต่างกัน 2 ค่า ค่าตัวแรกจะอยู่ในสภาวะรีดิวซิงอย่างเหนียวแน่นครอบคลุมช่วงพีเอชที่กว้างมาก และแสดงความคงตัวในรูปของไพไรต์ (FeS_2) ค่าที่สองเป็นสภาวะออกซิไดซ์ปานกลางที่พีเอชมากกว่า 5 และอยู่ในสภาวะคงตัวของ $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ระหว่างของเขตทั้งสองนี้เหล็กสามารถละลายน้ำได้ที่พีเอชต่ำๆ และยังสามารถเห็นได้จากไดอะแกรมแสดงค่าการละลายว่า ถ้าหากค่า Eh หรือ pH นั้นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจะมีผลต่อความสามารถในการละลายของเหล็กมาก และในกรณีของเหล็กนี้ถ้า $[(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)_3]$ solution (Ionic Product) มีค่ามากกว่าค่าการละลายได้ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาแล้วเหล็กก็จะตกผลึกเป็น $\text{Fe}(\text{OH})_3$

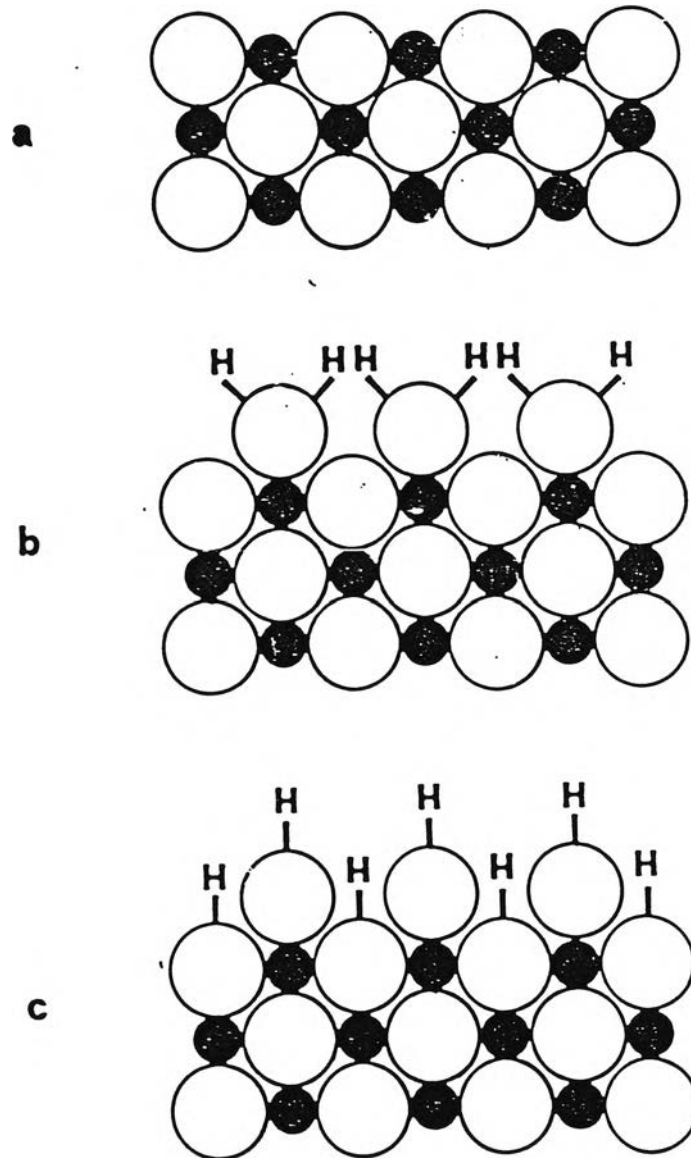
3.7 การดูดติดของสารอนินทรีย์บนผิวสัมผัสของของแข็งและของเหลว

อะตอมไอออนและโมเลกุลที่อยู่บนผิวจะไม่ค่อยเสถียร เนื่องจากความไม่สมดุลของแรงกระทำทางเคมี ความไม่สมดุลนี้อาจจะแสดงในเทอมของพลังงานที่ผิว (Surface Energy) ดังนั้นเฟสของแข็งที่กระจายตัวอยู่ในเฟสอื่นมีแนวโน้มลดพลังงานที่ผิวลง โดยการลดพื้นผิวหรือการดูดติดผิวโมเลกุล และไอออนจากเฟสข้างเคียง

3.7.1 ปฏิกิริยาบนผิวสัมผัสของออกไซด์และน้ำ

รูปที่ 3.5 แสดงรูปตัดขวางของชั้นพื้นผิวออกไซด์โลหะ ไอออนของโลหะในชั้นพื้นผิวมีจำนวนโคออดิเนตที่ลดลงดังนั้นลักษณะเหมือน กรดเลวิส (Lewis Acid) การเกิดของ Lewis Acid Site บนผิวของตัวอย่างออกไซด์แห้งได้ถูกตรวจสอบโดยนักวิจัยหลายคนในสภาพที่มีน้ำ ไอออนโลหะที่ผิวมีแนวโน้มที่จะจับคู่มอเลกุลของน้ำ (Atkinson และ Posner, 1972 ถูกอ้างถึงใน Forstner และ Wittman, 1981) ตามรูปที่ 3.5b บนพื้นผิวที่มีออกไซด์มาก การจับคู่มอเลกุลของน้ำจะเกิดได้อย่างง่ายดายตามรูปที่ 3.4c การใช้อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy, IR) แสดงถึงการเกิดกลุ่มไฮดรอกซิลบนผิวออกไซด์ ความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซิล บนผิวสามารถประมาณน้ำหนักที่หายไปจากการให้ความร้อนจาก BET Treatment ของการดูดติดไอน้ำ จาก D_2O_2 Exchange และจากปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ต่างๆ เช่น HClO_4 , H_3PO_4 , NaOH และ CH_3MgI ค่าความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซิลแสดงตามตารางที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวออกไซด์ส่วนใหญ่จะมีกลุ่มไฮดรอกซิล อยู่ระหว่าง 7-10 ต่อ 100 \AA^2 จำนวนที่แน่นอนขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างผลึก ธรรมชาติของรอยแยกบนพื้นผิวและการบำบัดเบื้องต้น ดังนั้นออกไซด์ชนิดต่างๆ มีความแตกต่างตามอัตราการเกิดไฮดรอกซี (Hydroxylation) และอัตราการลดไฮดรอกซี (Dehydroxylation)

เป็นที่ทราบกันว่า Hydroxylation ของ SiO_2 เป็นกระบวนการที่ช้า ในขณะที่กลุ่มไฮดรอกซิลบน $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ ThO_2 เกิดได้อย่างรวดเร็ว



รูปที่ 3.5 รูปตัดชั้นพื้นผิวออกไซด์โลหะ : ไอออนโลหะ ● ; ไอออนออกไซด์ ○
(Anderson และ Rubin, 1981)

- ไอออนที่ผิวอยู่ในลักษณะที่ไม่อิ่มตัว
- ในสถานะที่มีน้ำ ไอออนโลหะที่ผิวจะจับคู่กับโมเลกุลของน้ำ
- การดูดติดทางเคมี (Chemisorption) ก่อให้เกิดผิวไฮดรอกซิล

จากรูปที่ 3.5c จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของออกไซด์โลหะมีกลุ่มไฮดรอกซิล 2 ชนิดคือ

- 1) กลุ่มไฮดรอกซิลที่มีพันธะกับไอออนโลหะ 1 ไอออน (A-type Group)
- 2) กลุ่มไฮดรอกซิลที่มีพันธะกับไอออนโลหะ 2 ไอออนหรือมากกว่า (B-type Group)

ทฤษฎีนี้ถูกอธิบายโดย Boehm ถูกอ้างถึงใน Anderson และ Rubin, 1981 ซึ่งกล่าวว่า 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 3.5 นักวิจัยหลายท่านอธิบายพฤติกรรมของผิวกลุ่มไฮดรอกซิลแบบ Protolytic บน SiO_2 , TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-FeOOH$, $Fe(OH)_3$ โดยใช้แบบจำลอง โพลีอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะเหมือนกัน นอกจากนี้ความแตกต่างในสภาวะแวดล้อมทางเคมีตรวจพบโดยความถี่ในการสั่นไม่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติ กรด ด่าง ของผิวกลุ่มไฮดรอกซิล

ตารางที่ 3.5 ความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซิลบนผิว (Anderson และ Rubin, 1981)

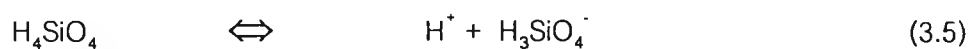
ออกไซด์	จำนวน OH/100 A2	วิธี
SiO_2 amorphous	4.8	D_2O
	5.1	NaOH
TiO_2 anatase	4.5	NaOH
	4.9	D_2O
	2.8	H_3PO_4
CeO_2	4.3	CH_2N_2
SnO_2	2.0	CH_2N_2
$\eta-Al_2O_3$	4.8	CH_3MgI
$\gamma-Al_2O_3$	10	Weight loss
$\alpha-Fe_2O_3$	5.5	BET
	9.1	CH_2N_2
ZnO	6.8 – 7.5	BET

3.7.2 ปฏิกริยาบนผิว Hydroxylated

อนุภาคออกไซด์ไฮดรอกซิลเลทเตด (Hydroxylated) สามารถอธิบายโดยใช้ Polymeric Oxo Acid ดังนั้นสามารถทำนายปฏิกิริยาของมันจากคุณสมบัติทางเคมีของ Monomeric Acids ออกไซด์ที่เป็นที่สนใจส่วนใหญ่ที่มี Monomer $Mn(OH)^0$, $Al(OH)^0$ ฯลฯ ไม่เป็นที่รู้จักกันมากนัก อย่างไรก็ตาม Monomer ซิลิกาได้มีการศึกษามากแล้ว ปฏิกิริยาที่สำคัญของ Orthosilicic Acid (H_4SiO_4) มีดังต่อไปนี้

3.7.2.1 พฤติกรรมแบบ Protolytic

H_4SiO_4 เป็นกรดอ่อนซึ่งมีความสามารถในการแตกตัวตามสมการสมดุลดังนี้



ค่าคงที่ของ Macroscopic Acidity $K_a = 3.726 \times 10^{-10}$, 3M $NaClO_4$, $25^\circ C$ และที่ $I=0$ ค่า $K_a = 9.3 \times 10^{-11}$, ในสารละลายไม่เกิด แคทไอออนิก Si(IV) สปีชีส์นั้นหมายความว่า $H_3SiO_4^-$ และ $-(SiOH_2^+)$ จะต้องเป็นกรดแก่

3.7.2.2 การฟอร์มตัวของสารเชิงซ้อน

H_4SiO_4 เกิด Complex กับ ไอออนของโลหะ Divalent และ Trivalent (Weber และ Stump อ้างถึงใน Anderson และ Rubin, 1981) รายงานการเกิด Complex ของ $FeOSi(OH)_3^{2+}$ และสรุปว่า $FeOSi(OH)_3^{2+}$ เป็น Innersphere Complex พบว่า Ca^{2+} และ Mg^{2+} เกิด Complex ของส่วนประกอบ $MOSi(OH)_3^+$

สปีชีส์ที่สองอาจจะเกิดจากสารคีเลต (Chelate) คือ $MO_2Si(OH)_2$ หรือ $M(OSi(OH)_3)_2$ หรือส่วนผสมทั้งสอง ความสัมพันธ์ดังกล่าวมีส่วนคล้ายคลึงระบบ Mg^{2+} และ H_2CO_3 ค่าคงที่ของ Silicato Complex (ตารางที่ 3.6) มีลักษณะลำดับเหมือนค่าคงที่ของ Hydroxo Complex $Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$

3.7.2.3 การแลกเปลี่ยนลิแกนด์

เป็นที่ทราบกันว่า H_4SiO_4 ทำปฏิกิริยากับ F^- ตามสมการ



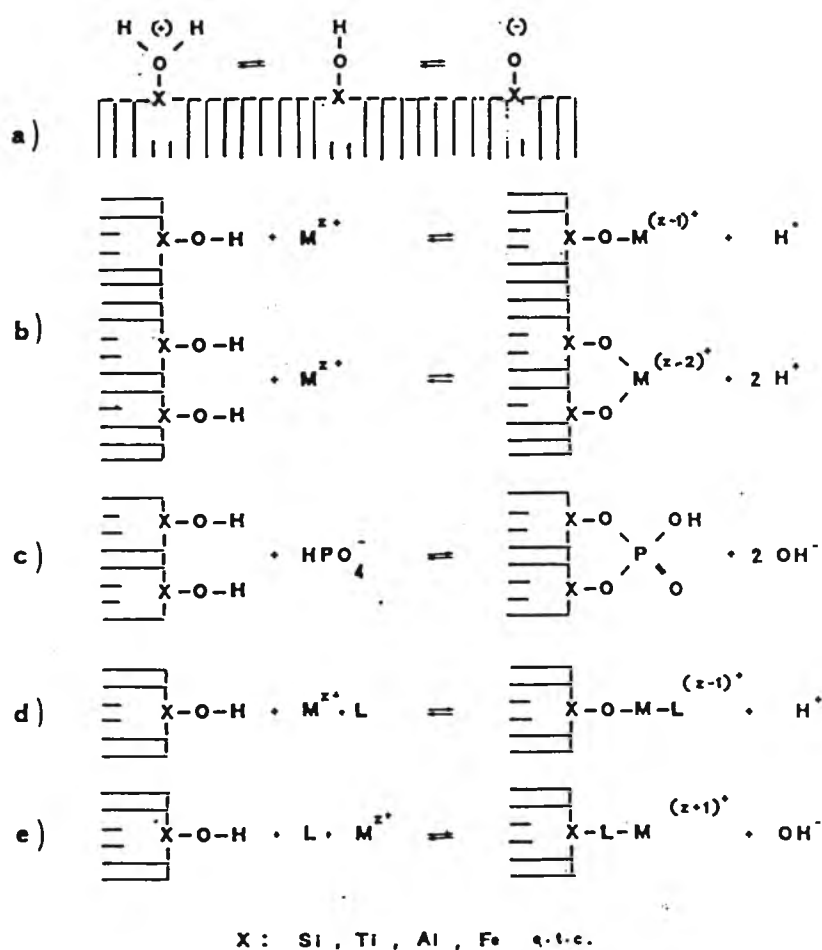
ค่าคงที่สมดุลคือ $\log K = 24.9 \pm 0.1$ (25°C , $I=0.5\text{M NaClO}_4$)

ดังนั้น Hard Lewis Acid คือ Si^{4+} มีแนวโน้มที่จะแลกเปลี่ยนกับลิแกนด์อื่น OH^- และ Hard Lewis Base F^-

ตารางที่ 3.6 ค่าคงที่ของ Silicato Complex ที่ 25°C (ที่มา: Anderson และ Rubin, 1981)

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

จากข้อสังเกตที่กล่าวมาทั้งหมด เราสามารถวาดรูปแบบจำลองเชิงทฤษฎีของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้หลายแบบบนผิว ไฮดรอกซิลเลทเตด ตามรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ปฏิกิริยาการจับคู่ (Coordination) บนผิวสัมผัสของออกไซด์และน้ำ

(Anderson และ Rubin, 1981)

- ปฏิกิริยากรด-ด่างของกลุ่มไฮดรอกซิลที่ผิว
- กลุ่มไฮดรอกซิล ที่ขาดโปรตอนโดยการจับคู่กับไอออนโลหะละลาย
- ไฮดรอกซิลที่ผิวแทนด้วย ลิแกนด์ที่ละลาย
- ไอออนของโลหะละลายจับคู่กับไฮดรอกซิลที่ขาดโปรตอนและลิแกนด์ที่ละลาย
- ลิแกนด์ที่ละลายจับคู่กับ X และ โลหะละลาย M

3.7.3 การแทนที่กลุ่ม ไฮดรอกซิลบนผิวโดยไอออนลบพิเศษบางชนิด

เนื่องจากไอออนของโลหะในสารประกอบ เช่น SiO_2 , TiO_2 , AlOOH , และ FeOOH เป็น Hard Lewis Acid ทำให้ผิวหน้าที่มี กลุ่มไฮดรอกซิลของมันถูกแทนที่โดย ฟลูออไรด์ และ ออกซีแอนไอออนได้ดังที่แสดงในรูป 3.6c มีการศึกษามากมายที่ยืนยันว่าฟลูออไรด์, ฟอสเฟต, อาร์เซเนต และออกซีแอนไอออนอื่นๆ สามารถดูดติดบนสารประกอบดังกล่าว การคำนวณจากตัวเลขที่สังเกตได้ในเทอมของ Equilibrium Model จะคำนวณได้ยากเนื่องจากสาเหตุ 2 ประการ

- 1) การดูดซับของแอนไอออนมักจะมีเพียงบางส่วนที่ย้อนกลับได้
 - 2) ส่วนใหญ่ของการศึกษาการดูดติดของแอนไอออนจะทำในเงื่อนไขที่ว่า ความหนาแน่นของผิวหน้าของแอนไอออนที่ดูดติดสูง
- ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้ากับแอนไอออนละลายอาจจะถูกรบกวนโดยปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างสปีชีส์ของตัวดูดติด

3.8 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

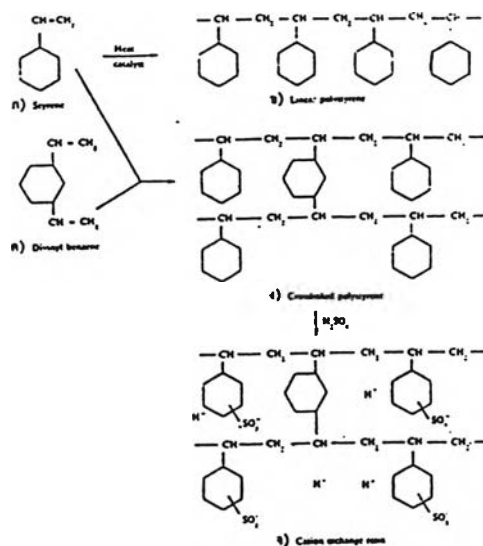
3.8.1 หน้าที่ของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน มี 2 ประการ ดังนี้

- 1) กำจัดไอออนต่างๆออกจากน้ำ เช่น Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- เป็นต้น นอกจากนี้ในบางครั้งเรซินอาจใช้กำจัดโลหะพิษต่างๆออกจากน้ำได้อีกด้วยแต่ทั้งนี้จำเป็นต้องใช้เรซินที่สังเคราะห์เป็นพิเศษ โลหะพิษที่ใช้เรซินกำจัดออก เช่น ทองแดง ตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม โครเมียม โคบอลต์ ฯลฯ
- 2) ทำให้ไอออนต่างๆ มีความเข้มข้นสูงมากขึ้น ส่วนนี้จะเกิดหลังจากได้น้ำสะอาดแล้วกล่าวคือ ไอออนที่ถูกกำจัดออกจากสารละลาย จะหลุดออกมาพร้อมกับสารละลายรีเจนเนอแรนต์ (Regenerant) ในระหว่างการทำรีเจนเนอแรชัน (Regeneration) เนื่องจากปริมาตรของสารละลายรีเจนเนอแรนต์ต่ำกว่าปริมาตรของสารละลายซึ่งเป็นที่อยู่เดิมของไอออนดังนั้นความเข้มข้นใหม่ของไอออนจึงสูงมาก ลักษณะเช่นนี้เท่ากับเป็นการทำให้ไอออนซึ่งเดิมเจือจางมากมีความเข้มข้นขึ้นหลายเท่า

โดยปกติสารแลกเปลี่ยนไอออน มักออกแบบเพื่อกำจัดสารละลายที่อยู่ในรูปไอออนเท่านั้น และไม่ใช้ในการกรองคอลลอยด์หรือโมเลกุลขนาดใหญ่ แต่ถ้าหากภาวะการกรองอยู่ในระดับต่ำ สารแลกเปลี่ยนไอออนอาจทำหน้าที่ได้ทั้งสองอย่างพร้อมกัน สำหรับการใส่สารแลกเปลี่ยนไอออนให้ทำหน้าที่อื่นๆนอกเหนือจากที่กล่าวมา เช่น อาจใช้เป็นสารเกาะติดผิว (Adsorbent) หรือเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นต้นแต่มีโอกาสเกิดขึ้นน้อย

3.8.2 โครงสร้างของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

โครงสร้างของเรซินมีความสำคัญต่อการกำหนดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินจะมีโครงร่างคล้ายตาข่ายสามมิติ โดยมีกลุ่มไอออนที่มีประจุอยู่ตามตำแหน่งต่างๆ บนตาข่าย เรียกว่า Matrix ส่วนหมู่ไอออนที่มีประจุไฟฟ้าที่อยู่บนตำแหน่งต่างๆ ของตาข่ายเรียกว่า Functional Group ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดพฤติกรรมต่างๆ ของเรซิน โครงร่างของเรซินเป็นส่วนที่ทำให้มันมีรูปร่างเป็นอย่างไรที่ปรากฏ และรูปร่างอยู่ได้โดยไม่ละลายน้ำ และไม่แตกหักโดยง่าย โครงร่างนี้สร้างขึ้นจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำนวนมากและเป็นชนิดเดียวกันต่อกันเป็นสายยาว และมีไฮโดรคาร์บอนอีกชนิดหนึ่งมาทำหน้าที่ประสาน เพื่อให้เกิดเป็นรูปสามมิติที่มีความโปร่งหรือความพรุน ดังรูปที่ 3.7 ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นต้นกำเนิด คือ Styrene (รูป ก.) เมื่อหลายโมเลกุลมาต่อกันจะเป็นโพลีเมอร์(รูป ข.)เป็นสายยาว การต่อกันเป็นสามมิติเกิดขึ้นได้เมื่อมีตัวประสานคือ Divinylbenzene (รูป ค.) ทำให้ได้โครงร่างของเรซิน (รูป ง.) ซึ่งยังไม่มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน การเติมหมู่ไอออนเช่นหมู่ซัลโฟนิค ($-\text{SO}_3^-$) ทำให้ได้เรซินที่มีอำนาจอย่างสมบูรณ์ ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นต้นกำเนิด คือ Styrene (รูป ก.) เมื่อหลายโมเลกุลมาต่อกันจะเป็นโพลีเมอร์ (รูป ข.)เป็นสายยาว การต่อกันเป็นสามมิติเกิดขึ้นได้เมื่อมีตัวประสานคือ Divinylbenzene (รูป ค.) ทำให้ได้โครงร่างของเรซิน (รูป ง.) ซึ่งยังไม่มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน การเติมหมู่ไอออนเช่นหมู่ซัลโฟนิค ($-\text{SO}_3^-$) ทำให้ได้เรซินที่มีอำนาจอย่างสมบูรณ์ (มันสิน,2529)



รูปที่ 3.7 โครงร่างของเรซิน (มันสิน,2529)

ความโปร่งหรือความพรุนของเรซินขึ้นอยู่กับความเหนียวแน่นของการประสาน (Degree of Crosslinkage) ซึ่งวัดได้จากปริมาณของตัวประสาน ถ้าปริมาณของตัวประสานมาก โครงร่างของเรซินจะแข็งและทึบแต่ถ้าปริมาณของตัวประสานน้อย โครงสร้างของเรซินจะอ่อนและโปร่ง

ความโปร่งหรือความพรุนของเรซินมีความสำคัญต่อการกำหนดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Exchange Capacity) และกำหนดลักษณะอื่นๆของเรซินด้วย เช่น ความชื้นใน เรซิน เป็นต้น คือเรซินจะต้องมีความพรุนพอเพียงที่จะทำให้ไอออนต่างๆ เคลื่อนที่เข้าออกได้สะดวก จึงจะมีการแลกเปลี่ยนไอออนได้ เรซินที่มี Degree of Crosslinkage ต่ำเกินไปจะมีความพรุนมาก ทำให้อมน้ำได้มาก แต่สลายตัวได้ง่ายเนื่องจากแรงยึดเหนียวหรือแรงประสานต่ำ

การบวมหรือการพองน้ำของเรซินที่มี Degree of Crosslinkage ต่ำๆทำให้ปริมาตรของเรซินเพิ่มขึ้นได้มาก ดังนั้นความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คิดต่อปริมาตร (เช่น meq/mL) จึงมีค่าลดหรือเพิ่มตามการลดหรือเพิ่มของ Degree of Crosslinkage

หมู่ไอออน (Functional Group) ของเรซินเป็นตัวกำหนดพฤติกรรมต่างๆ ของเรซิน เช่น ความสามารถหรืออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น เช่น หมู่ซัลโฟนิค ($-SO_3^-$) ทำให้เรซินมีประจุลบประจำตัว และเรียกว่า Cationic Resin ซึ่งใช้ในการกำจัดไอออนบวกออกจากน้ำ ส่วนหมู่ อามีน(Amine) เช่น $RRNH_2^+$ ทำให้เรซินมีประจุบวกประจำตัวและเรียกว่า Anionic Resin สามารถกำจัดไอออนลบออกจากน้ำได้

เรซินที่สังเคราะห์โดยกระบวนการทางเคมีที่นิยมใช้กันแพร่หลายในปัจจุบัน จึงมีโครงร่าง เป็นพวก Polystyrene ที่รวมตัวอยู่ร่วมกับ Divinylbenzene โดย Functional Group ของ Cation Exchanger จะเป็นพวก Sulfonic, Carboxylic หรือ Phosphonic ส่วนเรซินที่นำไปใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนประจุลบ (Anion Exchanger) จะเป็นพวกที่มี Functional Group เป็นพวก Quaternary Ammonium, Primary Amine, Secondary Amine

3.8.3 การจำแนกประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

เรซินแต่ละชนิดสามารถเปรียบเทียบได้กับกรดหรือด่างซึ่งมีทั้งอ่อนและแก่ ทำให้มีการแบ่งประเภทของเรซิน ตามความเป็นกรดหรือด่างได้ 4 ชนิดดังนี้

- 1) เรซินแบบกรดแก่ (Strong Acidic Cationic Resin)
- 2) เรซินแบบกรดอ่อน (Weak Acidic Cationic Resin)
- 3) เรซินแบบด่างแก่ (Strong Basic Anionic Resin)
- 4) เรซินแบบด่างอ่อน (Weak Basic Anionic Resin)

3.8.3.1 เรซินแบบกรดแก่

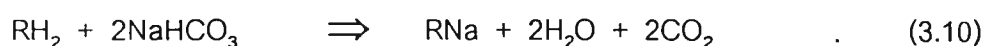
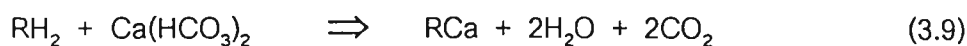
หน้าที่ของเรซินแบบกรดแก่ คือใช้ไอออนบวกของตัวเอง (มักเป็น H^+ หรือ Na^+) แลกกับไอออนที่ต้องการกำจัดออกจากน้ำ เช่น Ca^{2+} , Mg^{2+} เป็นต้น H^+ หรือ Na^+ เป็นส่วนที่เคลื่อนที่ได้ของหมู่ไอออนของเรซิน ยกตัวอย่างเช่น เรซินแบบกรดแก่จะมีหมู่ซัลโฟนิก หรือ $-SO_3^-$ เป็นหมู่ไอออน ซึ่งจับติดอยู่กับโครงไฮโดรคาร์บอน หมู่ซัลโฟนิกนี้อาจอยู่ในรูปของ H^+ ดังเช่น $SO_3^-H^+$ หรืออยู่ในรูปของ Na^+ เช่น $SO_3^-Na^+$ ก็ได้ เรซินทุกชนิดต้องหมดอำนาจเมื่อใช้ไปชั่วระยะเวลาหนึ่ง แต่สามารถเรียกอำนาจกลับคืนได้อีกโดยการทำรีเจนเนอเรชัน เรซินที่อยู่ในรูปของ Na^+ ต้องรีเจนเนอเรตด้วยเกลือแกง($NaCl$) ดังนี้



3.8.3.2 เรซินแบบกรดอ่อน

เรซินแบบนี้แตกต่างจากเรซินแบบกรดแก่ที่ตัวหมู่ไอออน กล่าวคือในขณะที่เรซินแบบกรดแก่มีหมู่ซัลโฟนิก เรซินแบบกรดอ่อนจะมีหมู่คาร์บอกซิลิก ($-COOH$ หรือ $COONa$) หมู่ซัลโฟนิกอาจเทียบเท่ากับกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ซึ่งเป็นกรดแก่ ส่วนหมู่คาร์บอกซิลิกอาจเทียบเท่ากับกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) ซึ่งเป็นกรดอ่อน เรซินชนิดนี้แตกตัวเป็นไอออนได้น้อยมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรด ทำให้ไม่สามารถใช้แลกเปลี่ยนไอออน ให้กับเกลือที่ได้จากกรดแก่ เช่น $NaCl$, $CaSO_4$ อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการรีเจนเนอเรชัน สูงถึง 80% โดยมีกรดแก่หรือกรดอ่อน หรือเกลือแกงเป็นตัวรีเจนเนอเรนท์

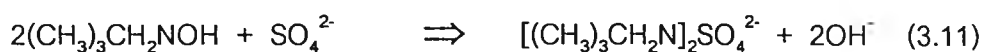
ตัวอย่างของการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินแบบกรดอ่อน



จะเห็นได้ว่า เรซินแบบกรดอ่อนนี้ สามารถกำจัดความเป็นด่าง (Alkalinity) ได้

3.8.3.3 เรซินแบบต่างแก

เรซินแบบต่างแกมีหน้าที่หลักคือใช้ไอออนลบของตน (มักเป็น OH^- หรือ Cl^-) แลกกับไอออนลบในน้ำที่ต้องการกำจัดออก เช่น HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- เป็นต้น หมู่ไอออนของเรซินแบบต่างแกมักเป็น Quaternary Amine ตัวอย่างเช่น $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{N}^+$ ไอออนอิสระมักเป็น Cl^- หรืออาจเป็น OH^- ปฏิบัติการในการแลกเปลี่ยนไอออนและรีเจนเนอเรชัน เป็นปฏิกริยากลับซึ่งกันและกันดังนี้



สารรีเจนเนอเรนต์อาจเป็น NaCl หรือ NaOH ทั้งนี้แล้วแต่ว่าเรซินอยู่ในรูปใด

3.8.3.4 เรซินแบบต่างอ่อน

การกำจัดไอออนของเรซินแบบนี้ นับว่าแตกต่างจากเรซินอีก 3 ประเภท เนื่องจากไม่ได้มีการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินชนิดนี้กำจัดได้เฉพาะกรดแก่ เช่น HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ออกจากน้ำ และไม่สามารถกำจัดกรดอ่อน เช่น CO_2 , SiO_2 เป็นต้น การกำจัดกรดแก่เกิดขึ้นโดยที่กรดแก่ทั้งโมเลกุลเข้ามาจับกับเรซิน



ดังนั้น เรซินชนิดนี้จึงไม่ต้องมีไอออนอิสระก็ได้ รีเจนเนอเรนต์อาจเป็น NaOH หรือ Na_2CO_3 หรือ NH_4OH ก็ได้ ทั้งนี้เพราะเรซินจับกับกรดไม่แน่นอนหนา



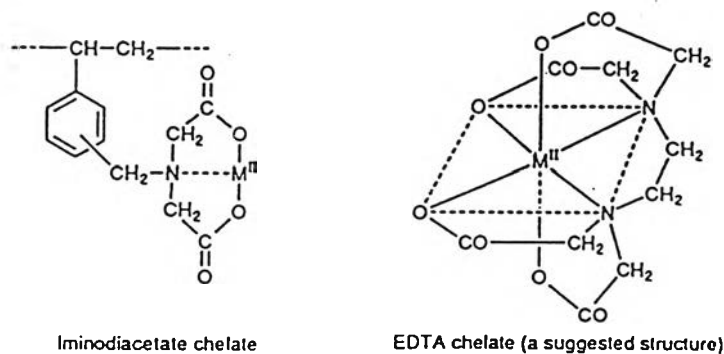
3.8.4 เรซินจำเพาะ (Specific Resin)

เรซินจำเพาะเป็นเรซินที่มีความชอบ (Affinity) ในการจับไอออนสูงกว่าเรซินแบบธรรมดา เหมาะสำหรับน้ำเสียที่มีไอออนโลหะอยู่ในรูปเชิงซ้อนและมีค่าคงที่สมดุลสูงยากต่อการแยก ไอออนโลหะออก เรซินจำเพาะแต่ละชนิดมีความชอบในการจับไอออนโลหะไม่เหมือนกันขึ้นอยู่กับหมู่ไอออน (Functional Group) ของเรซินที่มีลักษณะเป็นคีเลต (Chelate) ซึ่งเราอาจเรียกระซินจำเพาะว่าคีเลตเรซิน (Chelating Resin)

คีเลตเรซินที่เป็นที่รู้จักดีในปัจจุบันจะมีหมู่ไอออนเป็นหมู่อิมีโนไดอะซิเตต (Iminodiacetate) ซึ่งทำให้เรซินมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับ EDTA และทำให้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้อย่างแข็งแรง รูปที่ 3.8 แสดงให้เห็นถึงความคล้ายคลึงระหว่าง

คีเลตติ้งเรซินกับสารเชิงซ้อน EDTA และตารางที่ 3.7 แสดงลำดับความชอบในการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะของคีเลตติ้งเรซินที่มีหมู่ไอออนเป็นอิมิโนไดอะซิเตต และตารางที่ 3.8 แสดงคีเลตติ้งเรซินชนิดต่างๆและไอออนโลหะที่เรซินมีความจำเพาะในการแลกเปลี่ยนด้วย

แต่อย่างไรก็ตามคีเลตติ้งเรซินก็ไม่สามารถแยกไอออนโลหะออกจากสารอินทรีย์เชิงซ้อนที่เป็น EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid) และกลุ่มกรดอะมิโนเพราะImminodiacetic Acid มีค่าคงที่สมดุลกับไอออนโลหะต่ำกว่า (Bolto และ Pawlowski, 1987)



รูปที่ 3.8 แสดงให้เห็นถึงความคล้ายคลึงระหว่างคีเลตติ้งเรซินกับสารเชิงซ้อน EDTA

(Harland, 1994)

ตารางที่ 3.7 แสดงลำดับความชอบในการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะของคีเลตติ้งเรซินที่มีหมู่ไอออนเป็นอิมิโนไดอะซิเตต (ที่มา: Harting, 1994)

Affinity series of some metal ions to a weakly acid cation exchange resin containing iminodiacetate grouping	$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------

ตารางที่ 3.8 แสดงคีเลติงเรซินชนิดต่างๆและไอออนที่เรซินมีความจำเพาะในการแลกเปลี่ยนด้วย (Harland,1994)

Matrix	Functional Group	Specificity
Styrene-DVB	Iminodiacetate $\text{—CH}_2\text{—N(CH}_2\text{COO}^-)_2$	Fe,Ni,Co,Cu; - Ca,Mg
Styrene-DVB	Aminophosphonate $\text{—CH}_2\text{—NH(CH}_2\text{PO}_3^-)_2$	Pb,Cu,Zn,UO ₂ ²⁺ , Ca,Mg
Styrene-DVB	Thiol;thiocarbamide $\text{—SH;—CH}_2\text{—SC(NH)NH}_2$	Pt,Pd,Au,Hg
Styrene-DVB	N-methylglucamine $\text{—CH}_2\text{N(CH}_3\text{)[(CHOH)}_4\text{CH}_2\text{OH]}$	B (as boric acid)
Styrene-DVB	Benzyltriethylammonium $\text{—CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3)_3^+$	NO ₃ ⁻

3.8.5 คุณสมบัติโดยทั่วไปของเรซิน

เพื่อให้มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินควรมีคุณสมบัติต่อไปนี้

- 1) ต้องมีไอออนอิสระ ที่สามารถใช้แลกเปลี่ยนกับไอออนในน้ำ
- 2) ต้องไม่ละลายน้ำ
- 3) ต้องมีช่องว่างภายในโครงไฮโดรคาร์บอนอย่างพอเพียงเพื่อให้ไอออนต่างๆ เคลื่อนที่เข้าออกได้อย่างสะดวก

3.8.5.1 ความชื้นของเรซิน

ความชื้นในการเก็บกักน้ำไว้ในตัวมีความสำคัญต่ออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน เรซินที่มีความชื้นสูงถ้าเก็บกักน้ำไว้ในช่องว่างได้มาก และจะมีความชื้นต่ำถ้ามีช่องว่างน้อย ความสามารถในการเก็บน้ำ จะแสดงให้เห็นได้จากการบวมหรือพองน้ำของเรซินเมื่อวางแช่อยู่ในน้ำ การเคลื่อนที่ของน้ำผ่านเข้าและออกจากช่องว่างของเรซินเป็นสิ่งจำเป็นเนื่องจากทำให้ไอออนต่างๆ ที่อยู่ในน้ำสามารถเข้าไปแลกเปลี่ยนไอออนอิสระของเรซิน ระดับการบวมน้ำขึ้นอยู่กับระดับหรือองศาแห่งแรงยึดเหนี่ยว (Degree of Crosslinkage) ของไฮโดรคาร์บอน (Panswad, 1975) ซึ่งทำให้เรซินมีลักษณะเป็นเม็ดแข็งดังเช่นที่เป็นอยู่ ถ้าไฮโดรคาร์บอนยึดเหนี่ยวกันไม่แน่น ช่องว่าง

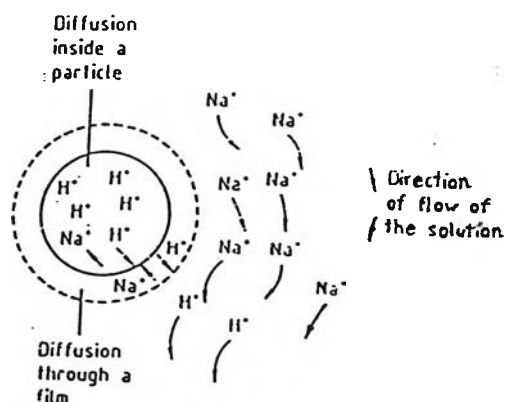
ภายในจะมีมากจึงเก็บกักน้ำได้มาก (High Swelling) เป็นผลให้เรซินมีความขึ้นภายในสูง และมีโอกาสบวมน้ำได้มากและที่สำคัญคือความสามารถ (คิดต่อปริมาตรของเรซิน) ในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ การออกแบบถังเรซินชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรคาร์บอนต่ำ จะต้องคำนึงถึงสภาพการหดตัวและพองตัวของเรซิน ที่เกิดในขั้นตอนรีเจนเนอเรชัน และระหว่างการแลกเปลี่ยนไอออนในทางตรงกันข้าม เรซินที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรคาร์บอนสูง จะมีความสามารถ(คิดต่อปริมาตร)ในการแลกเปลี่ยนสูง มีความขึ้นน้อยและพองตัวน้อย

3.8.5.2 อัตราและกลไกทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

จากรูปที่3.9 อธิบายถึงการเก็บไอออนโซเดียมโดยเม็ดเรซินที่อยู่ในรูปไฮโดรเจนฟอร์ม เรซินจะสร้างNemst filmที่ผิวหน้า ไอออนโซเดียมต้องผ่านโครงสร้างฟิล์มก่อนแพร่กระจายสู่รูหรือเมซที่เปิดไว้ให้กับการแลกเปลี่ยน แล้วไอออนโซเดียมจะทำปฏิกิริยาแทนที่ไอออนไฮโดรเจนที่ซาร์จไว้ ไอออนที่ถูกแทนที่จะแพร่กระจายออกจากเรซินเคลื่อนที่ไปยังกลุ่มของสารละลาย การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มและภายในโพรงของของแข็ง เกิดขึ้นที่อัตราต่างกัน ซึ่งใช้กำหนดอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนได้ 2 ขั้นตอน

- 1) การแพร่ผ่านของไอออนภายในเม็ดเรซิน (Particle Diffusion)
- 2) การแพร่ผ่านฟิล์ม (Film Diffusion)

ขั้นตอนที่ช้ากว่าจะเป็นการควบคุมอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนทั้งหมด ถ้าความเข้มข้นของสารละลายเจือจางมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นอัตราการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม ในทางกลับกันความสามารถในการแพร่กระจายภายในเม็ดเรซินจะขึ้นกับโครงสร้างยึดเหนี่ยวภายในเรซิน (Cross Linkage) และขนาดอนุภาคในการแลกเปลี่ยนตามปกติ อัตราการแลกเปลี่ยนสุทธิของไอออนขึ้นกับสาเหตุดังนี้คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่สัมผัสเรซิน, ระดับความปั่นป่วน, ขนาดอนุภาค, ระดับการยึดเหนี่ยว, ระดับความจุของการแลกเปลี่ยนประจุเมื่อถึงจุดอิ่มตัว, พีเอชของระบบ, ความเป็นกรดเป็นด่าง, อุณหภูมิ (Panswad,1975)



รูปที่ 3.9 การแพร่ของไอออนผ่านชั้นฟิล์มและภายในเม็ดเรซิน

3.8.5.3 ความหนาแน่นปรากฏ (Bulk Density)

ความหนาแน่นของเรซิน เป็นความหนาแน่นปรากฏที่วัดหลังจากผ่านการล้างย้อน และทิ้งให้สะเด็ดน้ำแล้ว และหมายถึงน้ำหนักของเรซิน ทหารด้วยปริมาตรทั้งหมดของเรซินซึ่งรวมความพรุนที่เกิดจากการซ้อนกันของเรซิน ความหนาแน่นปรากฏนี้เรียกว่า Bulk Density พารามิเตอร์ที่มีความหมายคล้ายกับความหนาแน่นคือ ความต่งจำเพาะ (ถ.พ.) โดยปกติเรซินจะมีถ.พ. ประมาณ 1.3 ซึ่งต่ำกว่า ถ.พ. ของทรายกรอง (ถ.พ.2.65) มากทั้งนี้เพราะภายในเม็ดเรซินมีน้ำอยู่ ประมาณ 40 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์

3.8.5.4 ขนาดสัมฤทธิ์ (Effective Size) และส.ป.ส.ของความสม่ำเสมอ (Uniformity Coefficient)

ขนาดของเรซิน สามารถบอกได้ด้วยพารามิเตอร์ 2 ตัวคือ ขนาดสัมฤทธิ์ และสัมประสิทธิ์ของความสม่ำเสมอ ซึ่งมีความหมายเหมือนกับที่ใช้กับทรายกรองนอกจากนี้ขนาดของเรซินก็ใกล้เคียงกับขนาดของทรายกรองอีกด้วย บางครั้งขนาดของเรซินอาจบอกได้โดยอาศัยเบอร์ของตะแกรงร่อนเช่นผ่านตะแกรงเบอร์ 16 ได้แต่ค้างบนตะแกรงเบอร์ 40 เป็นต้น

3.8.5.6 คุณสมบัติเลือกในการแลกเปลี่ยน (Selectivity)

เรซินทั้งแบบต่างและกรด มีความชอบไม่เท่ากันในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ จากน้ำ โดยปกติเรซินสามารถแลกเปลี่ยนได้ง่ายกับไอออนที่มีวาเลนซ์และมีน้ำหนักอะตอมสูงตัวอย่างเช่นเรซินแบบกรดแก่ชอบแลกเปลี่ยน Cu^{2+} จากน้ำมากกว่าจะแลกเปลี่ยน Cu^+ เป็นต้น ลำดับความชอบในการแลกเปลี่ยนไอออนแสดงอยู่ในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 ลำดับความชอบของเรซินแต่ละประเภท (Hartinge, 1994)

ลำดับความชอบไอออน					
ของเรซินกรดแก่	ของเรซินกรดอ่อน	ของเรซินต่างแก่	ของเรซินต่างอ่อน		
Ti^{4+}	H^+	NO_3^-	OH^-	มากที่สุด	
Cr^{3+}	Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	↓	
Al^{3+}	Pb^{2+}	PO_3^{3-}	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$		
Ba^{2+}	Fe^{2+}	Oxalate	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		
Pb^{2+}	Zn^{2+}	NO_2^-	CrO_4^{2-}		
Fe^{2+}	Ni^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}		
Ca^{2+}	Cd^{2+}	Formate	HPO_4^{2-}		
Ni^{2+}	Ca^{2+}	Citrate	NO_3^-		
Cd^{2+}	Mg^{2+}	Tartrate	SCN^-		
Cu^{2+}	NH_4^+	Phenolate	Cl^-		
Zn^{2+}	K^+	F^-	Formate		
Mg^{2+}	Na^+	Acetate	Complex anion		
Ag^+		HCO_3^-	Citrate		
Cu^+		H_2SiO_3^-	Tartrate		
K^+		CN^-	Oxalate		
NH_4^+		H_2BO_3^-	F^-		
Na^+		OH^-			
H^+					น้อยที่สุด

3.8.5.7 ขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน

ขีดความสามารถกำหนดในรูปของ ความจุรวม (Total Capacity) หรือกำหนดในรูปของ สมรรถนะจริงภายใต้เงื่อนไขเฉพาะ หรือขีดความสามารถเบรกทรู (Breakthrough Operating Capacity) ความจุรวม หมายถึง ปริมาณไอออนทั้งหมดที่สามารถแลกเปลี่ยนโดยเรซิน เทียบเท่ากับ จำนวนกลุ่มทางเคมีที่เป็นแกนโครงสร้างทางโพลีเมอร์ และใช้ได้กับความจุความสามารถที่อิมตัวของเรซินในคอลัมน์เมื่อผ่านสารละลายใดๆ เข้า

ขีดความสามารถบรรจุ เบรกทรู ใช้สำหรับแสดงค่าความจุของเรซิน สำหรับแลกเปลี่ยนจาก สารละลายที่ผ่านชั้นเรซินที่คงที่ ที่บรรจุในคอลัมน์ ภายใต้สภาวะที่ระบุไว้ อาจจะถูกกำหนดจากความ จุ จากการป้อนสารละลาย จนกระทั่งความเข้มข้นที่กำหนดหลุดจากชั้นเรซิน ซึ่งค่าความจุนี้จะขึ้นอยู่กับค่าอัตราไหล (Flow Rate) ความสูงชั้นเรซิน (Bed Depth) ขนาดของอนุภาคที่แลกเปลี่ยน และปริมาณสารรีเจนเนอแรนท์ ส่วนประกอบ และค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ป้อน อุณหภูมิ และค่าคุณภาพหรือความบริสุทธิ์ของน้ำที่ผลิต

จากรูปที่ 3.10 แสดงความเข้มข้นของประจุ Ca^{2+} ที่ป้อนเข้าและออกจากถังปฏิกรณ์เรซิน ตามปริมาณน้ำเสียที่ถูกบำบัด ลักษณะของกราฟค่าความเข้มข้นกับปริมาณน้ำเสีย จะแสดงค่า ความจุเบรกทรู และเป็นลักษณะของการเดินเครื่องแบบชั้นเรซินที่คงที่ เส้นกราฟเบรกทรูนี้จะ ปรากฏเส้นรั่วไหล (Leakage Line) ที่เกือบเป็นเส้นดิ่ง โดยเกือบตั้งฉากกับแกนที่แสดงปริมาตร ถ้า ในระบบมีการเดินตามสภาพสมดุลย์อุณหภูมิต่ำ (100 เปอร์เซ็นต์) การแลกเปลี่ยน ตามรูปที่ 3.11 ภายใต้สภาวะที่ไม่สมดุลย์ จะเกิดการรั่วไหลแต่เริ่มแรก และเส้นกราฟจะเป็นรูปตัวเอสที่ไม่คม การ เปลี่ยนแปลงจากแนวตั้งจะเพิ่มตามการแลกเปลี่ยน เช่น ค่าความเข้มข้นประจุ อุณหภูมิของระบบ และค่าคุณสมบัติเลือกประจุในการแลกเปลี่ยน เมื่อมีการเพิ่มระดับปริมาณสารรีเจนเนอแรนท์ (ปริมาณประจุในการนำไฟฟ้าที่ใช้ในการฟื้นอำนาจเรซิน) และความสูงของชั้นเรซินอาจจะลด อัตราการรั่วไหล และเพิ่มความคมของกราฟรูปตัวเอส (Panswad, 1975)

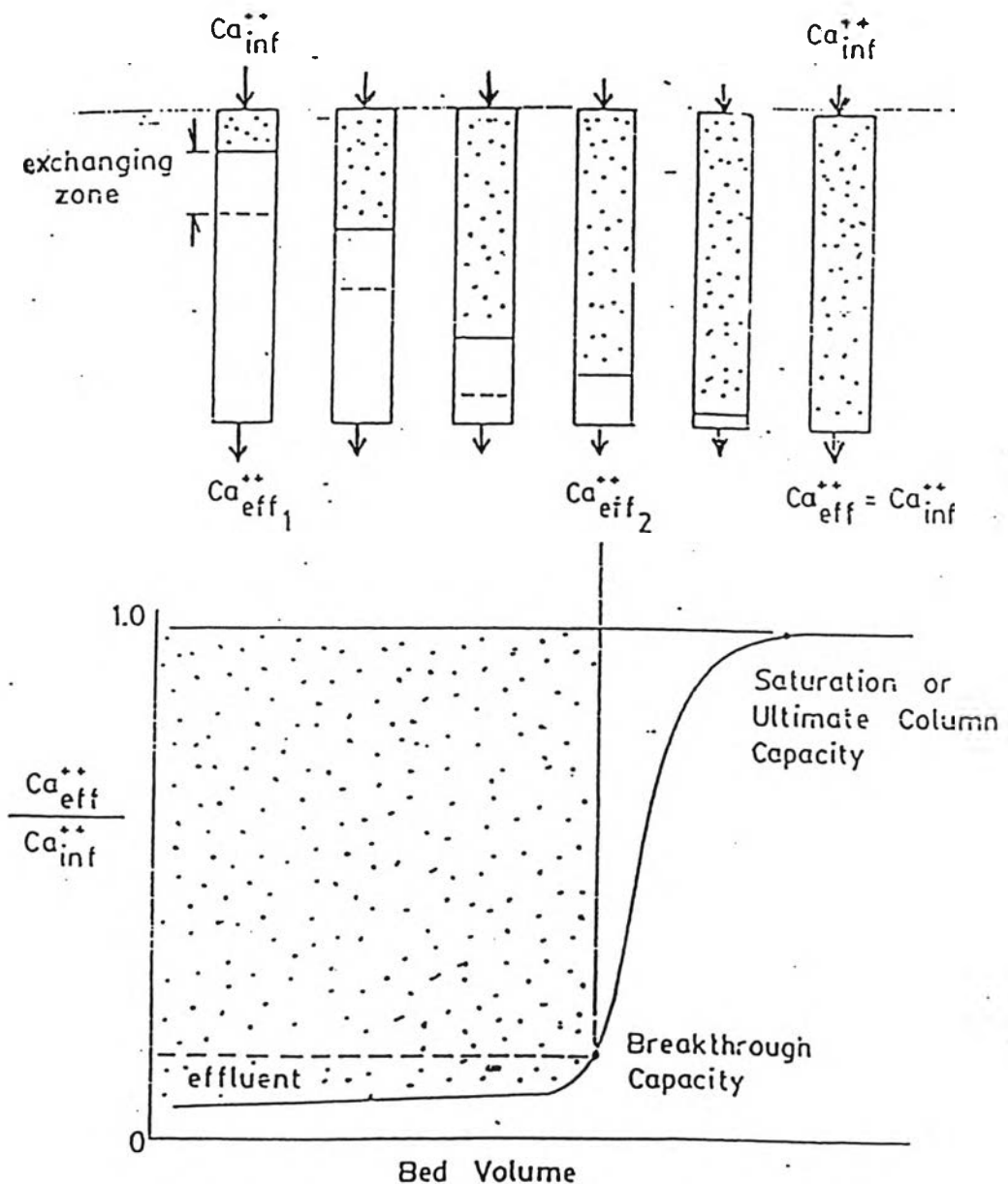
พารามิเตอร์ตัวนี้มีบทบาทอย่างสำคัญยิ่ง ในการกำหนดประสิทธิภาพของกระบวนการ และ ราคาของระบบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน หมายถึง ปริมาณไอออนที่เรซิน แลกมาจากน้ำ (มักมีหน่วยสมมูลย์ หรือวัดในหน่วยกิโลเกรนของหินปูน โดย 1 grain per gallon as $CaCO_3$ เท่ากับ 17.1 ppm as $CaCO_3$) ต่อหน่วยน้ำหนักหรือหน่วยปริมาตรของเรซิน หน่วย แสดงความสามารถของเรซิน จึงอาจเป็นได้หลายแบบดังนี้

- 1) หน่วยสมมูลย์ต่อปริมาตรของเรซิน เช่น meq/mL, eq/L
- 2) หน่วยสมมูลย์ต่อน้ำหนักของเรซิน เช่น meq/g
- 3) หน่วยน้ำหนัก (ในเทอมหินปูน ต่อปริมาตรของเรซิน เช่น กิโลเกรนต่อลิตร)

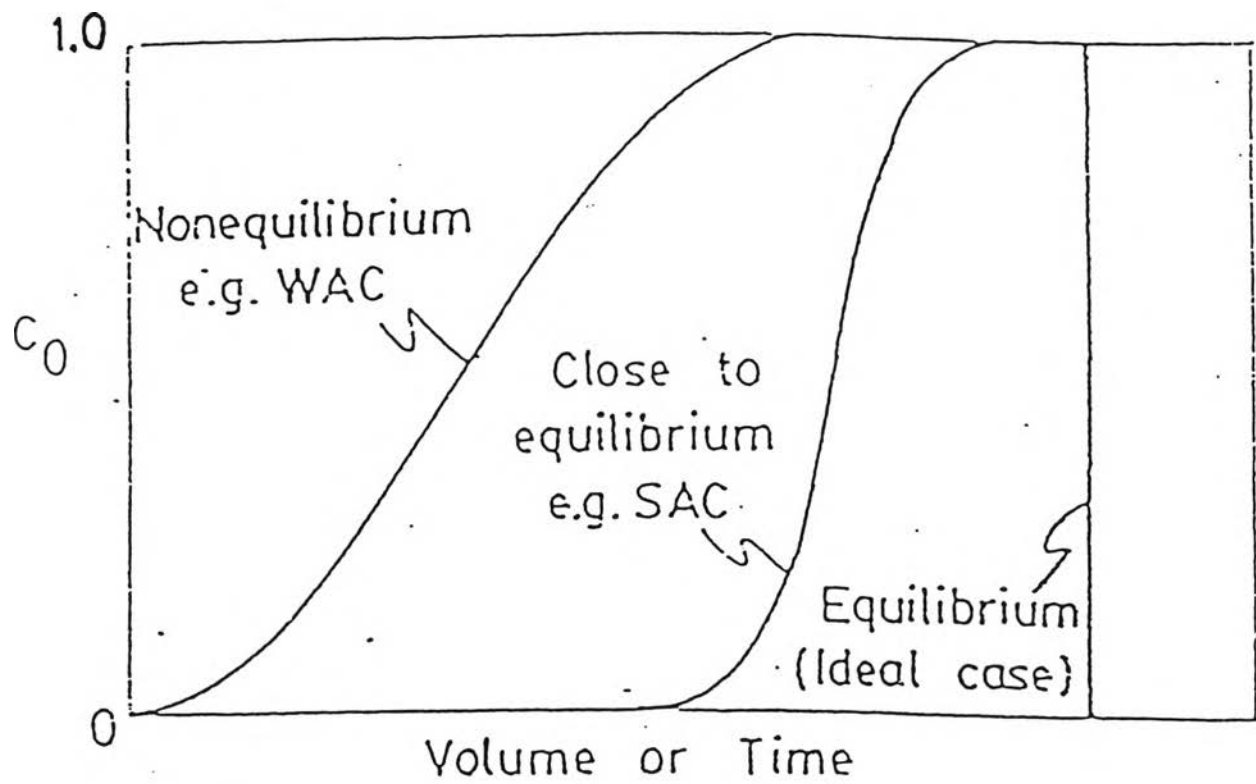
การแลกเปลี่ยนหน่วยน้ำหนักของสารใดให้เป็นหน่วยสมมูลย์ สามารถกระทำได้โดยหารน้ำหนักของสารนั้นด้วยค่าน้ำหนักสมมูลย์ การเปลี่ยนหน่วยสมมูลย์ให้เป็นหน่วยของหินปูน (CaCO_3) กระทำได้โดยคูณด้วย 50 ยกตัวอย่างเช่น

$$0.26 \text{ eq} = 0.26 \times 50 = 13 \text{ g. CaCO}_3 \quad (3.15)$$

การที่จะให้เข้าใจว่า เรซินมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนมากน้อยเพียงใดนั้น ต้องพยายามเข้าใจให้ได้ก่อนว่า เรซินนั้นเปรียบเหมือนกระเปาะที่สามารถบรรจุไอออนต่างๆ ไว้ได้ เรซินใหม่เปรียบเหมือนกระเปาะที่บรรจุ Na^+ หรือ H^+ หรือ Cl^- หรือ OH^- ซึ่งสามารถนำไปแลกกับไอออนอื่นๆ ที่อยู่ในน้ำ ดังนั้นอำนาจการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซินจึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในเรซิน กล่าวคือ เรซินที่มีไอออนปริมาณสูง ย่อมมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงตามไปด้วย



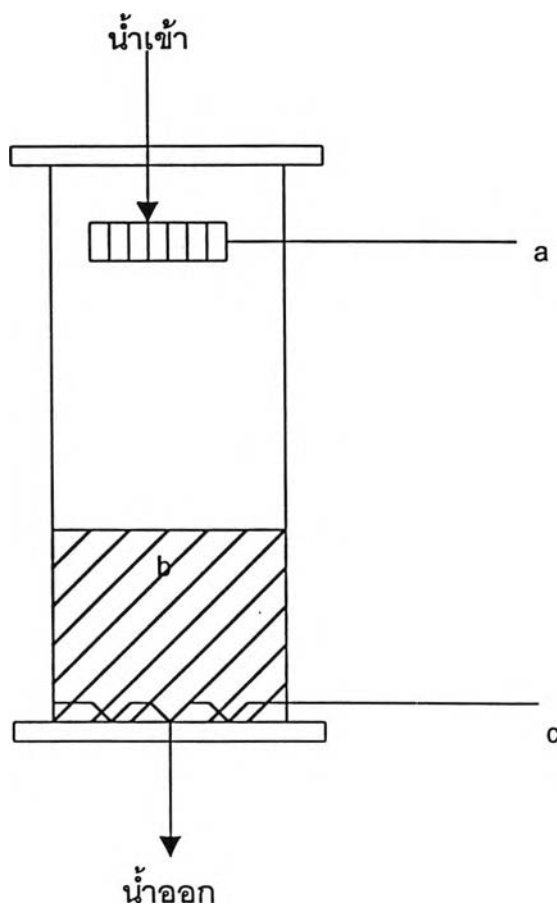
รูปที่ 3.10 แสดงกราฟค่าความเข้มข้นกับปริมาตรน้ำเสียจุดต่างๆในการแลกเปลี่ยนไอออน



รูปที่ 3.11 แสดงกราฟชนิดต่างๆของค่าอัตราส่วนความเข้มข้นที่เข้า และออกจากคอลัมน์เรซิน

3.8.6 วัฏจักรการทำงานของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

รูปที่ 3.12 แสดงรูปตัดแนวตั้งของถังแลกเปลี่ยนไอออนแบบไหลตาม น้ำที่ต้องการบำบัดถูกปล่อยเข้าทางด้านบน เข้าหัวกระจายน้ำ (Distributor) แล้วจึงซึมผ่านชั้นเรซินไหลมายังระบบรวบรวมน้ำ (collection system) ทางด้านล่าง ในถังแลกเปลี่ยนไอออนทั่วไปเรซินจะเต็มเพียงครั้งหนึ่งของปริมาณถัง เพื่อว่าชั้นเรซินจะสามารถขยายตัว (Decompacted) โดยน้ำที่ถูกปล่อยให้ไหลขึ้นด้านบนเพื่อกำจัดอนุภาคความขุ่นและเรซินแตกที่สะสมระหว่างการทำงานในวัฏจักรที่ผ่านมา



รูปที่ 3.12 ลักษณะของถังแลกเปลี่ยนไอออนโดยทั่วไป

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

วัฏจักรการทำงานของระบบเรซินแลกเปลี่ยนไอออนแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนคือ

3.8.6.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (Service)

สารละลายที่ต้องการบำบัดผ่านเข้าไปในชั้นเรซินและเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและเมื่อปริมาณไอออนบนเรซินที่แลกเปลี่ยนถึงค่าขีดความสามารถใช้งาน (Operating Capacity , Break Through Point) และการรั่วของไอออนถึงค่าสูงสุดที่ยอมรับได้ก็จะสิ้นสุดขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออน

3.8.6.2 การล้างย้อน (Backwash)

หลังจากขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินจะถูกล้างย้อนให้ชั้นเรซินเกิดการขยายตัว (Decompacted) เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้การสัมผัสของสารเคมีกับเม็ดเรซินเป็นไปอย่างทั่วถึงในขั้นตอนการฟื้นฟูอำนาจ การล้างย้อนยังช่วยกำจัดอนุภาคที่เกาะอยู่บนผิวหน้าของเรซินและเรซินแตก หลังจากนั้นปล่อยให้เรซินตกลง

3.8.6.3 การฟื้นฟูอำนาจ (Regeneration)

หมายถึงการทำให้เรซินที่หมดอำนาจไปแล้วกลับฟื้นตัวขึ้นมาใช้อำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนได้อีก การที่เรซินหมดอำนาจชั่วคราว เป็นเพราะว่าไอออนอิสระส่วนใหญ่ในเรซิน ถูกนำไปแลกกับไอออนอื่นในน้ำจนหมดสิ้น การฟื้นฟูอำนาจ ได้แก่ การขับไล่ไอออนในเรซินที่แลกมาจากน้ำ และเติมไอออนอิสระให้กับเรซิน ทำให้เรซินกลับคืนสู่สภาพเดิม และมีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนอีกครั้งหนึ่ง สารเคมีที่ใช้เติมไอออนอิสระให้กับเรซินที่เสื่อมอำนาจไปแล้ว เรียกว่า สารรีเจนเนอแรนท์ (Regenerant) โดยปกติอัตราในการไหลในการทำรีเจนเนอแรชั่น มักมีค่าอยู่ระหว่าง 0.025-1 แกลลอน/นาที

วิธีการทำรีเจนเนอแรชั่นมีอยู่ 2 ลักษณะ คือ

- 1) การทำรีเจนเนอแรชั่นแบบไหลตาม (Co-Current Regeneration) เป็นการทำรีเจนเนอแรชั่นที่มีทิศทางเดียวกับการแลกเปลี่ยนไอออน
- 2) การทำรีเจนเนอแรชั่นแบบไหลสวนทาง (Counter-Current Regeneration) เป็นการทำรีเจนเนอแรชั่นที่มีทิศทางตรงกันข้ามกับการแลกเปลี่ยนไอออน

3.8.6.4 การชะล้างสารเคมี (Rinse)

สารรีเจนเนอแรนท์ ถูกแทนที่ด้วยน้ำที่มีอัตราไหลต่ำ ในชั้นเรซินจนหมด ขั้นตอนการล้างช้า (Displacement หรือ Slow Rinse) นี้จะตามด้วยขั้นตอนการล้างเร็ว (Rapid Rinse) ปล่อยน้ำที่มีอัตราสูง เพื่อกำจัดรีเจนเนอแรนท์ที่ตกค้างอยู่ในชั้นเรซิน ความเข้มข้นของรีเจนเนอแรนท์ถูกตรวจวัดจนกระทั่งลดลงถึงค่าที่ต้องการ วัฏจักรการทำงานในรอบต่อไปจะเริ่มต้นอีกครั้ง

3.8.7 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เป็นปัจจัยการแลกเปลี่ยนของเรซิน (Panswad,1975)

3.8.7.1 ปริมาณรีเจนเนอแรนท์ (หรือระดับรีเจนเนอแรชั่น)

เป็นตัวกำหนดอำนาจแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน คือ ปริมาณรีเจนเนอแรนท์ที่ใช้ในการรีเจนเนอแรชั่น หน่วยที่ใช้คือ ปริมาณสารเคมี (ปอนด์หรือกรัม) ต่อปริมาตรของเรซิน (ลบ.ฟุต หรือ ลิตร) เช่น ปอนด์/ลบ.ฟุต หรือ กรัม/ลิตร เป็นต้น อำนาจแลกเปลี่ยนไอออนที่คาดว่าจะได้จากกรรีเจนเนอแรนท์ปริมาณมากๆ จะได้อำนาจแลกเปลี่ยนไอออนสูงกว่าการใช้ปริมาณน้อย แต่อัตราเพิ่มปริมาณรีเจนเนอแรนท์ สูงกว่าอัตราการเพิ่มอำนาจแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นจึงต้องมีการกำหนดปริมาณรีเจนเนอแรนท์ มิให้สูงเกินไป

3.8.7.2 ความเข้มข้นของรีเจนเนอแรนท์

ในการฟื้นฟูอำนาจแลกเปลี่ยนไอออนให้กลับคืนมาได้ดีที่สุด จำเป็นต้องมีระดับความเข้มข้นของรีเจนเนอแรนท์ที่เหมาะสม

3.8.7.3 เวลาสัมผัสระหว่างรีเจนเนอแรนท์ และเรซิน

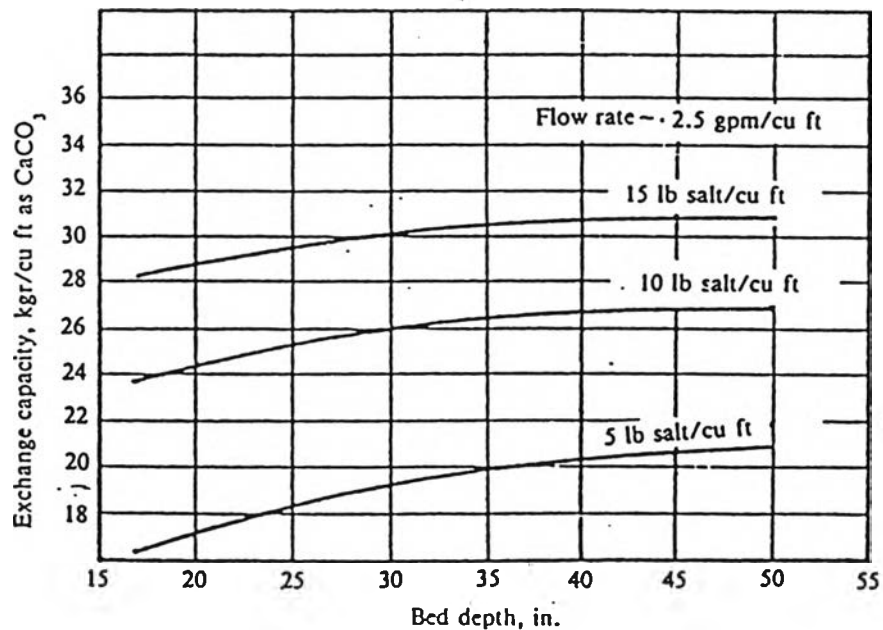
เวลาสัมผัสระหว่างรีเจนเนอแรนท์กับเรซิน หมายถึง ระยะเวลาที่เรซินเริ่มได้สัมผัสกับรีเจนเนอแรนท์ ไปถึงเวลาที่เริ่มทำการชะล้าง (Rinse) สารรีเจนเนอแรนท์ สำหรับเวลาสัมผัสอาจคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$\text{เวลาสัมผัส} = 1/\text{อัตราการไหลของการทำรีเจนเนอแรชั่น(อัตราการไหล/ปริมาตรเรซิน)} \quad (3.16)$$

เช่น ถ้าอัตราการไหลในการทำรีเจนเนอแรชั่นเท่ากับ 0.25 แกลลอน/นาที-ลบ.ฟุต หรือ 0.033 ต่อนาที จะคำนวณเวลาสัมผัสได้ = $1/0.033 = 30$ นาที อัตราในการทำรีเจนเนอแรชั่นอาจต่ำเกินไป จนไม่สามารถควบคุมการกระจายน้ำให้ได้อย่างสม่ำเสมอ

3.8.7.4 ความลึกของเรซิน

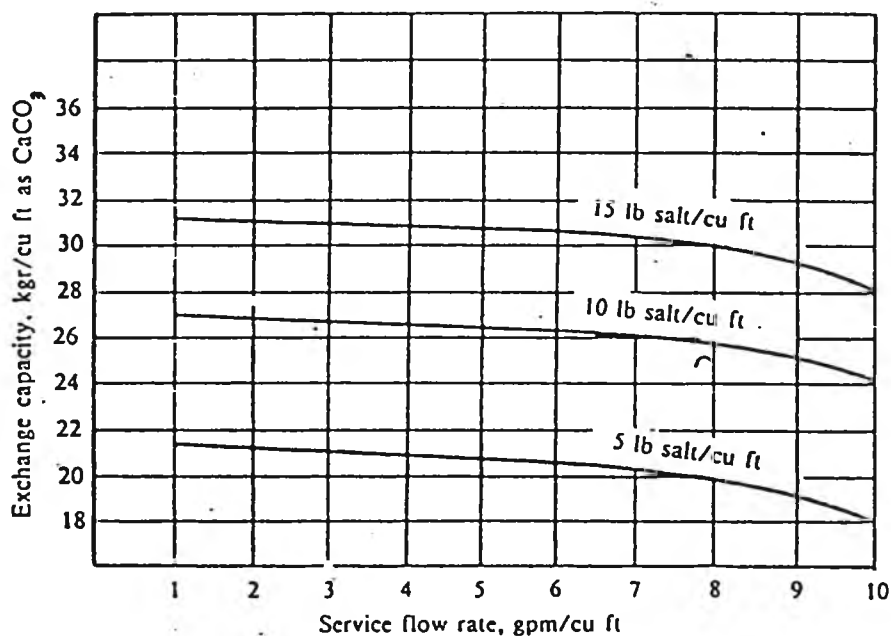
ความลึกของเรซิน มีความสำคัญต่อการแลกเปลี่ยนไอออนไม่มาก เนื่องจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว รูปที่ 3.13 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความลึกของเรซินไม่ทำให้อำนาจแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มอย่างมีนัยสำคัญ ในทางปฏิบัติ มักออกแบบให้มีความลึกไม่น้อยกว่า 20 ถึง 30 นิ้ว



รูปที่ 3.13 ความลึกของชั้นเรซินที่มีผลต่ออำนาจการแลกเปลี่ยนไอออน (มันสัน, 2529)

3.8.7.5 อัตราไหลของน้ำที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออน

ถ้าการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังเช่นในกรณีของเรซินแบบกรดแก่ที่กำจัดความกระด้าง อัตราไหลของน้ำที่ผ่านชั้นเรซินมีอิทธิพลน้อยมากต่ออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนดังแสดงในรูปที่ 3.14 จะเห็นได้ว่าอัตราการไหลของน้ำอาจสูงได้ถึง 10 แกลลอน/นาที่-ลบ. ฟุต โดยสูญเสียอำนาจแลกเปลี่ยนไอออนเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามเรซินบางชนิดมีอัตราแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ เป็นผลให้ต้องใช้อัตราไหลของน้ำที่ผ่านชั้นเรซิน จึงนิยมให้มีค่าอยู่ระหว่าง 2 ถึง 5 แกลลอน/นาที่-ลบ. ฟุต และอีกนัยหนึ่งที่ไม่ใช้อัตราสูงมาก ก็เพื่อมิให้มีความดันสูญเสียสูงเกินไป



รูปที่ 3.14 อัตราไหลที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออน (มันสัน, 2529)

3.9 งานวิจัยที่ผ่านมา

Spearot, R.M. และ Peck, J.V.,1984 ได้รวบรวมงานวิจัยเกี่ยวกับการบำบัดและนำกลับทองแดงจากการชุบโลหะด้วยกระบวนการทางเคมี (Electroless Plating) ซึ่งพอกกล่าวโดยคร่าวๆ ได้ดังนี้

วิธีการบำบัดทางเคมี

สารประกอบทองแดงเชิงซ้อนที่มีส่วนประกอบของ EDTA(Cu-EDTA) สามารถบำบัดด้วยวิธีทำให้ตกตะกอนโดยใช้ แคลเซียมไฮดรอกไซด์, แคลเซียมออกไซด์, แคลเซียมคลอไรด์ หรือ แคลเซียมซัลเฟตที่พีเอช 11.6 ถึง 12.5 และพบว่าถ้าต้องการลดความเข้มข้นทองแดงจากความเข้มข้น 50 มก.ทองแดง/ล. ให้เหลือน้อยกว่า 1 มก.ทองแดง/ล. จะต้องใช้ แคลเซียม (Ca^{2+}) สูงถึง 15 เท่าจากที่คำนวณได้ทางทฤษฎีเนื่องจากค่าคงที่สมดุลของ Cu-EDTA มีค่าอยู่ในช่วง 5.6 ถึง 14.0

อีกวิธีที่ใช้กำจัด Cu-EDTA คือลดพีเอชให้เหลือประมาณ 2.7 ถึง 5 และเติมเฟรซซัลเฟตหรือเฟรคคลอไรด์เพื่อให้เหล็กไปแทนที่ทองแดง โดยจะให้เหล็ก (Fe) ประมาณ 7 เท่าจากที่ต้องการทางทฤษฎี จากนั้นจึงเพิ่มพีเอชให้ได้ประมาณ 9 โดยใช้ปูนขาว จะได้ตะกอนของคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ และคุณภาพน้ำทิ้งที่มีทองแดงน้อยกว่า 1 มก.ทองแดง/ล.

จะเห็นว่าทั้ง 2 วิธี สามารถทำให้คุณภาพน้ำทิ้งมีค่าที่เหมาะสม แต่ก็ทำให้เกิดสลัดจ์ในปริมาณที่สูง แต่อย่างไรก็ตามวิธีการตกตะกอนทางเคมีก็ยังเป็นวิธีที่ใช้มากในปัจจุบัน

วิธีการบำบัดทางฟิสิกส์

พบว่า การบำบัดโดยวิธีการระเหยหรือรีเวอร์สออสโมซิส ไม่สามารถเพิ่มความเข้มข้นให้กับน้ำเสีย Cu-EDTA ที่เจือจาง เพื่อนำกลับมาใช้ในถังชุบได้ใหม่ และนอกจากนี้สารเคมีเข้มข้นที่เกิดขึ้นก็ยังมีสารเจือปนอื่นๆอยู่ ถ้านำกลับไปใช้ใหม่ก็เป็นการเพิ่มและเกิดการสะสมสิ่งเจือปนในถังชุบซึ่งอาจทำให้เกิดปัญหาตามมา

วิธีการบำบัดทางไฟฟ้าเคมี

Spearot, R.M. และ Peck, J.V.,1984 ได้ทำการทดลองใช้วิธีการทางไฟฟ้าเคมีที่เรียกว่า Electrochemical Displacement เพื่อแทนที่โลหะทองแดงใน Cu-EDTA ด้วยโลหะจากตัวกลาง (Metallic Media) โดยน้ำเสียเริ่มต้นจะมีทองแดงเข้มข้น 100 มก. ทองแดง/ล. แล้วนำมาปรับพีเอชด้วยกรดให้เหมาะสม แล้วนำไปผ่านตัวกลาง Metallic Media 2 ตัวต่อกัน โดยทองแดงจะถูกดึงออกจาก Cu-EDTA และถูกแทนที่ด้วยโลหะจากตัวกลาง การกำจัดทองแดงส่วนใหญ่จะเกิดที่ตัวกลางตัวแรก น้ำที่ผ่านการบำบัดจะมีทองแดงน้อยกว่า 1 มก. ทองแดง/ล. แต่ในน้ำที่ผ่านการ

บำบัดแล้วมันยังมีโลหะแข็งซ้อนอยู่แต่ไม่ได้อยู่ในรูปทองแดง ซึ่งจะต้องนำไปบำบัดต่อไป สำหรับตัวกลางที่ใช้แล้วไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย สามารถนำไปกำจัดหรือขายได้

Bolto, B.A. และ Pawlowski, L., 1987 กล่าวว่าการบำบัดน้ำเสียและน้ำกลับโลหะหนักกลับมาใช้ใหม่ร่วมด้วยกันนั้น จะต้องทำการแยกน้ำเสียที่มีส่วนประกอบต่างกันออกจากกัน เช่น น้ำเสียจากกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) และน้ำเสียจากกระบวนการชุบโลหะโดยกระบวนการทางเคมี (Electroless Plating) แล้วทำการแยกบำบัดต่างหากในแต่ละชนิดน้ำเสีย และพวกเขาได้รวบรวมวิธีการบำบัดและนำกลับโลหะหนักโดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการนำกลับโลหะทองแดง

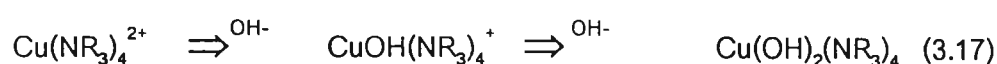
การบำบัดน้ำเสียทั่วไปที่มีโลหะหนักที่ไม่มีสารประกอบแข็งซ้อน

สำหรับการบำบัดน้ำเสียเช่นน้ำล้างจากการชุบโลหะทองแดงโดยใช้ไฟฟ้าได้มีการใช้เรซินกรดแก่ ตามด้วยเรซินเบสแก่ในการนำกลับโลหะทองแดง และทำการรีเจนเนอเรชันด้วยกรดซัลฟูริกสำหรับเรซินกรดแก่ และโซดาไฟสำหรับเรซินเบสแก่ตามลำดับ จากการทดลองได้ใช้น้ำเสียที่มีทองแดงละลาย 300 มก.ทองแดง/ล.และพบว่าน้ำที่ผ่านระบบสามารถนำกลับไปใช้เป็นน้ำล้างได้ และเมื่อสิ้นสุดรอบการทำงานหรือเรซินหมดสภาพสามารถนำกลับ Cu^{2+} 59,000 มก.ทองแดง/ล.

น้ำเสียที่ประกอบด้วยสารแข็งซ้อน

น้ำเสียชนิดนี้เช่นน้ำเสียจากกระบวนการชุบโลหะทองแดงด้วยวิธีการทางเคมี (Electroless Plating) ซึ่งไม่สามารถใช้เรซินธรรมดาในการบำบัดและนำกลับโลหะหนัก เพราะทองแดงจะจับกับสารอินทรีย์แข็งซ้อนเกิดเป็นโลหะทองแดงแข็งซ้อน เรซินที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียและนำกลับโลหะหนักคือ คีเลติงเรซิน (Chelating Resin) ที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลเป็นชนิดอิมมิโนไดอะเซติกแอซิด (Imminodiacetic Acid) แต่อย่างไรก็ตาม Chelating Resin ก็ไม่สามารถแยก Cu^{2+} ออกจากสารอินทรีย์แข็งซ้อนที่เป็น EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid) และกลุ่มกรดอะมิโน เพราะ Imminodiacetic Acid มีค่าคงที่สมดุลกับ Cu^{2+} ต่ำกว่า

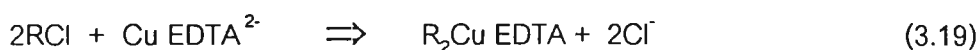
นอกจากนี้พบว่ามีการนำกลับสารทองแดงแข็งซ้อนได้เลยโดยไม่ต้องใช้เรซินดึง Cu^{2+} ออกมาก่อน แต่ทำได้เฉพาะทองแดงแข็งซ้อนที่เป็นชนิด Copper-Alkanolamine เช่น (Ethylenedinitro)-Tetra-2-Propanol, Triethanolamine, Ethylenedinitrotetraethanol ฯลฯ โดยสารประกอบทองแดงแข็งซ้อนเหล่านี้โดยทั่วไปจะมีประจุเป็นบวก แต่ที่พีเอชสูงๆจะกลายเป็นไม่มีประจุดังนี้



ดังนั้นที่พีเอชต่ำๆจึงสามารถดึงทองแดงแข็งซ้อนเหล่านี้อกจากน้ำเสียโดยใช้แคทไอออนเรซินและสามารถนำกลับทองแดงแข็งซ้อนออกจากเรซินโดยใช้สารรีเจนเนอเรนท์ที่เป็นเบสเช่นโซดาไฟ

สำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีทองแดงเชิงซ้อนที่เป็น EDTA ทำได้โดยเมื่อปรับพีเอชให้ต่ำประมาณ 2.5 EDTA จะตกผลึกออกมา และสามารถนำ EDTA กลับมาใช้ใหม่ได้ ส่วนน้ำเสียที่เหลือจะประกอบด้วย Cu^{2+} เป็นจำนวนมาก ส่วน EDTA จะเหลือเพียงนิดเดียว สามารถนำกลับ Cu โดยใช้เลติงเรซิน

Sricharoenchaikit, P., 1989 ใช้กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนในการบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากน้ำล้างจากการชุบโลหะโดยวิธีการทางเคมี (Electroless Plating) และสามารถนำกลับโลหะทองแดงและ EDTA กลับมาใช้ใหม่ เรซินที่ใช้เป็นเรซินต่างแก่ชนิด IRA-900 น้ำเสียที่ใช้ทดลองเป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบคล้ายน้ำเสียจริง โดยเตรียมจาก ทองแดง 2 ก.ทองแดง/ล., NaOH 75 ก./ล., formaldehyde 3 ก./ล. และ EDTA 35 ก./ล. และนำมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นในสัดส่วน 1:3 พีเอชของน้ำเสียประมาณ 12 ในการทดลองจะป้อนน้ำเสียผ่านเรซินด้วยอัตราไหล 8 BV/hr (1BV=100mL) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย



โดยที่ R คือหมู่ฟังก์ชันนอลกรุป

ในตอนต้นของการบำบัด EDTA อิสระ (EDTA^{4-}) และ Cu EDTA^{2-} จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Cl^- ดังสมการ (3.18) และ (3.19) ต่อมาเมื่อถึงจุด Breakthrough (ที่ 120 BV ความเข้มข้นทองแดงเข้าและออกเท่ากับ 50 มก.ทองแดง/ล.) เรซินจะหมดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน แต่เนื่องจากเรซินจะมีความชอบในการจับไอออนที่มีประจุลบสูงกว่าและน้ำเสียมี EDTA มากกว่าทองแดงมาก จะทำให้เกิดการแทนที่ Cu EDTA^{2-} ในเรซินด้วย EDTA อิสระดังสมการ (3.20) ทำให้น้ำเสียที่ผ่านเรซินที่เมื่อเลยจุด breakthrough มีความเข้มข้นของทองแดงสูงกว่า 50 มก.ทองแดง/ล. จนเมื่อ Cu EDTA^{2-} ในเรซินถูกแทนที่ด้วย EDTA จนหมดแล้วความเข้มข้นทองแดงเข้าและออกจึงจะเท่ากับ 50 มก.ทองแดง/ล. สำหรับเรซินที่หมดสภาพสามารถรีเจนเนอเรตด้วย 10% NaCl ที่อัตราไหล 2 BV/hr ทำให้ได้ ทองแดงและ EDTA มาใช้ในถังชุบใหม่

Edwards, M. และ Benjamin, M.M., 1989 ได้ทำการศึกษาถึงการฟื้นอำนาจและการนำกลับมาใช้ใหม่ของสารดูดติดผิวที่เป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานขึ้นรูปโลหะ ซึ่งการทดลองนี้ได้นำกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานขึ้นรูปโลหะทั้งสองกระบวนการมาทำการเปรียบเทียบกัน นั่นคือการตกตะกอนของไฮดรอกไซด์ และการดูดติดผิวบนเฟอร์ริไฮไดรต์ (Ferrihydrite) ได้ผลสรุปว่าการดูดติดบนเฟอร์ริไฮไดรต์ มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดีที่สุดในและเฟอร์ริไฮไดรต์ยังสามารถที่จะนำมาฟื้นอำนาจและใช้ใหม่ได้ถึง 50 ครั้งโดยที่ไม่มีการสูญเสียใดๆเกิดขึ้น ไม่ว่าจะนำมาใช้กับ น้ำเสียจริงหรือน้ำเสียสังเคราะห์ และเหมาะที่จะนำมาใช้ในงาน

อุตสาหกรรมจริงได้ ในขณะที่กระบวนการตกตะกอนนั้นไม่สามารถกำจัดโลหะต่างๆได้ไม่ว่าพีเอชจะเป็นเท่าใด

Bailey, R.P., Bennett, T. และ Benjamin, M.M.,1992 ได้ทำการเปรียบเทียบทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ที่เตรียมจากเฟอริกคลอไรด์และเฟอริกไนเตรตในการกำจัดน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี Cr^{6+} 20 มก./ล.คอลัมน์ที่ใช้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.63 ซม. สูง 50 ซม. บรรจุตัวกลาง 6 มล. น้ำเสียไหลผ่านตัวกลางด้วยอัตราไหล 2 มล./นาที สำหรับการรีเจนเนอเรชันก็จะทำการเปรียบเทียบการใช้ 1 M NaOH และสารละลายที่ควบคุมพีเอชเริ่มต้นไว้ที่ 9.5

ผลการทดลองพบว่าทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ที่เตรียมจากเฟอริกคลอไรด์มีอายุการใช้งานได้นานกว่า ส่วนการรีเจนเนอเรชันพบว่าการใช้สารละลายที่ควบคุมพีเอชเริ่มต้นไว้ที่ 9.5 จะต้องใช้เวลาในการรีเจนเนอเรชันนานกว่าการรีเจนเนอเรชันด้วย 1M NaOH แต่การใช้สารละลายที่ควบคุมพีเอชเริ่มต้นไว้ที่ 9.5 จะทำให้ตัวกลางทรายเคลือบเหล็กจะมีอายุการใช้งานนานกว่า

Bryce, A.L.และคณะ,1994 ได้ศึกษาการดูดติดสารประกอบเชิงซ้อน Ni-EDTA ในไฮดรอกไซด์เหล็กออกไซด์ (Hydrous Ferric Oxide, HFO) โดย HFO เตรียมจากการไฮโดรไลซิส $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.001 M ด้วย NaOH แล้ว HFO จะตกผลึกออกมา แล้วมีการเพิ่ม Ionic Strength ด้วย NaNO_3 0.01 M น้ำเสียที่ใช้เป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่มี $[\text{Ni}^{2+}]$ และ [EDTA] ความเข้มข้นเท่ากันคือ 1×10^{-5} M

จากการทดลองพบว่า ที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 6 สารประกอบเชิงซ้อน Ni-EDTA จะถูกดูดติดโดย HFO เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าค่าพีเอชมากกว่า 7 พบว่าแทบจะไม่มีการดูดติด Ni-EDTA เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์การดูดติดกับพีเอชพบว่าจะมีลักษณะคล้ายคลึงกับกราฟที่เขียนจากโมเดล MINTEQA2 ที่ใช้สมการปฏิกิริยาในการทำนายกราฟดังนี้



Satpathy, J.K. และ Chaudhuri, M.,1994 ได้ทำการศึกษาโดยใช้ทรายเคลือบออกไซด์ของเหล็ก (Iron Oxide-Coated Sand) ที่เตรียมจากการระเหยสารละลายเฟอริกไนเตรตในส่วนผสมของทราย สำหรับการบำบัดน้ำเสียจริงจากน้ำเสียชุมชน คือ น้ำเสียชุมชนเคมียวมและโครเมียม ซึ่งได้ผลสรุปว่า ทรายเคลือบออกไซด์ของเหล็กนั้นสามารถกำจัด Cr(III) ได้ดีกว่า Cr(VI) ประสิทธิภาพในการกำจัดนั้นจะเพิ่มขึ้นตามค่าพีเอช และจะมีประสิทธิภาพดีที่สุดในค่าพีเอชที่ 8.5 ส่วนน้ำเสียชุมชนเคมียวม (pH 11.5 ถึง 11.8, Cd^{2+} 3.60 ถึง 3.75 มก./ล. และ CN^- 0.85 ถึง 1.06 มก./ล.) ไชยาไนต์จะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนของแคดเมียม ภายหลังจากผ่านคอลัมน์ทดลองแล้วน้ำออกจะมีไชยาไนต์เข้มข้น 0.24, 0.50, 0.62, 0.94 และ 1.06 มก./ล. ที่ 1,2,3,4 และ 5 ชั่วโมงตามลำดับ

Lai, C.H. และ คณะ, 1994 ศึกษาการกำจัดทองแดงความเข้มข้นต่ำในช่วง 0.64 ถึง 3.2 มก.ทองแดง/ล. ด้วยทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ ซึ่งในระบบผลิตน้ำประปาที่ประกอบไปด้วย

กระบวนการโคแอกกูเลชัน กระบวนการตกตะกอน กระบวนการกรอง ไม่สามารถควบคุมและกำจัดทองแดงความเข้มข้นต่ำได้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าทรายเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถกำจัดทองแดงได้อย่างสมบูรณ์จนถึงจุดยุติ การรีเจนเนอเรชันจะกระทำทันทีเมื่อทรายเคลือบเหล็กออกไซด์หมดสภาพด้วยกรดไนตริกพีเอช 3 โดยทรายเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วง 10 รอบการทำงานแรก

Liu, B. และ Zhao, J., 1995 ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากการชุบโลหะทองแดง พบว่า ค่าพีเอชที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 4 ถึง 5 โดยใช้เรซินชนิดกรด 2 คอลัมน์ต่อกันแบบอนุกรม และทำการรีเจนเนอเรชันด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 ถึง 1 โมล/ลิตร

Benjamin, M. และคณะ 1996 ศึกษาการกำจัดโลหะหนักและโลหะหนักเชิงซ้อนและออกซีแอนไฮไดรด์ของโลหะหนักด้วยทรายเคลือบเหล็กออกไซด์แบบคอลัมน์ พบว่าระบบสามารถกำจัดโลหะและแอมโมเนียคอมเพล็กซ์ของโลหะหนักประจำวง (Cu, Cd, Pb, Ni และ Zn) ได้อย่างมีประสิทธิภาพดีพอๆกับออกซีแอนไฮไดรด์ของโลหะหนัก (SeO_3 , AsO_3) ทรายเคลือบเหล็กออกไซด์มีความเสถียรทั้งการล้างย้อนและการรีเจนเนอเรชันซึ่งจะปลดปล่อยโลหะหนักออกมาได้พอๆกับที่ถูกดูดติดไปยกเว้น AsO_3 ซึ่งไม่สามารถนำกลับได้อย่างมีประสิทธิภาพไม่ว่าจะใช้กรดหรือต่างในการทำการรีเจนเนอเรชัน

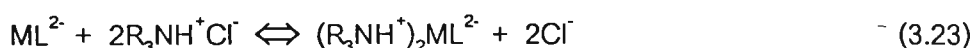
Lo, S.L. และคณะ, 1997 ศึกษาคุณลักษณะและคุณสมบัติการดูดติดผิวของทรายเคลือบเหล็กออกไซด์พบว่าทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ที่ผลิตที่อุณหภูมิสูงๆ จะมีประสิทธิภาพในการดูดติดผิวดีกว่า แต่ความสามารถในการต้านทานกรดจะต่ำ และการเคลือบผิวที่อุณหภูมิสูงจะเพิ่มความเสถียรของออกไซด์ที่เคลือบอยู่ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการดูดติดผิวของทรายเคลือบเหล็กออกไซด์กับการตกตะกอนทางเคมีพบว่ากำจัดโลหะหนักโดยวิธีการดูดติดผิวสามารถกำจัดได้ดีในช่วงพีเอชที่กว้างกว่าและที่ระดับความเข้มข้นต่ำกว่าในกรณีของการตกตะกอนทางเคมี

Juang, R.S. และ Shiau, L.D., 1998 ได้ศึกษาสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนของสารประกอบโลหะเชิงซ้อนกับเรซินกรดอ่อน IRA-68 โลหะที่ศึกษาคือ Cu^{2+} , Co^{2+} และ Ni^{2+} น้ำเสียที่ใช้เป็นน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีโลหะหนักและ EDTA จำนวนโมลเท่ากัน และพวกเขาได้เขียนกราฟแสดงการกระจายของ Species ที่ได้จากการทำ Mass Balance ของสารละลายที่มี $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0.01 \text{ M}$ ที่ 298 K และ Ionic Strength = 0 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{2+} กับ EDTA จะมี 3 รูปคือ CuL^{2-} , CuHL^- และ CuOHL^{3-} (โดยที่ L คือ EDTA) โดยที่ช่วง pH 3 ถึง 12 สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป CuL^{2-} แต่เมื่อ $\text{pH} < 3$ สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่จะอยู่ในรูป CuHL^- สำหรับ Species ของ Ni และ Co กับ EDTA ก็จะมีกราฟในลักษณะคล้ายคลึงกัน

จากการทดลองพบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่เข้า (C_0) แล้ว q_e จะเพิ่มตาม C_0

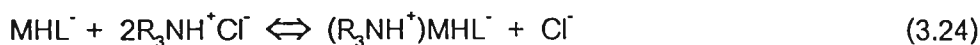
$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3.22)$$

โดยที่ V คือปริมาตรของสารละลาย (m^3), C_0 และ C_e คือความเข้มข้นเริ่มต้นและที่สมดุลของโลหะเชิงซ้อน (mol/kg), W คือน้ำหนักของเรซินที่ใช้ (kg) และ q_e จะค่อยๆเพิ่มตามค่า pH เริ่มต้นและจะเริ่มคงที่เมื่อ $pH > 3$ ซึ่งอธิบายได้ว่าที่ pH เริ่มต้นเป็น 3 ถึง 12 จะเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่าง Cl^- ของเรซินกับ ML^{2-} ดังสมการ



โดยที่ M คือ โลหะหนัก L คือ EDTA

แต่ที่ pH ต่ำๆแล้ว ค่า q_e จะน้อยเพราะ MHL^- จะมีมากที่ $pH < 3$ แต่ความชอบของเรซินที่จะแลกเปลี่ยนไอออนกับ MHL^- จะน้อยกว่า ML^{2-} สมการแสดงปฏิกิริยาเป็นดังนี้



เมื่อ pH เริ่มต้นมีค่ามากกว่า 6 ได้มีการคาดการณ์ว่า q_e จะมีค่าลดลงเนื่องจากจะมีการแข่งขันกันระหว่างประจุลบคือ ML^{2-} กับ OH^- ที่จะแลกเปลี่ยนกับเรซิน แต่จากการทดลองพบว่า q_e ไม่ได้มีค่าลดลงเนื่องจากเรซินมีความชอบที่จะแลกเปลี่ยนกับ ML^{2-} มากกว่า แต่อย่างไรก็ตามการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง OH^- กับ Cl^- ก็น่าจะเกิดขึ้นเพราะในการทดลองซึ่งมี pH เริ่มต้นอยู่ที่ 2 ถึง 9 แต่พบว่า pH ที่สมดุลจะมีค่าไม่เกิน 4.5

Kirman, L., 1998 กล่าวถึง 2 เทคโนโลยีหลักที่ใช้ในการนำกลับน้ำจากน้ำเสียเพื่อมาใช้ใหม่ในอุตสาหกรรมการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า คือ กระบวนการดีไอออนไนเซชัน (Deionization, DI) และรีเวอร์ออสโมซิส (Reverse Osmosis, RO) จากการศึกษาข้อมูลทางด้านต้นทุนและค่าดำเนินการในการใช้ RO และ DI ในการนำน้ำกลับมาใช้ใหม่พบว่าทางเลือกที่ประหยัดจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย (TDS) ในน้ำเสียก่อนเข้ารับการบำบัดและ Kirman ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบค่าดำเนินการในการนำน้ำมาใช้ใหม่จากน้ำล้างของโรงงานผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้าโดยใช้ RO และ DI พบว่า

เมื่อ TDS น้อยกว่าหรือเท่ากับ 500 มก./ล. DI จะมีค่าดำเนินการต่ำกว่าและน้ำที่ผ่านการบำบัดจะมีคุณภาพสูงกว่า

เมื่อ TDS มากกว่า 700 มก./ล. RO จะมีค่าดำเนินการต่ำกว่า โดย DI จะเสียค่าใช้จ่ายทางด้านสารเคมีสูงมาก

Bishkin, B., 1998 ได้ทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตแผ่นพิมพ์วงจรไฟฟ้า ระหว่าง การแลกเปลี่ยนไอออน กับ การบำบัดโดยวิธีการตกตะกอนทางเคมี โดยการเปรียบเทียบจะดูที่ ค่าดำเนินการ คุณภาพน้ำ และความสามารถในการนำน้ำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าการจะกำหนดว่าวิธีใดเป็นทางเลือกที่ดีที่สุดนั้นยากที่จะชี้ชัดไปได้ แต่ก็พบว่าขณะนี้มีการใช้เทคโนโลยีร่วมกัน โดยใช้ การแลกเปลี่ยนไอออนนำกลับน้ำเสียจากน้ำล้าง ส่วนการตก

ตะกอนทางเคมีจะใช้บำบัดน้ำเสียรวม และน้ำเสียจะการรีเจนเนอเรชันของกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

Lai, C.H. และคณะ, 2000 ศึกษาการกำจัดทองแดงความเข้มข้น 1×10^{-4} M และตะกั่วความเข้มข้น 5×10^{-5} M ค่าพีเอช 2.5 ถึง 6.5 ด้วยทรายเคลือบเหล็กออกไซด์แบบคอลัมน์พบว่าทองแดงและตะกั่วสามารถถูกกำจัดไปได้พร้อมกันอย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นทรายเคลือบเหล็กออกไซด์จึงสามารถใช้เป็นระบบดูดติดผิวและกรองในระบบการบำบัดแบบต่อเนื่องเพื่อกำจัดโลหะหนักทั้งสองชนิดพร้อมกันได้

อรุณี, จตุรงค์ และนพคุณ, 2536 ได้ทำการวิจัยโดยใช้เรซินแคทไอออนชนิดพิเศษที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลกรุปเป็นชนิดอิมมิโนไดอะเซติกแอซิด ในการนำนิกเกิลจากด่างน้ำล้างใบที่ 3 จากโรงงานชุบโลหะด้วยไฟฟ้ากลับมาใช้ใหม่ โดยให้น้ำเสียไหลผ่านเรซินแล้ววนกลับไปสู่ถังเดิมด้วยอัตราเร็ว 20 BV/hr หลังจากนั้นจึงฟื้นฟูอำนาจเรซินด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น 9 เปอร์เซ็นต์ ด้วยอัตราการไหล 4.5 BV/hr การทดลองนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ 1. น้ำเสียจะผ่านเฉพาะเรซินชนิดพิเศษ 2. น้ำเสียจะผ่านทั้งเรซินชนิดพิเศษและเรซินชนิดต่างแก่ และทำการศึกษาค่าใช้จ่ายและความเหมาะสมในการนำโลหะนิกเกิลกลับมาใช้ใหม่

จากการทดลองพบว่า การทดลองส่วนที่ 2 จะนำนิกเกิลกลับมาใช้ใหม่ได้มากกว่าการทดลองส่วนที่ 1 ถึง 48 กรัม แต่เปอร์เซ็นต์การนำกลับจะต่ำกว่า 20 เปอร์เซ็นต์ น้ำเสียสุดท้ายในถังของการทดลองที่ 1 สูงมากถึง 179 มก./ล. ซึ่งมากกว่าการทดลองที่ 2 ถึง 123 มก./ล. ส่วนค่าใช้จ่ายสามารถคืนทุนภายในเวลา 10 ปี

ทิพย์, 2537 ได้ทำการวิจัยการนำโลหะนิกเกิลกลับมาใช้ใหม่จากน้ำล้างในกระบวนการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า โดยการวิจัยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกจะทำการเปรียบเทียบความสามารถในการแลกเปลี่ยนนิกเกิลไอออนและการนำนิกเกิลกลับมาใช้ใหม่ระหว่างแคทไอออนเรซินชนิดธรรมดาที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลกรุปเป็นชนิดซัลโฟนิคซิดกับแคทไอออนเรซินชนิดพิเศษที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลกรุปเป็นชนิดอิมมิโนไดอะเซติกแอซิด การทดลองขั้นนี้ใช้น้ำเสียสังเคราะห์ที่มีเฉพาะโลหะนิกเกิลความเข้มข้น 200 และ 300 มก./ล. และน้ำเสียสังเคราะห์ที่เป็นตัวแทนน้ำเสียจริงที่มีโลหะนิกเกิลเข้มข้น 200 และ 300 มก./ล. ขั้นที่ 2 จะทำการหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการนำโลหะนิกเกิลกลับมาใช้ใหม่ในขั้นตอนการฟื้นฟูอำนาจเรซิน โดยใช้เรซินที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองแรก การทดลองจะเปลี่ยนแปลงอัตราการล้างด้วยกรด 3, 4, 5 และ 6 ปริมาตรชั้นเรซินต่อชั่วโมง (BV/hr) ที่ความเข้มข้นกรด 3, 5, 7, 9 และ 12 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

จากการทดลองขั้นแรกพบว่าเรซินชนิดพิเศษจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนนิกเกิลไอออน และประสิทธิภาพในการนำนิกเกิลกลับมาใช้ใหม่ได้ดีกว่าเรซินชนิดธรรมดาที่ทุกค่าความเข้มข้นของนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์ชนิดใดๆ

ในการทดลองขั้นที่ 2 ซึ่งใช้เรซินชนิดพิเศษทำการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการนำโลหะ निकเกิลกลับมาใช้ใหม่ คือที่ค่าความเข้มข้นกรดซัลฟูริก 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราการล้างด้วยกรดที่ 4.5 BV/hr ได้ปริมาณ निकเกิลรวม 80,800 มก./ล.เรซิน ได้ค่าความเข้มข้นรวมสูงสุดที่ 25,937 มก./ล. ที่ปริมาตรกรดล้าง 2.63 BV เทียบเท่าประสิทธิภาพในการนำ निकเกิลกลับมาใช้ใหม่กับปริมาณกรดที่ใช้ 45.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

การทดลองโดยประยุกต์ใช้น้ำเสียจริงจากโรงงานมาทำการทดลองโดยใช้เรซินชนิดพิเศษสามารถนำ निकเกิลกลับมาใช้ใหม่ที่ปริมาณ 58,065 มก./ล.เรซิน และได้ค่าความเข้มข้นรวมสูงสุด 19,359 มก./ล. ที่ปริมาตรกรดล้าง 2.25 BV

ธรรม ฐ์ประกอบกิจ, 2541 ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดอาร์เซนิก (+5) และเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดอาร์เซนิก (+5) โดยใช้ตัวกลางทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ และทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ การทดลองใช้คอลัมน์ที่บรรจุตัวกลางสูง 35 ซม. แบ่งการวิจัยเป็น 3 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดที่อัตราไหลต่างๆโดยแปรเปลี่ยนค่าอัตราไหลอยู่ระหว่าง 3 ถึง 30 BV/hr สำหรับตัวกลางทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ และแปรเปลี่ยนค่าอัตราการไหลอยู่ระหว่าง 1.2 ถึง 6 BV/hr สำหรับตัวกลางทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ ขั้นตอนที่สองศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัดอาร์เซนิก โดยทดลองกับน้ำสังเคราะห์ที่พีเอชเท่ากับ 3, 4, 5, 6, 7 และ 8 ขั้นตอนที่สามศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดอาร์เซนิกในวัฏจักร 10 รอบการทำงาน

จากผลการทดลองพบว่าในขั้นตอนแรกทรายเคลือบเหล็กออกไซด์มีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีที่สุดที่อัตราการไหล 20 BV/hr โดยให้ปริมาณน้ำที่ผ่านการกำจัด 220BV และปริมาณอาร์เซนิกที่แลกเปลี่ยนได้เท่ากับ 129.2 มก./ล. สำหรับทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีที่สุดที่อัตราการไหล 3 BV/hr โดยให้ปริมาณน้ำที่ผ่านการกำจัด 160 BV/hr และปริมาณอาร์เซนิกที่แลกเปลี่ยนได้เท่ากับ 121.7 มก./ล.เรซิน ขั้นตอนที่สองพบว่าทรายเคลือบเหล็กออกไซด์มีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีที่สุดที่พีเอช 7 ปริมาณอาร์เซนิกที่แลกเปลี่ยนได้เท่ากับ 132.2 มก./ล.เรซิน ส่วนกรณีทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์มีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีที่สุดที่พีเอช 3 โดยที่พีเอช 7 ปริมาณอาร์เซนิกไอออนที่แลกเปลี่ยนมีค่าใกล้เคียงเท่ากับ 142.5 มก./ล.เรซิน และ 138.3 มก./ล.เรซิน ตามลำดับ ส่วนผลการทดลองการฟื้นอำนาจตัวกลางทั้งสองชนิดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.2 นอร์มัลใน 10 รอบการทำงาน พบว่าทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ให้ปริมาณน้ำที่ผ่านการกำจัดเฉลี่ย 154.3 BV ปริมาณน้ำที่ผ่านการกำจัดลดลงเฉลี่ย 3.08 เปอร์เซ็นต์ปริมาณอาร์เซนิกที่แลกเปลี่ยนได้เฉลี่ย 127.52 มก./ล.เรซิน ส่วนทรายเคลือบแมงกานีสออกไซด์ให้ปริมาณน้ำที่ผ่านการกำจัดเฉลี่ย 90

BV ปริมาณน้ำที่ผ่านการกำจัดลดลงเฉลี่ย 2.14 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณอาร์เซนิกที่แลกเปลี่ยนได้เฉลี่ย 120.54 มก./ล.