

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การดูดซับโคบอลต์ไอออนในน้ำเสียโดยซีโอไลท์เอ



ฟพ.

พ ๕๕๕ ก

๒๕๔๐

เลขที่.....

เลขทะเบียน..... 32037

วัน, เดือน, ปี..... ๘ ก.พ. ๒๕๔๒

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา เคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา ๒๕๔๐

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cobalt ion Adsorption in Waste Water by Zeolite A



Ms.Panee Kiattibutr

Mr.Atthakorn Napakiattisukul

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the

Requirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut ' s Institute of Technology Ladkrabang

1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเรื่อง การดูดซับโคบอลต์ไอออนในน้ำเสียโดยซีโอไลต์เอ เพื่อเสนอต่อภาค
วิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ซึ่งเป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้
ผู้เสนอได้คำแนะนำและความช่วยเหลือ จากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ซึ่งเป็นประโยชน์อย่าง
ยิ่งต่อความสมบูรณ์ของโครงการพิเศษนี้ จึงขอกราบขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือ ดังนี้คือ

รศ. อรุณี	คงศักดิ์ไพศาล	อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ
อ. กรองแก้ว	ทิพย์ศักดิ์	อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ
ดร. ตะวัน	สุชน้อย	ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระ จอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ศูนย์เครื่องมือกลางกรมมหาวิทยาลัย		
เจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ ทหารลาดกระบัง		

อนึ่งยังมีบุคคลที่มีพระคุณอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว ผู้เสนอโครงการ
พิเศษขอขอบคุณมาในโอกาสนี้ด้วย

พรณี เกียรติบุตร

อัฐกร นภาเกียรติสกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การดูฉบับโคบอลต์ไอออนในน้ำเสียโดยซีโอไลต์เอ

โดย

นางสาวพรรณี เกียรติบุตร

นายอัฐกร นภาเกียรติสกุล

ภาควิชา


เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล

อ. กรองแก้ว ทิพย์ศักดิ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้นับโครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ. นงนุช เกตรานูวัฒน์)

หัวหน้าภาค

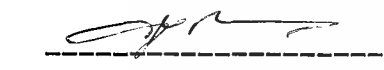
คณะกรรมการโครงการพิเศษ


(ผศ. ดร. เพชญชัช ไชยสิทธิ์)

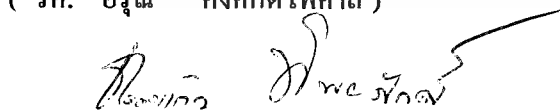
ประธานกรรมการ


(อ. พิสมัย ชัยรัตน์อุทัย)

กรรมการ


(รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล)

กรรมการ


(อ. กรองแก้ว ทิพย์ศักดิ์)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การดูดซับ โคบอลต์ไอออนในน้ำเสียโดยซีโอไลต์เอ

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ. อรุณี กงศักดิ์ไพศาล

อ. กรองแก้ว ทิพย์ศักดิ์

นักศึกษาโครงการพิเศษ

นางสาวพรณี เกียรติบุตร

นายอัฐกร นภาเกียรติสกุล

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ และการประยุกต์ใช้ ประโยชน์ด้านการแลกเปลี่ยนประจุเพื่อการบำบัดน้ำเสีย ปฏิบัติการในการสังเคราะห์เป็นแบบ กระบวนการไฮโดรเจล โดยใช้โซเดียมออลูมิเนตและผงซิลิกา (fume silica) ละลายน้ำ ปั่นกวน ของผสมด้วยความเร็วรอบ 900 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง กรองและล้างซีโอไลต์ที่ได้ด้วยน้ำและอบแห้งที่ 103 องศาเซลเซียส เก็บรักษาในเดซิเคเตอร์ ที่ควบคุมความชื้นด้วยสารละลายอิมัลชันโซเดียมคลอไรด์ ทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิค เอ็กซ์เรย์-ดิฟแฟรกชัน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด นำซีโอไลต์เอมาทดสอบ การแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ในเทรตและน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการที่มี โคบอลต์เจือปนโดยใช้ความเข้มข้นของโคบอลต์ประมาณ 800 ppm ในการทดลองศึกษาผลของ เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนและผลของค่าพีเอชที่ค่าพีเอช 2 , 5 และ 7 ต่อการแลกเปลี่ยนประจุของ โคบอลต์ ซีโอไลต์เอสามารถแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออนกับสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ไอออน ได้ดีที่สุดที่ค่าพีเอช 5 โดยใช้เวลา 275 นาทีถึงสภาวะสมดุล เทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยน ได้เท่ากับ 3.36 meq./Zeolite 1 กรัม ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว(K_d) 0.33 และสอดคล้องกับผลการใช้น้ำเสียจากห้องปฏิบัติการสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุได้ดีที่ค่าพีเอช 5 โดยใช้เวลา 275 นาทีถึงสภาวะสมดุล ความจุในการแลกเปลี่ยนได้ 3.39 meq./Zeolite 1 กรัม ค่า K_d เท่ากับ 0.37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title Cobalt ion Adsorption in Waste Water by Zeolite A

Name Ms.Panee Kiattibutr
Mr.Athakorn Napakiattisakhun

Special Project Advisor Assoc.Prof. Arunee Kongsakphaisal
Mrs. Krongkaew Tippayasak

Department Chemistry

Academic Year 1997

Abstract

In this project, the synthesis of Zeolite A and ion-exchange properties for waste water treatment were studied. The synthesis reaction was Hydrogel Process between Sodium Aluminate ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) and Fume Silica (SiO_2) in aqueous solution. The mixture was stirred at 900 rpm, 80°C for 2 hours. Then, the precipitated partical was filtered, washed by distilled water and oven dried at 103°C . The physical properties was identified by X-ray Diffraction technique and Scanning Electromicroscope technique. The cation - exchange capacities were experimented with the cobalt nitrate, the standard solution, and waste water confained cobalt ion from laborator. The concentration of cobalt ion was 800 ppm. In the experiment, effect of time and pH (2, 5, 7) to the exchange properties were studied. In conclusion at pH 5, the result showed the best exchange between sodium ion and cobalt ion, within 275 min reached equilibrium. The cation exchange capacity was 3.36 meq/g of Zeolite A and the distribution coefficient was 0.33. For waste water, the results were corresponded with standard solution. The high exchange capacity was 3.39 meq/g of Zeolite A at 275 mins and K_d was 0.37.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	
สารบัญรูป	
สารบัญตาราง	
บทที่ 1	
บทนำ	1
บทที่ 2	
2.1 ซีโอดี	
2.1.1 โครงสร้างของซีโอดี	3
2.1.2 ชนิดของซีโอดี	7
2.1.3 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอดี	9
2.1.4 คุณสมบัติของซีโอดี	10
2.1.5 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอดี	11
2.1.6 ซีโอดีเอ	13
2.1.6.1 ช่องว่างภายในซีโอดีเอ	13
2.6.1.2 โครงสร้างลูมิโนซีลิเกตของซีโอดีเอ	14
2.6.1.3 การสังเคราะห์ซีโอดีเอ	15
2.6.1.4 สมบัติของซีโอดีเอ	17
2.2 โคออลด์	22
2.3 สารประกอบโคออร์ดิเนชันและไอออนเชิงซ้อน	23
2.4 การแลกเปลี่ยนประจุบวกโดยซีโอดีเอ	25
2.5 การประยุกต์ใช้ประโยชน์จากซีโอดีเอด้านการแลกเปลี่ยนประจุ	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ	33
3.2 การใช้ซีโอไลต์เอแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ในสารละลาย	34
3.2.1 สารละลายมาตรฐานโคบอลต์ในเทรต	35
3.2.2 สารละลายน้ำเสีย	36

บทที่ 4

4.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอโดยวิธีไฮโดรเจลและสมบัติทั่วไป	38
4.2 การใช้ซีโอไลต์เอแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายมาตรฐาน	40
4.3 การใช้ซีโอไลต์เอแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายน้ำเสียจากห้องทดลอง	43
4.4 เปรียบเทียบการใช้ซีโอไลต์เอแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายโคบอลต์มาตรฐานกับสารละลายน้ำเสียจากห้องทดลองที่พีเอช 2, 5 และ 7	49

บทที่ 5

5.1 สรุปผลการทดลอง	57
5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง	58
5.3 ข้อเสนอแนะ	58

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก การเตรียมสารละลายโคบอลต์ในเทรต 800 ppm.	59
ภาคผนวก ข การเตรียมสารละลายน้ำเสีย 800 ppm.	60
ภาคผนวก ค วิธีการย่อยสารละลายด้วยกรดด้วยเครื่อง MICROWAVE DIGESTER MILESTONE MLS-1200	61
ภาคผนวก ง การคำนวณค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ	62
ภาคผนวก จ การเตรียมสารละลายมาตรฐานในการวัดความเข้มข้นด้วยเครื่อง Atomic Adsorption Spectroscopy	63

บรรณานุกรม

64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ 1	แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ	4
รูปที่ 2	แสดงโครงสร้างทุติยภูมิ	4
รูปที่ 3	แสดงโครงสร้างภูมิภูมิ	5
รูปที่ 4	แสดงโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์	5
รูปที่ 5	แสดงลำดับการเกิด โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เอ	6
รูปที่ 6	แสดงลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์เอ	9
รูปที่ 7	แสดงค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	11
รูปที่ 8	แสดงภาพ Acid site ของซีโอไลต์	12
รูปที่ 9	แสดงการเปลี่ยนจาก Lewis site ไปเป็น True Lewis site ในซีโอไลต์	12
รูปที่ 10	แสดงการเชื่อมโยงของโพรงโซดาไลต์และปริซึมเททราฮีดรอล	13
รูปที่ 11	แสดงระบบช่องว่างใน 3 มิติของซีโอไลต์เอ	14
รูปที่ 12	แสดงการจับตัวเป็นรูปทรงกรวยแปดหน้า (truncated octahedron) ในซีโอไลต์เอ	14
รูปที่ 13	แสดงการเกิดผลึกซีโอไลต์ โดยการเกิดดีพอลิเมอไรเซชันของเจล ด้วยไฮดรอกซีไอออนจากนั้นรูปทรงสี่หน้าจะจับตัวกันใหม่เกิดเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยมขึ้น	15
รูปที่ 14	แสดงฟิสิกส์เรย์ดิฟแฟรคชันของซีโอไลต์มาตรฐาน	18
รูปที่ 15	แสดงรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อน	24
รูปที่ 16	แสดงรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	25
รูปที่ 17	แสดงรูปไอโซเทอมของการแลกเปลี่ยนไอออน	27
รูปที่ 18	แสดงผลการกรองโดยขนาดของโพรง เมื่อประจุที่แลกเปลี่ยนมีขนาดต่างกัน	28
รูปที่ 19	แสดงเคอร์ฟของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสสองเฟส	30
รูปที่ 20	แสดงชุดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ	34

รูปที่ 21	แสดงชุดปฏิกิริยาในการหาการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลาย มาตรฐานกับซีโอไลต์เอ	35
รูปที่ 22	แสดงชุดปฏิกิริยาในการหาการแลกเปลี่ยนไอออนของสารละลาย น้ำเสียน้ำกับซีโอไลต์เอ	36
รูปที่ 23	แสดงพิกเอ็กซ์เรย์คิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้	38
รูปที่ 24	แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอที่สังเคราะห์	39
รูปที่ 25	แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลาย มาตรฐาน pH 2	40
รูปที่ 26	แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลาย มาตรฐาน pH 5	41
รูปที่ 27	แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลาย มาตรฐาน pH 7	42
รูปที่ 28	แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลาย น้ำเสียน้ำ pH 2	44
รูปที่ 29	แสดงกราฟค่า pH เมื่อเวลาผ่านไปของสารละลายน้ำเสียน้ำเริ่มต้น pH 2	45
รูปที่ 30	แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลาย น้ำเสียน้ำ pH 5	46
รูปที่ 31	แสดงกราฟค่า pH เมื่อเวลาผ่านไปของสารละลายน้ำเสียน้ำเริ่มต้น pH 5	46
รูปที่ 32	แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลาย น้ำเสียน้ำ pH 7	47
รูปที่ 33	แสดงกราฟค่า pH เมื่อเวลาผ่านไปของสารละลายน้ำเสียน้ำเริ่มต้น pH 7	48
รูปที่ 34	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานกับสารละลาย น้ำเสียน้ำของ pH 2	50
รูปที่ 35	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานกับสารละลาย น้ำเสียน้ำของ pH 5	51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 36 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานกับสารละลาย น้ำเสียของ pH 7	52
รูปที่ 37 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐาน ที่ pH 2, 5 และ 7	53
รูปที่ 38 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายน้ำเสียที่ pH 2, 5 และ 7	54



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	แสดง โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดจาก โครงสร้างทุติยภูมิ แบบวงออกซิเจนเดี่ยว	7
ตารางที่ 2	แสดง โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดจาก โครงสร้างทุติยภูมิ แบบวงออกซิเจนคู่	8
ตารางที่ 3	แสดง โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดจาก โครงสร้างทุติยภูมิ แบบ 4-1	8
ตารางที่ 4	แสดง โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดจาก โครงสร้างทุติยภูมิ แบบ 5-1	8
ตารางที่ 5	แสดง โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดจาก โครงสร้างทุติยภูมิ แบบ 4-4-1	9
ตารางที่ 6	แสดงขนาดช่องว่างของซีโอไลต์	10
ตารางที่ 7	แสดงค่า IR สเปกตรัมที่ตำแหน่งต่างๆ ของซีโอไลต์เอ มาตรฐาน	17
ตารางที่ 8	แสดงค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (K_d) ที่ pH ต่างๆ ของสารละลายมาตรฐาน	43
ตารางที่ 9	แสดงค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (K_d) ที่ pH ต่างๆ ของสารละลายน้ำเสีย	48
ตารางที่ 10	แสดงการเปรียบเทียบการใช้ซีโอไลต์แยกโคบอลต์ไอออน ในสารละลาย	49
ตารางที่ 11	แสดงค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d) ของสารละลาย มาตรฐานและสารละลายน้ำเสียที่ pH ต่างๆ	55
ตารางที่ 12	แสดงค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงสูงสุดของสารละลายน้ำเสีย ที่ pH ต่างๆ	55
ตารางที่ 13	แสดงผลการทดลองการแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลาย น้ำเสียทั้งหมด	57

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันปัญหามลพิษได้ก่อตัวและมีความรุนแรงเพิ่มขึ้น ในการเรียนการสอนวิชาปฏิบัติ การมีส่วนก่อให้เกิดปัญหามลพิษจากสารเคมีที่ใช้ได้ น้ำเสียที่เกิดจากการทดลองเคมีที่ใช้สารพิษ ต่างๆ จึงมีการรวบรวมเก็บไว้โดยแยกประเภทเพื่อรอการบำบัดและจัดการในขั้นต่อไป ในบรรดา น้ำเสียที่แยกประเภทเป็นโลหะหนัก น้ำเสียที่มีสารประกอบของโคบอลต์มีจำนวนมากเนื่องจาก เป็นสารเคมีที่ใช้ในการเรียนการสอนของ ถ้าน้ำเสียเหล่านี้ไม่ได้รับการบำบัดก่อนนำไปทิ้ง ก็จะ สร้างปัญหาแก่สภาวะแวดล้อมได้

ที่มาของปัญหา

ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งประเด็นการศึกษาไปที่ การบำบัดโคบอลต์ไอออนในน้ำเสีย เนื่องจาก ในการทำการทดลองในวิชาปฏิบัติเคมีทั่วไปของนักศึกษาชั้นปีที่ 1 นั้นมีการใช้ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในการทดลอง ซึ่งทำให้มีโคบอลต์ไอออนบางส่วนที่จะละลายปนมากับน้ำเสีย เนื่องจากโคบอลต์ นั้นเป็นสารที่สามารถให้สีได้จึงจะส่งผลให้น้ำเสียที่มีโคบอลต์ไอออนปนอยู่นั้นเป็นน้ำเสียที่มีสีเป็น ที่ไม่น่าดู ดังนั้นจึงต้องมีการบำบัดน้ำเสียเหล่านี้ให้มีปริมาณโคบอลต์ไอออนให้น้อยสุดก่อนที่จะ ปล่อน้ำเสียเหล่านั้นออกไป น้ำเสียที่มีโคบอลต์ไอออนปนอยู่นั้นนอกจากจะพบได้จากห้อง ทดลองแล้วยังสามารถพบได้จากกระบวนการต่างๆที่เกี่ยวข้องกับสี เช่น โรงงานสีย้อม ซึ่งก็จะก่อ ให้เกิดปัญหาของน้ำทิ้งเช่นกัน

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาความสามารถของซีโอไลต์เอ (Zeolite A) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเจล ในการ กำจัดโคบอลต์ไอออน
2. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ ซีโอไลต์เอกำจัดโคบอลต์ไอออนในน้ำเสีย

ขอบเขตของการศึกษา

ศึกษาการดูดซับโคบอลต์ไอออนจากน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจริง โดยศึกษาถึงปัจจัย ด้านต่างๆ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. เวลาที่ใช้ในการดูดซับ
2. ผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับ

แนวทางการแก้ไข

เทคนิคในการกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้ง ส่วนใหญ่จะเป็นการตกตะกอนในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ หรือซัลไฟด์ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสภาพจากสารมลพิษในน้ำมาเป็นสารมลพิษในรูปของแข็ง ซึ่งมีปัญหาในเรื่องของตะกอนที่เกิดได้ช้า และไม่สามารถทำการแยกตะกอนกับน้ำเสีย หรือละลายกลับไปในน้ำที่จะปล่อยออกสู่ท่อระบายน้ำ เป็นต้น สำหรับตะกอนที่ได้เมื่อนำไปฝังดินอาจก่อให้เกิดปัญหาต่อแหล่งน้ำ หรือมีการดูดซึมเอาโลหะหนักเข้าไปสะสมในพืชได้

การบำบัดน้ำเสียสำหรับของเสียจากห้องปฏิบัติการเคมี โดยทั่วไปยังไม่มียุทธศาสตร์การบำบัด โดยเฉพาะ โดยทั่วไปจึงทำการบำบัดโดยวิธี On spot treatment และ Individual Treatment ในกรณีที่เป็นของเสียประเภทโลหะหนักทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนให้อยู่ในรูปไฮดรอกไซด์ การทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันให้อยู่ในรูปที่เสถียร หรือไม่เป็นพิษ เช่น กระบวนการเฟอร์ไรต์ (Ferrite Process) นอกจากนี้ยังใช้การแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation Exchange) โดยกระบวนการดูดซับ (Adsorption) และการปลดปล่อย (Desorption)

การแลกเปลี่ยนประจุบวกเป็นการจัดการปัญหาโลหะหนักที่มีประสิทธิภาพสูง แต่มีค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ซีโอไลต์สารที่มีลักษณะเป็นรูพรุนที่สามารถสังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการ คือ ซีโอไลต์เอ ในการกำจัดโคบอลต์ไอออน และศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อเช่น ความเข้มข้น ผลของค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย และเวลา เป็นต้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ซีโอไลต์

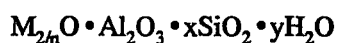
ซีโอไลต์ (Zeolite) คือ ผลึกที่มีอยู่ในธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารจำพวกอลูมิโนซิลิเกตและมีโครงสร้างเป็นแบบ 3 มิติ และเป็นพอลิฮีดรา (Polyhedra) ของซิลิเกต $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และอลูมินิต $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ซึ่งไอออนบวก (Cation) และโมเลกุลของน้ำจะสามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ตามช่องว่างเหล่านั้นได้

การเกิดซีโอไลต์สามารถเกิดได้เองตามธรรมชาติและสามารถเกิดได้จากการสังเคราะห์ที่เกิดผ่านเจล (Hydrogel)

2.1.1 โครงสร้างของซีโอไลต์

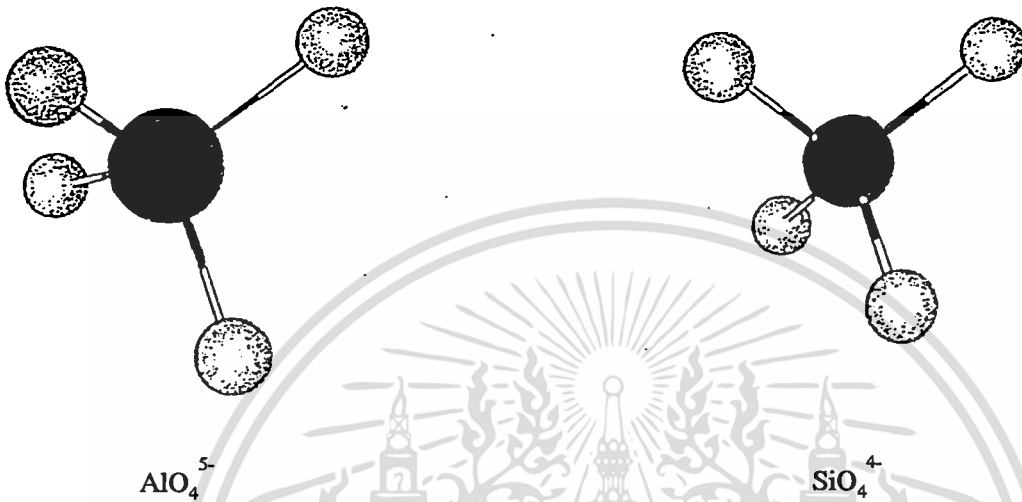
การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Block หรือ Primary Unit) ดังรูปที่ 1 ซึ่งมีลักษณะเป็นเตทราฮีดรอล (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอน 1 อะตอม โครงสร้างปฐมภูมิจะมีการเชื่อมต่อกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้ง 4 อะตอม เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units หรือ SBU) ดังรูปที่ 2 โครงสร้างทุติยภูมิตัวกันเองเรียกว่าโครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary Building Unit หรือ Polyhedra) ดังรูปที่ 3 และโครงสร้างตติยภูมินี้สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4

การเชื่อมต่อกันของ SBU ในลักษณะแตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงสร้างซีโอไลต์ที่แตกต่างกันหลาย ๆ ชนิด ดังรูปที่ 5 ซึ่งสูตรของโครงสร้างของซีโอไลต์อาจแสดงอย่างง่ายดังนี้

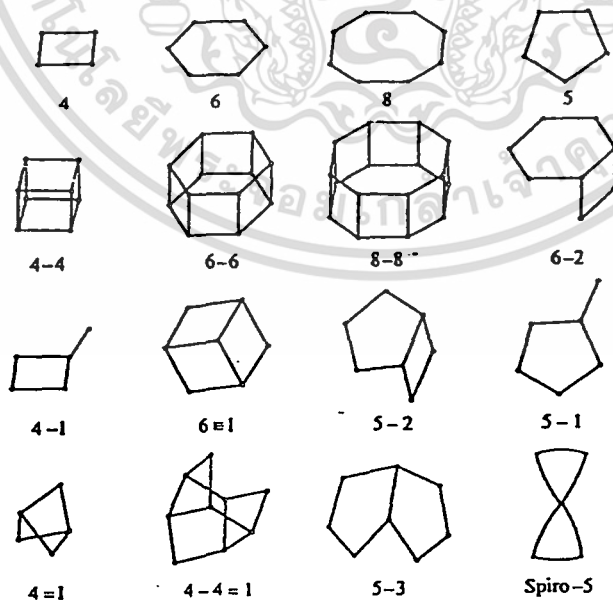


โดยให้ x ปกติแล้วมากกว่าหรือเท่ากับ 2 ซึ่ง AlO_4 จะต่อกับเฉพาะ SiO_4 เท่านั้น
 n เป็นเลขประจุของประจุบวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Unit)

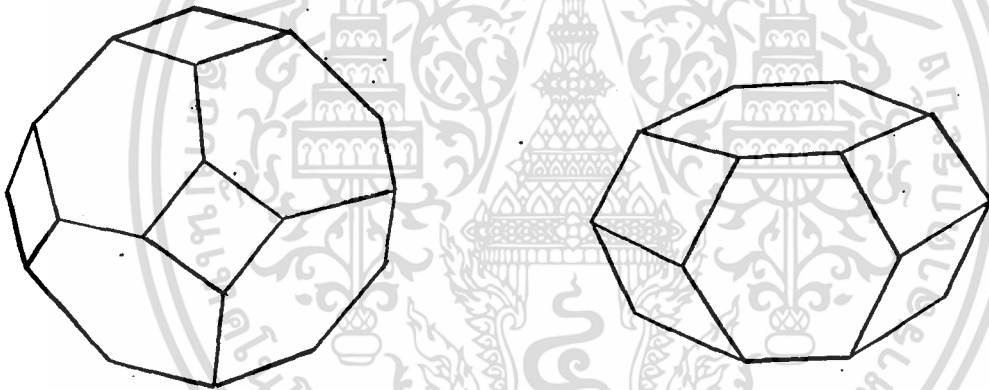


รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units, SBU)

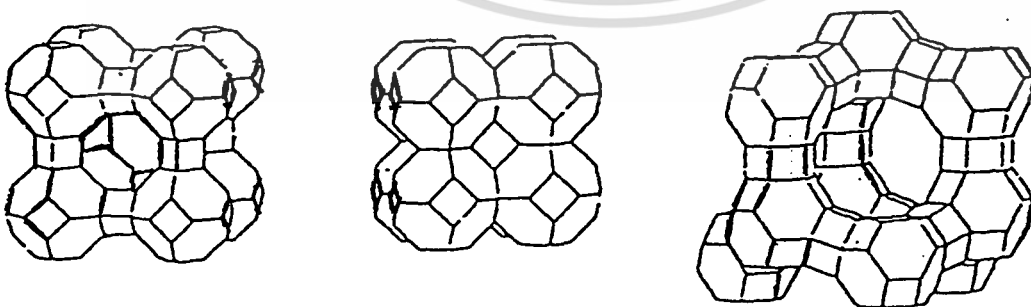
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้านำธาตุชนิดอื่นเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมจะทำให้โครงสร้างของซิลิโอสไตรต์มีความซับซ้อนมากขึ้นเช่น การนำอลูมิเนียมอะตอมเข้าแทนที่ซิลิกอนอะตอม แต่การนำอะตอมอื่นเข้าแทนที่นี้จะมีข้อควรระวัง คือ ไม่ควรทำให้เกิดความเค้นในโครงสร้างมากเกินไปเพราะจะทำให้ไม่เกิดเป็นผลึกของซิลิโอสไตรต์และควรทำให้โครงสร้างผลึกมีประจุเป็นกลาง เช่น $[\text{SiO}_2]_n$ แต่ถ้าทำการแทนที่ซิลิกอนอะตอม (Si^{4+}) ด้วยอลูมิเนียมอะตอม (Al^{3+}) จะส่งผลให้มีประจุลบเหลืออยู่ 1 ประจุในโครงสร้างผลึก ซึ่งสามารถสมดุลประจุโดยใช้ไอออนประจุบวกที่ไม่ได้อยู่บนโครงสร้างผลึก (Non framework action) เช่น ไอออนบวกของโซเดียม (Sodium action) หรือ ไอออนบวกของโพแทสเซียม (Potassium action) หรือ ไอออนบวกของซีเซียม (Cesium action) ซึ่งไอออนประจุบวกต่าง ๆ เหล่านี้จะอยู่ในโพรงหรือช่องว่างรูพรุนของซิลิโอสไตรต์

เนื่องจากไอออนบวกเหล่านี้จะไม่เกิดพันธะที่แข็งแรงบนโครงสร้างผลึกซิลิโอสไตรต์ ดังนั้นจึงเคลื่อนที่และสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกอื่น ๆ ได้

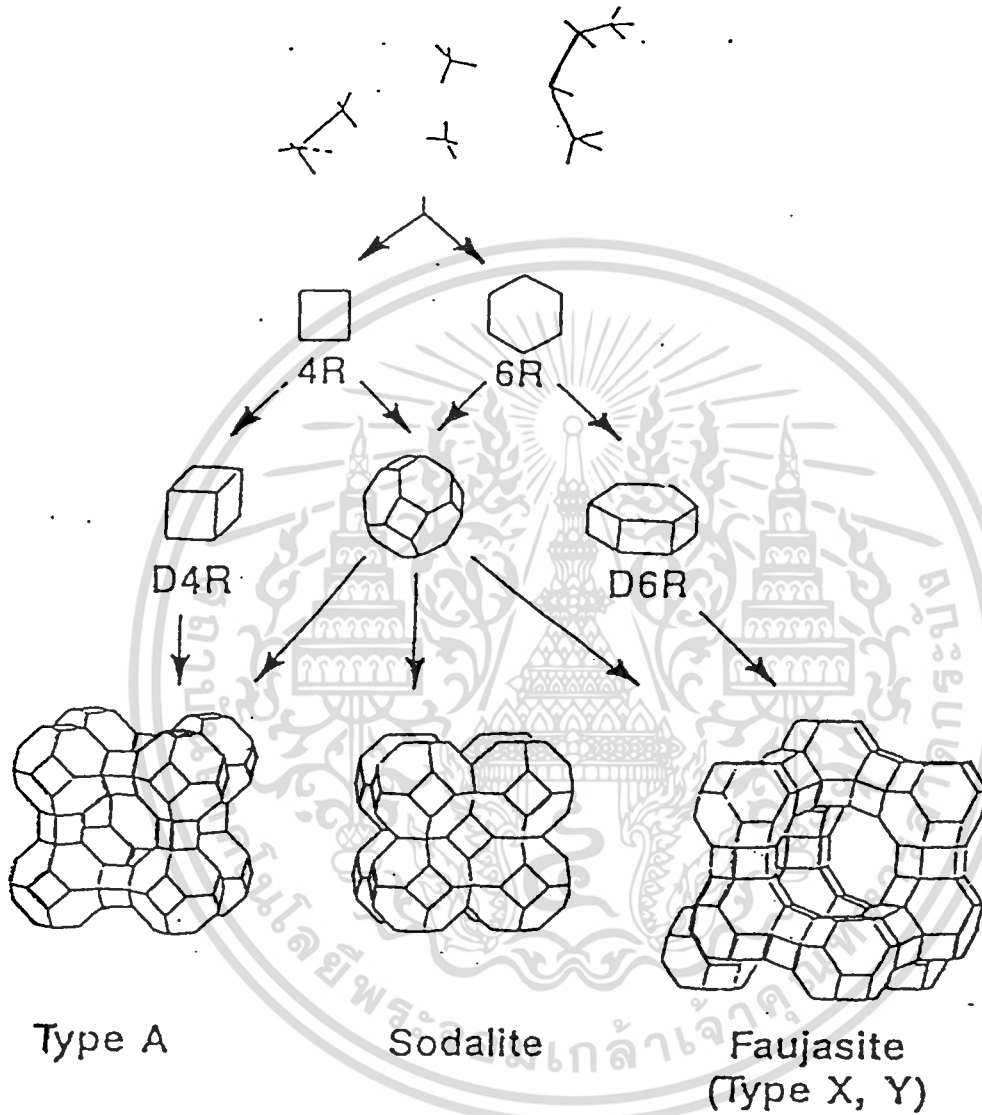


รูปที่ 3 แสดงโครงสร้างพหุมุม (Polyhedra)



รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างผลึกของซิลิโอสไตรต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5 แสดงลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงสร้างผลึกซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับ

1. ลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลของซีโอไลต์ เช่น

- ขนาดของรูพรุนหรือโพรง
- รูปร่างของรูพรุนหรือโพรง

2. จำนวนและธรรมชาติของไอออนประจุบวกที่อยู่ในโพรงของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์

2.1.2 ชนิดของซีโอไลต์ (Zeolite type)

ชนิดของซีโอไลต์หลายชนิดขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างทุติยภูมิและโครงสร้างตติยภูมิของโครงสร้างซีโอไลต์นั้น ๆ ดังตารางที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 (จาก Alan Dyer, 1988)

ตารางที่ 1 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure) ที่เกิดจากโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) แบบวงออกซิเจนเดี่ยว (Single oxygen ring)

secondary building units (SBU)	Structure type	Name	Typical unit cell content
S4R	ANA	Analcime	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	ANA	warrakite	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	GHS	Gismondine	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{32}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	GHS	Amicite	$\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	GHS	Garronite	$\text{Na Ca}_{2.5}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
	GHS	Gobbinsite	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	GHS	Zeolite NaP-1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	LAU	Latumontite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{46}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	MER	Merlionite	$\text{K}_5\text{Ca}_2\text{Al}_8\text{Si}_{23}\text{O}_{64}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
S6R	SOD	Sodalite hydrate (HS)	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
S8R	Occurs in many structures but with other sbu (see structure of Zeolite A, Chabazitte. etc.)		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure) ที่เกิดจากโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) แบบวงออกซิเจนคู่ (Double oxygen ring)

secondary building units (SBU)	Structure type	Name	Typical unit cell content
D4R	LTA	Zeolite A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$
D6R	CHA	Chabazite	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}18\text{H}_2\text{O}$

ตารางที่ 3 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure) ที่เกิดจากโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) แบบ 4-1

Secondary building unit (SBU)	Structure type	Name	Typical unit cell content
4-1	EDI	Edingtonite	$\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}8\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Natrolite	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}16\text{H}_2\text{O}$

ตารางที่ 4 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure) ที่เกิดจากโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) แบบ 5-1

Secondary building unit (SBU)	Structure type	Name	Typical unit cell content
5-1	BIK	Bikitaite	$\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}2\text{H}_2\text{O}$
	FER	Ferrierite	$\text{NaCa}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}20\text{H}_2\text{O}$
	MFI	Zeolite ZSM-5	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \sim 16\text{H}_2\text{O} (n \sim 3)$
	MOR	Mordenite	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}24\text{H}_2\text{O}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

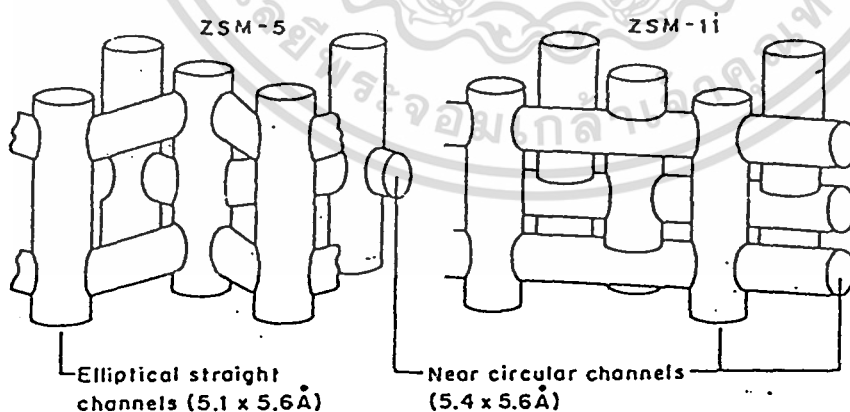
ตารางที่ 5 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ (Zeolite structure) ที่เกิดจากโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) แบบ 4-4-1

Secondary building unit (SBU)	Structure type	Name	Typical unit cell content
4-4-1	BRE	Brewsterite	$\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	HEU	Heulandite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{32}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	STI	stülbite	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 34\text{H}_2\text{O}$
	STI	stellerite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$

2.1.3 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมต่อกันของออลูมิโนซิลิเกต ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นนั้นจะมี 2 ลักษณะ คือ แบบ Cages และ แบบ Channels

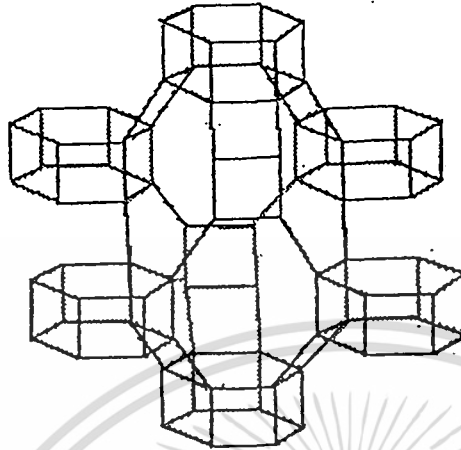
โดยลักษณะแบบ Cages จะเกิดกับซีโอไลต์ที่มีออลูมิเนียมมาก ส่วนแบบ Channels จะเกิดกับซีโอไลต์ที่มีซิลิกามาก เช่น ตัวอย่าง ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 แสดงลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์

a) แบบ Channel of ZSM-5 และ ZSM-11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



b) แบบ Cage of CHA

ตารางที่ 6 แสดงขนาดช่องว่างของซีโอไลต์

Small	Medium	Large	Extra large		Mesoporous
4-5 Å	5-6 Å	7-8 Å	12 Å	13 Å	16-100 Å
8-T ring	10-T ring	12-T ring	18-T ring	20-T ring	variable
Zeolite A	ZSM-5	Faujasite	VPI-5	Cloverite	MCM-41
Chabazite	Theta-1	Mordenite			MCM-48
ZK-5	Ferrierite	Offretite			
Rho	ZSM-48	Beta			
Erionite		Zeolite L			

2.1.4 คุณสมบัติของซีโอไลต์

1. ซีโอไลต์ สามารถทนต่อความร้อนแม้ในสภาวะที่เป็นน้ำ
2. ซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นผลึกและมีรูพรุนจุลภาคอยู่ภายใน
3. ซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการเลือกสารเข้าออกเพื่อทำปฏิกิริยาทางเคมี
4. ซีโอไลต์สามารถช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้เร็วขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงในการทำ

ปฏิกิริยาเป็นการลด Activation energy

5. ซีโอไลต์สามารถปรับเปลี่ยน Active site ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถนำมาประยุกต์เพื่อใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น

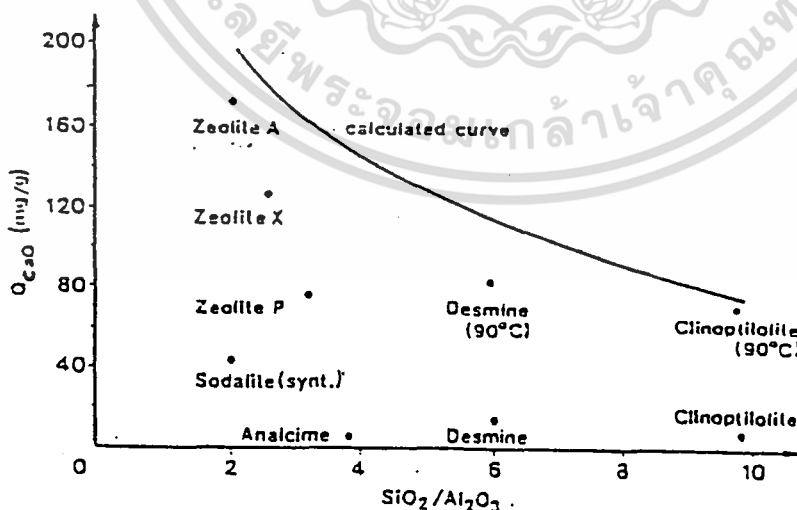
1. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger)
2. การดูดซับ (Molecular sieve)
3. การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite Catalyst)

● การใช้ซีโอไลต์สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger)

ไอออนบวกภายในซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่น ๆ ได้ จึงสามารถนำมาใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายชนิด เช่น ในอุตสาหกรรมการชักฟอก ไอออนบวกภายในซีโอไลต์จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกของแคลเซียม (Ca^{2+}) และแมกนีเซียม (Mg^{2+}) ที่ผสมอยู่ในผงซักฟอกได้ ไอออนของแคลเซียมหรือแมกนีเซียมเข้าไปอยู่ในโพรงของซีโอไลต์จะเป็นการลดแรงดึงผิวของน้ำ นอกจากนี้ยังใช้ในการบำบัดน้ำเสียหรือสามารถใช้ในการกำจัดโลหะต่าง ๆ น้ำมัน แอมโมเนียมไอออน

● การดูดซับ (Molecular sieve)

เมื่อทำการไล่น้ำออกจากโพรงของซีโอไลต์จะทำให้เกิดช่องว่างในโพรงของซีโอไลต์มากขึ้น ซึ่งโพรงนี้จะมีมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลได้มากยิ่งขึ้น จึงทำให้โมเลกุลต่าง ๆ สามารถเข้าสู่ภายในโพรงได้แต่ขนาดของโมเลกุลที่จะเข้าสู่โพรงจะถูกกำหนดโดยหน้าตาของโพรง



(จาก Smolka, 1978, p. 490.)

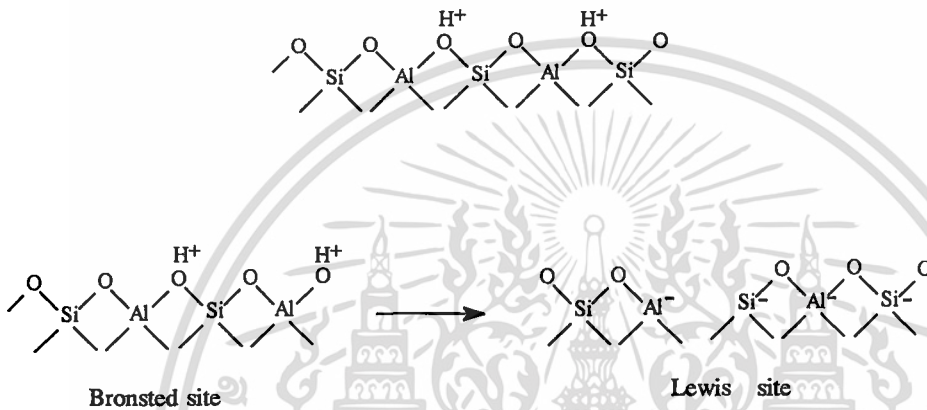
รูปที่ 7 แสดงค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite catalysts)

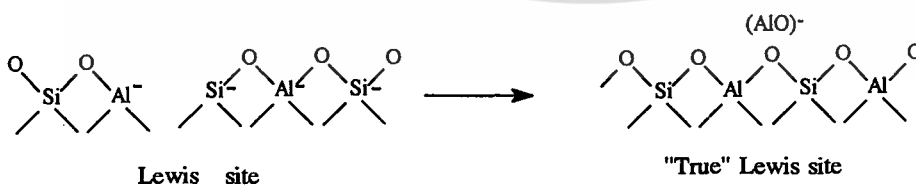
ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สามารถแบ่งได้เป็นตามลักษณะของ Active site คือ

Acid site เป็นซีโอไลต์ที่มีปริมาณของซิลิกาอยู่ในปริมาณมาก ๆ และจะถูกโปรตอนเนตด้วยกรด โดยโปรตรอนจะเข้ามาโปรตอนเนตที่ตำแหน่งของออกซิเจนทำให้เกิดเป็นลักษณะของหมู่ไฮดรอกซี ดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 แสดงภาพ Acid site ของซีโอไลต์

โปรตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีเมื่อมีอุณหภูมิเกิน 200 องศาเซลเซียส และที่ 500 องศาเซลเซียสจะสูญเสียน้ำเกิดเป็นลักษณะ Lewis site ซึ่งไม่เสถียร และเมื่ออยู่ในสถานะไอน้ำและมีความร้อนจะเป็นการทำให้โครงสร้างมีความเสถียรขึ้นเรียกว่า True Lewis site ดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงการเปลี่ยนจาก Lewis site ไปเป็น True Lewis site ในซีโอไลต์

Basic site เกิดขึ้นในซีโอไลต์ที่มีปริมาณของอลูมินามาก ๆ หรือมี อัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาต่ำ ๆ การที่มีปริมาณของอลูมินามาก ๆ จะทำให้ที่โครงสร้างของซีโอไลต์มีความเป็นลบ

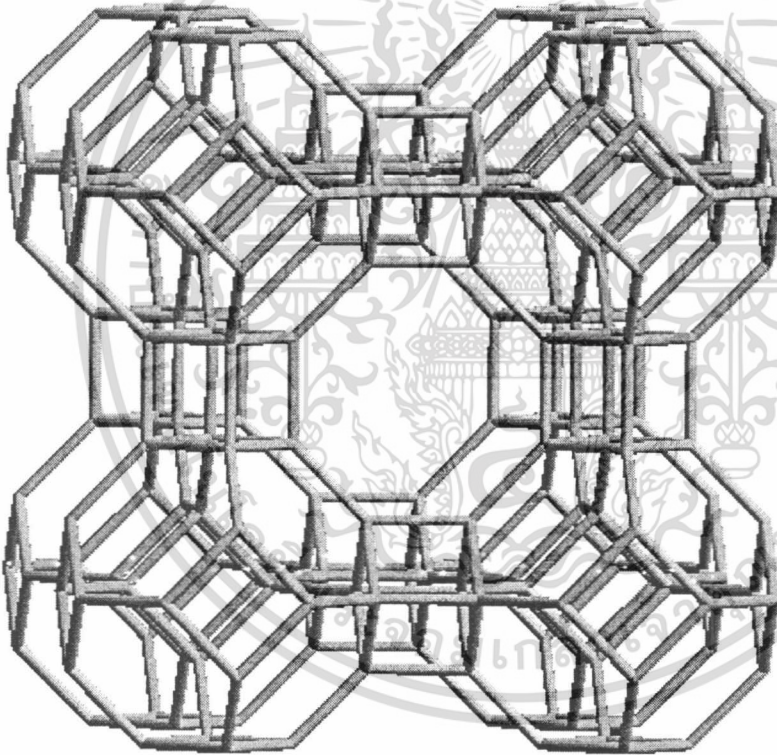
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาก ๆ เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำ Ion exchange ด้วยไอออนบวกที่มีความเป็น Soft acid จะได้ ซีโอไลต์ที่มี Active site เป็นเบส

Transition & metal site เป็นซีโอไลต์ที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งจะมีการประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

2.1.6 ซีโอไลต์เอ

พอลิฮีดรา (Polyhedra) ที่ประกอบกันเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์เอได้แก่ โพรงโซดาไลต์ (Sodalite cage) และปริซึมเตทราฮีดรอล (Tetrahedral prism, D4R) จะเชื่อมโยงกันจนเกิดเป็นช่องว่างหรือโพรง ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 แสดงการเชื่อมโยงของโพรงโซดาไลต์และปริซึมเตทราฮีดรอล

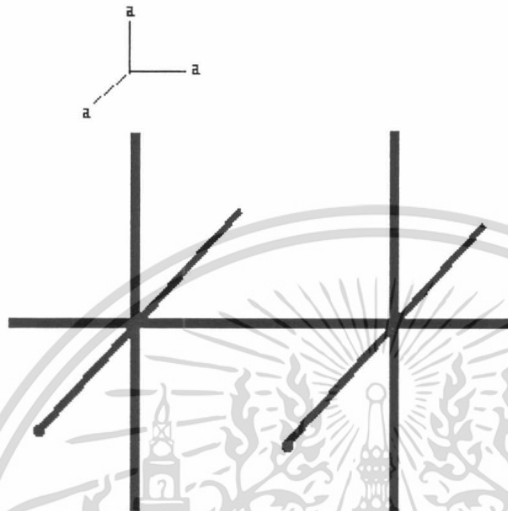
2.1.6.1 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์เอ

ธรรมชาติของช่องว่างและโพรงที่เชื่อมต่อกันในโครงสร้างซีโอไลต์ที่ถูกทำการไล่น้ำออกหมดแล้ว จะเป็นตัวกลางสำคัญในการกำหนดสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของซีโอไลต์ ระบบช่องว่างในโครงสร้างของซีโอไลต์เอคือ

ระบบช่องว่างใน 3 มิติ (3-dimentional system)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่องว่างแบบนี้จะมีช่องว่างเท่ากันในทุกทิศทาง (equidimensionals) มีเส้นผ่าศูนย์กลางของโพรงทุกโพรงเท่ากันหมดโดยไม่คำนึงถึงทิศทาง ดังรูปที่ 11



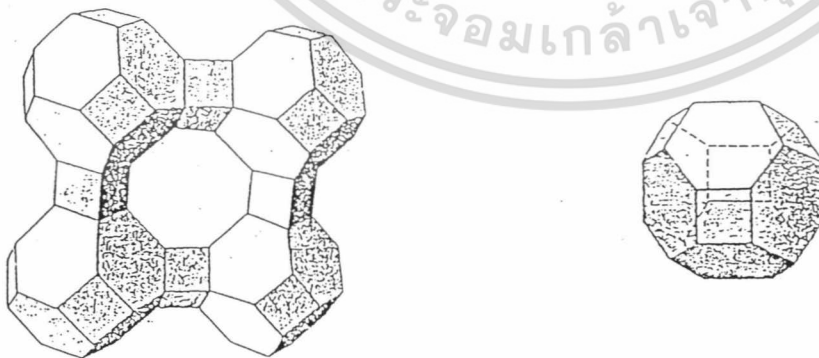
รูปที่ 11 แสดงระบบช่องว่างใน 3 มิติของซีโอไลต์เอ

(จาก breck,1974, Fig 2.28)

2.1.6.2 โครงสร้างอคูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์เอ

ซีโอไลต์เอประกอบด้วยรูปทรงหลายเหลี่ยม 2 ชนิดคือ

1. การจับตัวเป็นรูปลูกบาศก์โดย 2 รูปของทรงสี่หน้า หรือ D_{4R}
2. จับตัวกันด้วย 24 รูปของทรงสี่หน้าเป็นรูปทรงกรวยหน้า หรือ ทรงเบต้า ดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงการจับตัวเป็นรูปทรงกรวยแปดหน้า (truncated octahedron) ในซีโอไลต์เอ

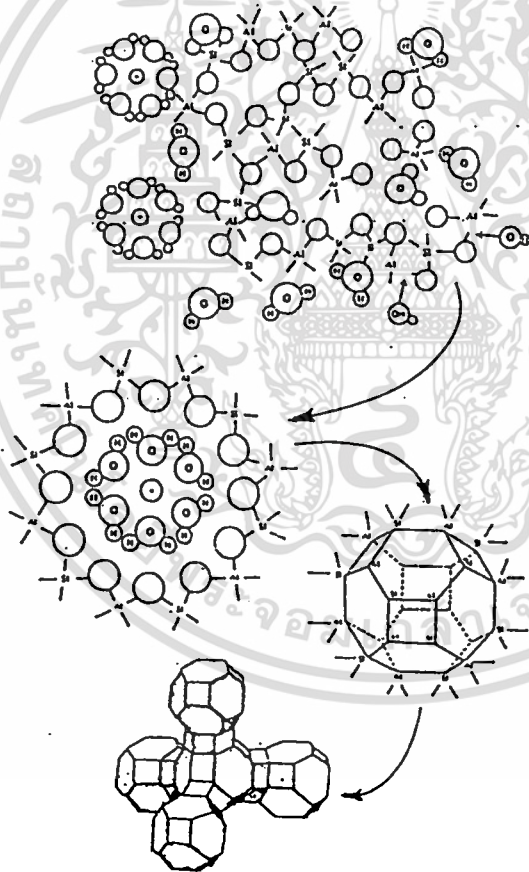
(จาก Breck,1974, Fig 2.33)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.6.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ

ซีโอไลต์สังเคราะห์ได้ภายใต้ภาวะไฮโดรเทอร์มัล โดยการตกผลึกซีโอไลต์จากระบบที่เป็นสารละลายของน้ำ ซึ่งมีส่วนผสมทางเคมีที่เหมาะสมในสภาวะที่มีค่า pH สูง และส่วนประกอบของเจลที่มีความเข้มข้นอย่างยิ่งยวดทำให้เกิดการตกผลึกได้ง่าย

การเตรียมเจลจากสารตั้งต้น ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันจะได้ซีโอไลต์ต่างชนิดกัน ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอนั้นจะต้องกำหนดระยะเวลาในการตกผลึกและความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เพราะถ้าทิ้งไว้ให้ตกผลึกนานหรือใช้ NaOH ที่เข้มข้นมากจะทำให้ซีโอไลต์เอเปลี่ยนเป็นซีโอไลต์พีที่เสถียรกว่า



รูปที่ 13 แสดงการเกิดผลึกซีโอไลต์ โดยการเกิดดีพอลิเมอไรเซชันของเจลด้วยไฮดรอกซีไอออน จากนั้นรูปทรงสี่หน้าจะจับตัวกันใหม่เกิดเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยมขึ้น

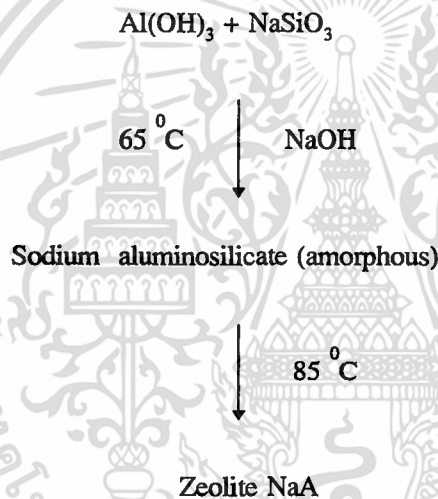
(จาก Breck, 1974, Fig 4.23)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

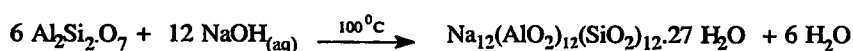
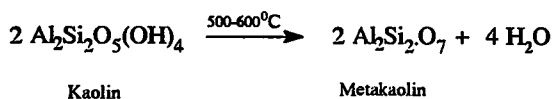
กลไกการเกิดซีโอไลต์ ขั้นแรกจะเกิดการพอลิเมอไรเซชันร่วม (copolymerization) ในสภาพเจลของซิลิเกตและอลูมินेटขึ้น จากนั้นเจลจะเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน (depolymerization) โดยหมู่ไฮดรอกซีของน้ำ และเกิดเป็นนิวคลีโอ (nuclei) เพื่อก่อตัวเป็นผลึกของซีโอไลต์ ดังรูปที่ 13

กระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอทีนิยมใช้มี 2 ชนิดคือ

1. Hydrogel process (Precipitation Process) เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ในระยะเวลาที่กำหนดไว้ โดยอาจเขียนขั้นตอนการสังเคราะห์ได้ดังนี้



2. Clay conversion (digestion process) เป็นกระบวนการแปรสภาพดินโดยการเผา (calcination) และนำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการเตรียมซีโอไลต์เอทีนั้นจะใช้ดินขาวหรือเคอลิน (Kaolin) นำมาเผาที่อุณหภูมิ $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ได้เมตาเคอลินแล้วทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 100°C ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.6.4 สมบัติของซีโอไลต์เอ

1. สมบัติทางกายภาพ

- รูปร่าง : เป็นผลึกรูปลูกบาศก์
- ขนาดของอนุภาค : มีการกระจายระหว่าง 1-10 μm
- ความหนาแน่น : ช่วง 1.9-2.3 g/cm^3
- การสั่นในโครงสร้าง : โดย IR สเปกตรัมที่ตำแหน่ง

ตารางที่ 7 แสดงค่า IR สเปกตรัมที่ตำแหน่งต่างๆ ของซีโอไลต์เอมาตรฐาน

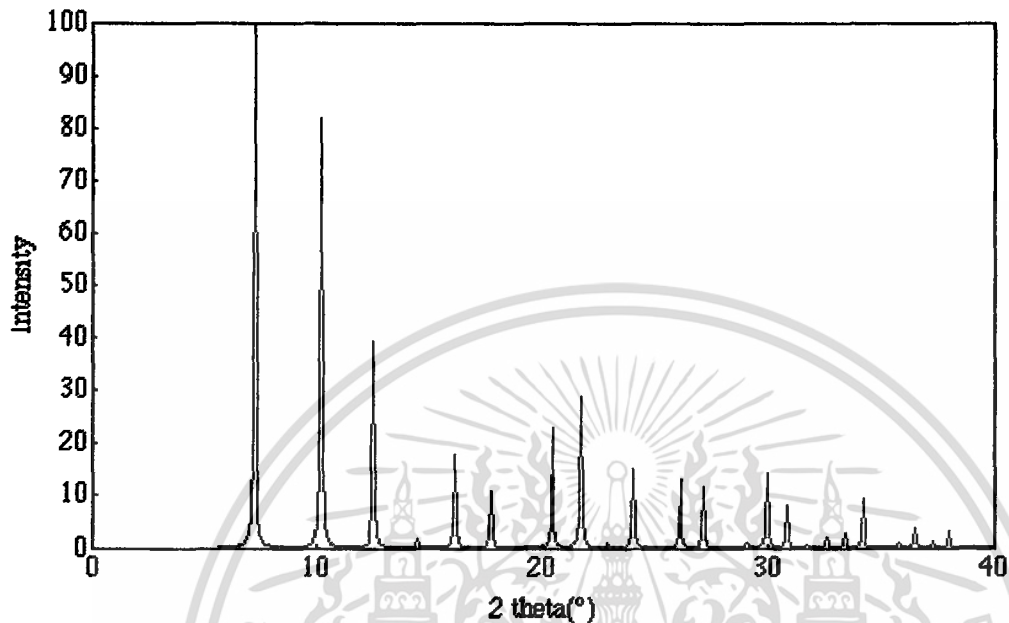
	ลักษณะการสั่น	เลขคลื่น (เซนติเมตร) ⁻¹
1. การสั่นภายใน	- การยืดแบบไม่สมมาตร	1250-950
	- การยืดแบบสมมาตร	720-650
	- การงอของพันธะระหว่างซิลิกอน (อลูมิเนียม) กับออกซิเจน	500-420
2. การสั่นภายนอก	- การสั่นของวงคู่	650-500
	- การเปิดของโพรง	420-300
	- การยืดแบบสมมาตร	750-820
	- การสั่นแบบไม่สมมาตร	1150-1050 sh

(จาก Breck,1974,p.418)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์เอ : โดยเทคนิคเอ็กซ์-เรย์ดิฟแฟรกชัน

Powder X ray Diffraction Pattern of LTA



รูปที่ 14 แสดงพิกเอ็กซ์-เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์มาตรฐาน

ตำแหน่ง 2Theta และ Intensity ของพิกของเอ็กซ์-เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์มาตรฐาน

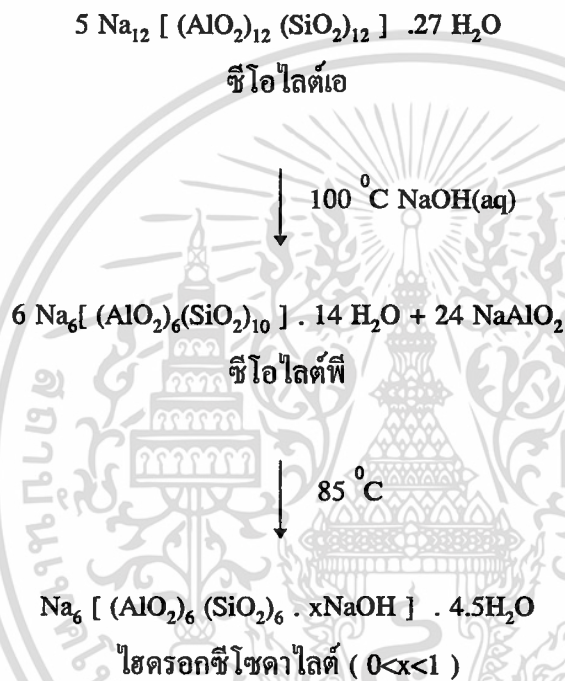
hkl	2Theta	d(A)	Intensity	hkl	2Theta	d(A)	Intensity
0 0 2	7.1837	12.3050	100	2 2 8	30.8284	2.9003	5.366265
2 0 2	10.1660	8.7009	81.765455	6 0 6	30.8284	2.9003	2.873404
2 2 2	12.4589	7.1043	39.08643	6 2 6	31.6951	2.8230	0.484988
0 0 4	14.3958	6.1525	1.756602	4 0 8	32.5410	2.7515	1.965438
2 0 4	16.1057	5.5030	17.744859	5 3 7	33.1628	2.7013	0.104836
2 2 4	17.6546	5.0235	10.968495	4 2 8	33.3678	2.6852	2.819529
4 0 4	20.4130	4.3505	23.240271	6 4 6	34.1769	2.6234	9.31541
3 1 5	21.3592	4.1598	0.478522	3 1 9	34.7728	2.5798	0.075024
0 0 6	21.6658	4.1017	11.697408	4 4 8	35.7467	2.5117	0.823645
4 2 4	21.6658	4.1017	17.384304	0 0 10	36.5095	2.4610	4.122347
2 0 6	22.8532	3.8912	0.761469	6 0 8	36.5095	2.4610	0.029625
2 2 6	23.9848	3.7101	14.96091	2 0 10	37.2588	2.4132	0.536883
4 4 4	25.0682	3.5521	0.091309	6 2 8	37.2588	2.4132	0.864547
4 0 6	26.1095	3.4128	13.155428	2 2 10	37.9955	2.3681	1.692335
4 2 6	27.1136	3.2887	11.695748	6 6 6	37.9955	2.3681	1.604751
0 0 8	29.0253	3.0763	0.99494	5 3 9	39.2564	2.2949	0.068485
2 0 8	29.9392	2.9844	9.47445	4 0 10	39.4338	2.2850	0.07487
6 4 8	39.4338	2.2850	0.085565	6 4 8	39.4338	2.2830	0.085568
4 4 6	29.9392	2.9844	4.909742				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สมบัติทางเคมี

2.1 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นกับเบสแก่ (reaction with strong base)

ซีโอไลต์เอสามารถเปลี่ยนเป็นซีโอไลต์พี โดยทำปฏิกิริยากับเบสแก่ในสภาวะที่เหมาะสมและสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮดรอกซีโซดาไลต์ (hydroxy sodalite ,Hs) ซึ่งแสดงได้ดังสมการ



ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ จะพบว่าไม่มีซีโอไลต์พี ปะปนมาด้วยเสมอซีโอไลต์พีนี้ไม่สามารถเปลี่ยนกลับเป็นซีโอไลต์เอได้อีก แต่จะเปลี่ยนเป็นไฮดรอกซีโซดาไลต์

2.2 สมบัติในการดูดซับของซีโอไลต์

เมื่อทำการกำจัดน้ำในโมเลกุลของซีโอไลต์โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350-400°C เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมงขึ้นไป รูพรุนในโมเลกุลของซีโอไลต์จะว่างเปล่าและสามารถดูดซับโมเลกุลอื่นๆได้ซึ่งสมบัตินี้สามารถใช้ในการแยกสารบางอย่างออกจากกันได้ โดยอาศัยความแตกต่างของขนาดและรูปร่างโมเลกุล (selectivity of shape and size)

2.3 สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ (Cation exchange properties)

ไอออนบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนของซีโอไลต์จะเกาะอยู่ที่โครงสร้างรูปทรงสี่หน้า ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนได้ง่ายด้วยสารละลายเข้มข้นของไอออนตัวอื่นๆ ซีโอไลต์จะมีค่าความจุสูงถึง 3-4 มิลลิสมมูล (milliequivalents) ต่อกรัม ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณอลูมิเนียมในโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆอีก โดยค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นจะบอกให้ทราบถึงจำนวนอุมิเนียมที่แทนที่ซิลิกอนในโครงสร้างรูปทรงสี่หน้า ยิ่งมีอุมิเนียมไปแทนที่ซิลิกอนมากเท่าใด การขาดประจุบวกก็ยิ่งมีมากเท่านั้น

ปัจจัยที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์

1. ธรรมชาติของ ไอออนบวก (ขนาดประจุ)
2. โครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด
3. ความเข้มข้นของ ไอออนบวกในสารละลาย
4. อุณหภูมิ

การแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะทำให้คุณสมบัติของซีโอไลต์เปลี่ยนไปอาทิเช่น

1. ความทนต่อความร้อน
2. การดูดซับ
3. ความว่องไวต่อการเป็นคาตะลิสต์

กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถแสดงได้ดังนี้



เมื่อ Z_a และ Z_b คือ ค่าประจุของโลหะ A และ B ตามลำดับ

(Z) และ (S) หมายถึง ซีโอไลต์ และ สารละลาย (solution) ตามลำดับ

ซีโอไลต์แต่ละตัวจะมีความสามารถทางกายภาพและทางเคมีที่เฉพาะของตน สมบัติเหล่านี้ เช่น

1. มีสมบัติในการดูดซับน้ำได้มาก
2. เมื่อทำการไล่น้ำออกจาก โมเลกุลแล้วจะมีความหนาแน่นต่ำและมีปริมาตรของช่องว่าง

มาก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ผลึกมีความเสถียรภาพเมื่อทำให้แห้งและปริมาตรของช่องว่างที่เกิดขึ้นจะมีมากเมื่อคิดเป็น % จะได้ว่าอาจมีมากถึง 50%
4. มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุบวก
5. เมื่อใส่น้ำภายในออกจนหมดก็จะได้ molecular- size channels ที่มีขนาด และรูปร่างเหมือนกัน
6. สมบัติทางกายภาพอื่นๆ เช่น การเป็นตัวนำทางไฟฟ้า
7. สามารถดูดซับก๊าซและไอ
8. มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในโครงการพิเศษนี้ได้ใช้ซิลิโกลต์เอในการศึกษา ซึ่งมีสูตร (Gel composition) ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 โคบอลต์

โคบอลต์เป็นชื่อทางเคมีของธาตุหนึ่ง มีสัญลักษณ์เป็น “ Co ” น้ำหนักอะตอมเท่ากับ 59 โคบอลต์-59 เป็นโลหะชนิดหนึ่ง ตามปกติจะผสมกับธาตุอื่นเพื่อทำเป็นโลหะผสม (Alloy) มากกว่าจะใช้ในรูปสารบริสุทธิ์ โคบอลต์ถูกใช้เป็นส่วนให้สีสำหรับทาหรือเขียน (สีน้ำเงินโคบอลต์) และใช้เป็นสีย้อมในอุตสาหกรรมกระดาษ นอกจากนี้ยังมีการใช้โคบอลต์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี และใช้ทำแม่เหล็กถาวร

โคบอลต์เป็นโลหะที่มีสีขาวปนน้ำเงินเล็กน้อยเป็นสารประเภท เฟอร์โรแมกเนติก มีความแข็งและความแข็งแรง (strength) มากกว่า และค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยา แต่ก็รวมตัวกับอโลหะได้บ้างเมื่อได้รับความร้อน ตัวอย่างสารประกอบของโคบอลต์ เช่น Co_3O_4 , CoF_2 , CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ฯลฯ โลหะโคบอลต์ไม่ละลายในกรดเข้มข้นและในเบส แต่ละลายช้า ๆ ในกรดเจือจาง ได้ไอออน $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ซึ่งมีสีชมพู ถ้าเทียบกับธาตุอื่นแล้วโคบอลต์จัดว่ามีปริมาณค่อนข้างน้อยในโลก ส่วนใหญ่จะปนอยู่กับแร่สารหนูของนิกเกิล ทองแดง และตะกั่ว การถลุงออกมาเป็นโลหะบริสุทธิ์ค่อนข้างยุ่งยากจึงทำให้มีราคาแพง โดยทั่วไปมักใช้วิธีนำสินแร่มาเผาอย่างในอากาศเพื่อให้ได้ออกไซด์ผสม Co_3O_4 (หรือ $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) แล้วนำไปรีดิวซ์โดยใช้ถ่านหรืออะลูมิเนียม

สมบัติทางเคมีส่วนใหญ่ของโคบอลต์จะเป็นสมบัติที่เนื่องมาจากการที่มีเลขออกซิเดชัน +2 และ +3 ดังได้กล่าวในข้างต้น เมื่อเติมสารละลายแอมโมเนียมหรือ NaOH ลงในสารละลายที่มี Co^{2+} จะได้ตะกอนสีน้ำเงิน $\text{Co}(\text{OH})_2$ ซึ่งละลายได้ในสารละลายเบสเข้มข้นกลายเป็น $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ นอกจากนี้ยังละลายในสารละลายแอมโมเนียมได้เป็น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ซึ่งเมื่อทิ้งไว้ในอากาศจะถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\text{Co}(\text{II})$ มีความเสถียรมากในสภาวะปกติ แต่ถ้าอยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนสถานะ +3 มักจะเสถียรมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากการเปรียบเทียบค่า E^0 ดังต่อไปนี้

	E^0 (V)
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	1.82
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.1
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.8

สารประกอบ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ สามารถรีดิวซ์น้ำแล้วให้ไฮโดรเจนได้ แสดงว่าเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก แต่ถ้าเป็น aquo complex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ จะเสถียร ส่วน $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก (จากค่า E^0 ข้างบน, $E^0 = +1.82 \text{ V}$)

เมื่อนำโคบอลต์เจอกับเหล็ก นิกเกิล และอะลูมิเนียมจะได้โลหะเจือ alnico ซึ่งใช้ทำแม่เหล็กถาวร นอกจากนี้ยังใช้เจอกับโลหะอื่นเป็นโลหะเจือที่ให้ความแข็งแรงทนทาน เช่น stellite เป็นโลหะเจือที่ประกอบด้วยโคบอลต์ 55% ทังสเตน 15% โครเมียม 25% และโมลิบดีนัม 5% มีความแข็งแรงมาก แม้จะเผาจนร้อนแดง ทนต่อการสึกกร่อนเป็นอย่างดี นอกจากนี้สารประกอบของโคบอลต์ยังเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในดินที่อุดมสมบูรณ์, วิตามิน B_{12} ซึ่งมีโครงสร้างค่อนข้างซับซ้อนก็เป็นสารประกอบของโคบอลต์

2.3 สารประกอบโคออร์ดิเนชันและไอออนเชิงซ้อน

สารประกอบโคออร์ดิเนชันคือ สารประกอบที่อะตอมหรือไอออนโลหะตัวกลางมีโมเลกุลหรือไอออนซึ่งเรียกว่าลิแกนด์หรือหมู่โคออร์ดิเนตล้อมรอบ ลิแกนด์มักจะต่อกับอะตอมกลางด้วยพันธะโคเวเลนต์แบบโคออร์ดิเนต มักเรียกละสารประกอบโคออร์ดิเนชันอีกอย่างหนึ่งว่า สารประกอบเชิงซ้อน

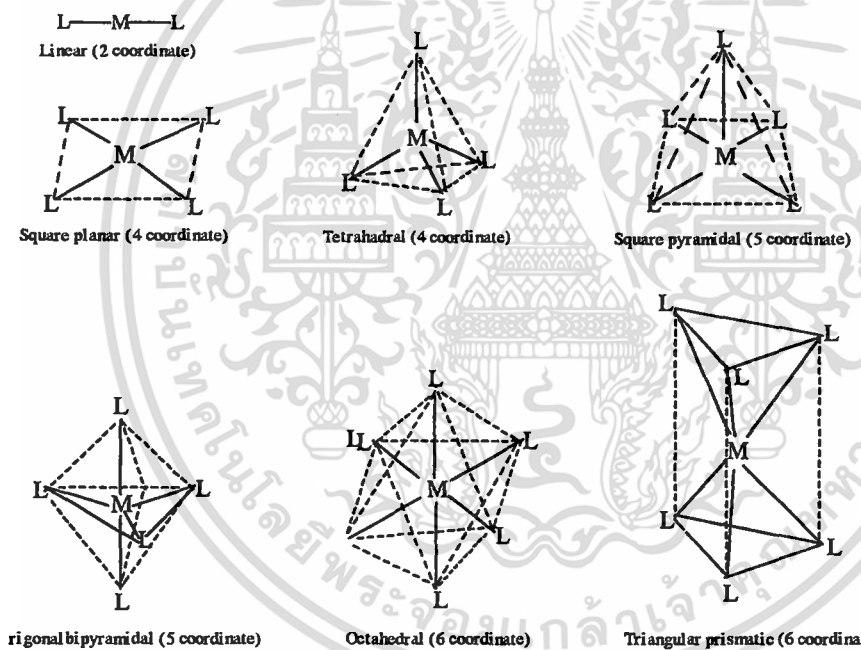
นักเคมีชาวสวิส ชื่อ เวอร์เนอร์ (Werner) ได้พยายามอธิบายเรื่องสารประกอบโคออร์ดิเนชันมาตั้งแต่ ค.ศ.1893 สิ่งสำคัญของทฤษฎีของเวอร์เนอร์คือ อะตอมกลางตัวกลางมีเวเลนซ์สองชนิด ชนิดแรกขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดไปในการเกิดไอออนโลหะ ส่วนเวเลนซ์ชนิดที่สองนั้นสำหรับมีพันธะกับหมู่อะตอมที่เรียกว่าลิแกนด์เช่น Co มีคลอไรด์ปรกติเป็น CoCl_2 โดยอิเล็กตรอนสามตัวถ่ายโอนจากอะตอม Co ไปยังอะตอม Cl แต่ถ้ามี NH_3 อยู่ด้วย โคบอลต์ (III) คลอไรด์จะเกิดสารประกอบเช่น $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ ซึ่งเขียนสูตรเป็น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ NH_3 มีลิแกนด์ที่มีพันธะโดยตรงกับไอออน Co^{3+} ไอออนโลหะรวมกับลิแกนด์เรียกว่าไอออนเชิงซ้อน สารนี้มี $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เป็นไอออนเชิงซ้อน

พันธะที่เกิดระหว่างโลหะที่เป็นอะตอมกลางกับลิแกนด์จะเป็นไปตามนิยามของกรด-เบสของลิวอิส (Lewis) ที่ว่ากรดคือโมเลกุลหรืออะตอมหรือไอออนที่รับคู่อิเล็กตรอน (electron pair acceptor) และเบสคือโมเลกุลหรืออะตอมหรือไอออนที่ให้คู่อิเล็กตรอน (electron pair donor) ในกรณีของสารประกอบเชิงซ้อน อะตอมกลางที่เป็นโลหะจึงทำหน้าที่เป็นกรด ส่วนลิแกนด์ที่ให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะนั้นจะเป็นเบส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีที่ลิแกนด์มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่าหนึ่งคู่ ทำให้จับกับโลหะได้หลายตำแหน่ง เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างของลิแกนด์เป็นวงโค้ง (ring) รอบอะตอมกลาง เรียกลิแกนด์ในลักษณะดังกล่าวว่า คีเลทริง (chelate ring) ลิแกนด์ประเภทนี้มีก็มี 5-6 อะตอม และสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นก็จะมีเสถียรสูง และเรียกปรากฏการณ์ที่ลิแกนด์ที่เป็นคีเลทเข้าไปล้อมจับกับโลหะที่เป็นอะตอมกลางนี้ว่า คีเลชัน (chelation)

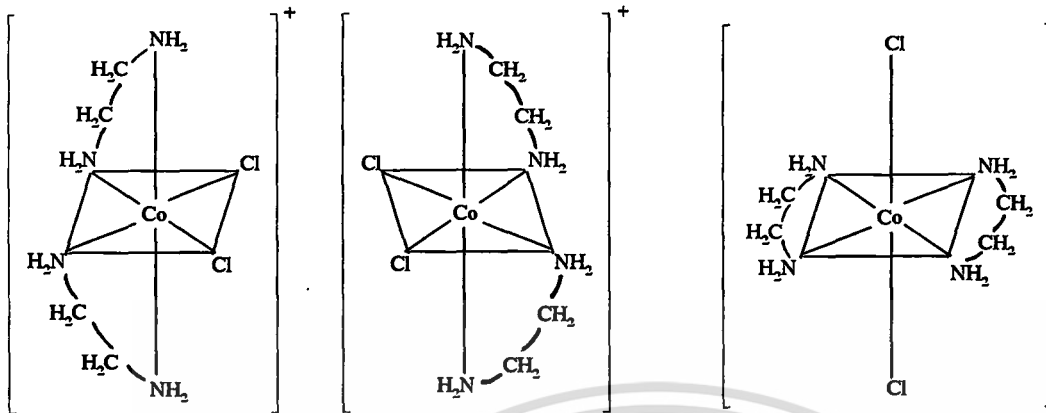
รูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนมีได้หลายแบบขึ้นอยู่กับจำนวนลิแกนด์ที่ล้อมรอบอะตอมกลาง โดยลิแกนด์แต่ละตัวจะพยายามจัดตัวให้อยู่ห่างซึ่งกันและกันมากที่สุด ทั้งนี้เพื่อลดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ ดังตัวอย่างที่แสดง ดังรูปที่ 15



รูปที่ 15 แสดงรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อน

ในน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการมีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ซึ่งมี Co^{3+} เป็นอะตอมกลางมีสูตรเคมีเป็น $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (dichlorobis ethylenediamine cobalt (III) chloride) และมีรูปทรงเรขาคณิตเป็นแบบทรงสี่เหลี่ยมแปดหน้า (octahedral) สารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้สามารถพบได้ 3 รูปแบบ ดังแสดงดังรูปที่ 16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Optical isomer of the Cis complex; both violet

Nonchiral trans isomer; green

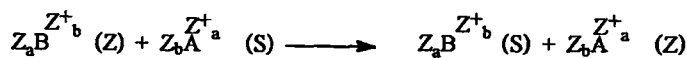
รูปที่ 16 แสดงรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อนของ $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

การจัดตัวในแบบที่ลิแกนด์ชนิดเดียวกันอยู่คนละด้านของวงหรือของพันธะที่ยึดอะตอมกลางไว้มากที่สุดจะเรียกว่า trans-isomer และเรียกว่า cis-isomer เมื่ออยู่ด้านเดียวกัน (นิยามนี้เป็นการอธิบายอย่างง่าย ๆ เท่านั้น จากรูปที่ 3 เมื่อ Cl⁻ อยู่ด้านเดียวกันจะเป็น cis-isomer และเมื่อ Cl⁻ อยู่คนละด้านจะเป็น trans-isomer) สารประกอบทั้งสองชนิดจะมีสมบัติทางกายภาพแตกต่างกันเช่น ความเสถียรทาง thermodynamics (ความยากง่ายในการแลกเปลี่ยนลิแกนด์) โดยปกติ trans-isomer เมื่อได้รับความร้อนจะเปลี่ยนเป็น cis-isomer ซึ่งมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์มากกว่า

24 การแลกเปลี่ยนประจุบวกโดยซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการแทนที่ประจุบวกโดยเกิดขึ้นในกรอบส่วนที่เป็นประจุลบอลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate anion framework) ประจุบวกซึ่งอยู่ในสารละลายสามารถเข้าไปแทนที่ประจุบวกเดิมในซีโอไลต์ได้ จากคุณสมบัตินี้ของซีโอไลต์ ได้นำมาประยุกต์ใช้กันมาก เช่น ในการบำบัดของเสียที่เป็นกัมมันตภาพรังสี , การบำบัดแอมโมเนียจากน้ำเสีย โดยทั่วไปซีโอไลต์ที่มีความหนาแน่นสูง มีโพรงหรือ รูพรุนต่ำจะมีขีดจำกัดในการแลกเปลี่ยนและเกิดได้ช้า

กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถแสดงได้ดังนี้



เมื่อ Z_a และ Z_b คือ ค่าประจุของโลหะ A และ B ตามลำดับ

(Z) และ (S) หมายถึง ซีโอไลต์ และ สารละลาย (solution) ตามลำดับ

ถ้า A_z และ A_s หมายถึง สัดส่วนโมล (mol fraction) ของไอออนของโลหะ A ในซีโอไลต์และสารละลาย

B_z และ B_s หมายถึง สัดส่วนโมล (mol fraction) ของไอออนของโลหะ B ในซีโอไลต์และสารละลาย

ในสถานะที่สมดุล สัดส่วนสมมูล (equivalent fractions) Breck, Donald W. (1974) ให้ค่านิยามไว้ในเทอม

$$\begin{aligned} A_s &= Z_a M_z / Z_a M_z + Z_b M_b \\ &= Z_a M_s^a / Z_a M_s^a + Z_b M_s^b \end{aligned}$$

และ $A_z =$ จำนวนสมมูลของไอออน A / จำนวนทั้งหมดของประจุในซีโอไลต์ไอ

เมื่อ M_s^a และ M_s^b เป็นความเข้มข้น (หน่วยเป็นโมล) ของไอออน A และ B ตามลำดับ โดยที่

$$A_z + B_z = 1$$

$$\text{และ } A_s + B_s = 1$$

ไอโซเทอมของการแลกเปลี่ยนประจุ (ion-exchange isotherms) ทำได้โดยการเขียนกราฟของ A_z ในรูปฟังก์ชันของ A_s ณ ความเข้มข้นหนึ่งในสถานะสมดุลและที่อุณหภูมิคงที่ กรณีที่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงประจุ 2 ชนิดบนซีโอไลต์ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนชนิดใดเกิดได้ดีกว่าสามารถแสดงได้ในรูปของ ตัวประกอบการแยก (separation factor) ในเทอมดังนี้

$$\begin{aligned} \alpha_B^A &= \frac{\text{พื้นที่ I}}{\text{พื้นที่ II}} \\ &= A_z B_s / B_z A_s \\ &= K1 / K2 \quad \quad K; \text{ Diffusion coefficient} \end{aligned}$$

ถ้าซีโอไลต์สามารถเกิดการยึดเกาะกับประจุ A ได้ดี จะมีค่า α_B^A มากกว่าหนึ่ง ตัวประกอบในการแยกจะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นทั้งหมดของสารละลาย อุณหภูมิ และสัดส่วนสมมูลของประจุนั้น (A_s)

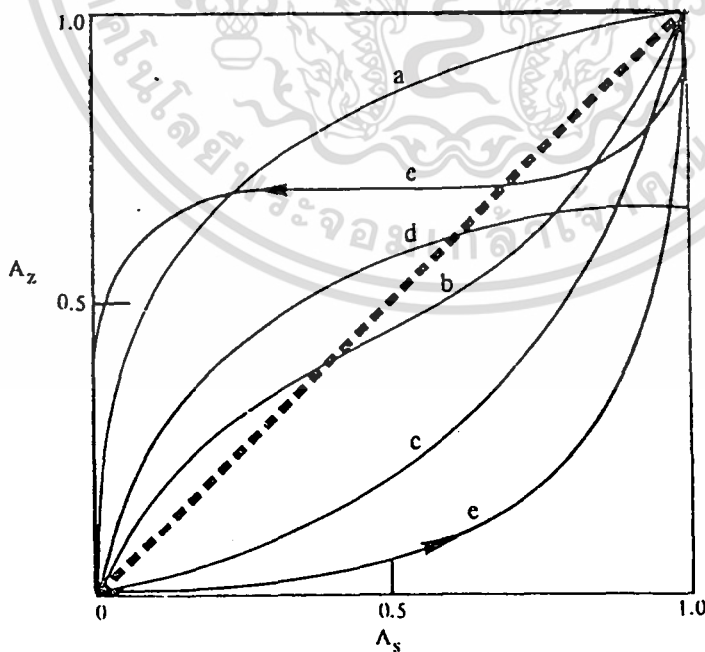
ไอโซเทอมของการแลกเปลี่ยนประจุในซีโอไลต์เอ ดังรูปที่ 17 จำแนกได้เป็น 5 ชนิด คือ

1. กราฟในรูปแบบ a ซีโอไลต์มีความสามารถในการเกาะเกี่ยวกับไอออนที่ให้เข้าไป คือ ไอออน A ได้ดีกว่า ($\alpha_B^A > 1$) กรณีที่มีการแลกเปลี่ยนประจุแบบอุดมคติ ($\alpha_B^A = 1$) ซึ่งได้เส้นตรงมีความชันเป็น 1 แต่ถ้าเป็นรูปแบบที่เป็นจริงเส้นกราฟจะสูงเหนือเส้นไอโซเทอมแบบอุดมคติ

2. กราฟรูปแบบ b และ c เกิดในกรณีที่ซีโอไลต์มีความเลือกสรรขึ้นอยู่กับความสามารถในการแลกเปลี่ยนจะได้กราฟรูปโค้งกลับคล้ายรูปตัว S หรือตัว C (the sigmoidal isotherm)

3. กราฟรูปแบบ d เกิดในกรณีที่สัดส่วนสมมูลที่มากที่สุด มีค่าน้อยกว่า 1 (maximum equivalent fraction $A_s < 1$) เนื่องจากผลของการเกิดกรองขนาดไอออนด้วยขนาดของโพรง (ion-sieve effect)

4. กราฟรูปแบบ e เป็นกรณีที่การแลกเปลี่ยนมีผลแบบไม่ใช่การแลกเปลี่ยนแบบธรรมดา

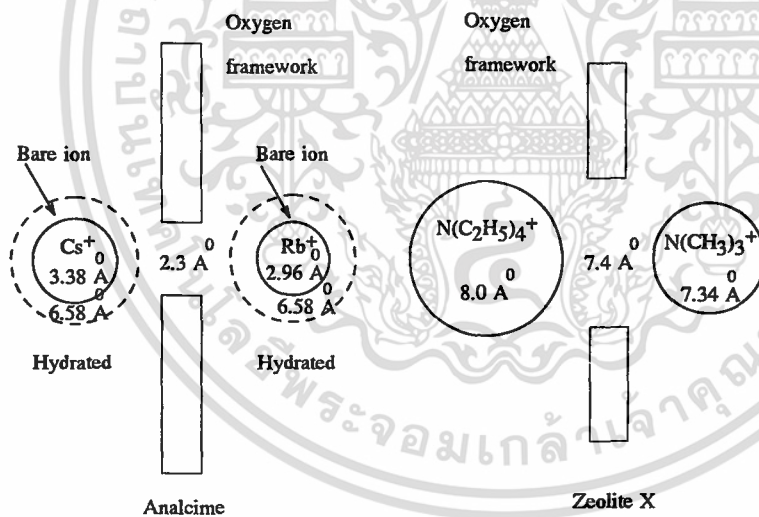


รูปที่ 17 แสดงรูปไอโซเทอมของการแลกเปลี่ยนไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแลกเปลี่ยนประจุบวกของซีโอไลต์เอ

เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะที่เป็นโพรงโดยโพรงของซีโอไลต์เองจะมีขนาดประมาณ 4-5 Å โพรงของซีโอไลต์จะมี 2 ขนาด คือ α -cage (8-rings) ที่ขนาด 4.2 Å และ β -cage (6-rings) หรือ sodalite cage ที่มีขนาด 2.2 Å ทำให้เกิดการกรองโดยขนาดของโพรงได้ถึง 2 ระดับ ซีโอไลต์ เอ ที่ได้จากการสังเคราะห์อาจเกิดการจับตัวกับโซเดียมไอออนได้ถึง 12 อนุภาคต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ การหาความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุจึงต้องคำนึงถึงขนาดของไอออนด้วย ไอออนเมื่ออยู่ในรูปที่ปราศจากน้ำและรูปที่มีน้ำล้อมรอบจะมีขนาดต่างกัน ทำให้เกิดการกรองโดยขนาดของโพรงถึง 2 ขนาด (double ion sieve effect) ประจุบวกที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดโพรงจะถูกกรองไว้ไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุได้ หรือในขณะที่สังเคราะห์ซีโอไลต์ก่อให้เกิดการกักขังประจุบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนได้อยู่ในโพรง หรือมีการกระจายประจุบวกบนโครงสร้างของซีโอไลต์ไม่เหมาะสมกับประจุที่จะเข้าแลกเปลี่ยน ปัจจัยที่กล่าวมาทั้งหมดล้วนแต่เป็นข้อจำกัดในการแลกเปลี่ยนประจุได้ ดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 แสดงผลการกรองโดยขนาดของโพรง เมื่อประจุที่แลกเปลี่ยนมีขนาดต่างกัน

ประจุบวกที่เกิดการแลกเปลี่ยนมักเกิดกับประจุบวกหนึ่งและบวกสอง นอกจากนี้อุณหภูมิสภาพของประจุลบที่อยู่ร่วมกับประจุบวกในสารละลาย ชนิดของตัวทำละลายมีผลต่อการแลกเปลี่ยนด้วยเนื่องจากทำให้ขนาดและจำนวนของประจุเปลี่ยน เช่น เกิดโมเลกุลของน้ำล้อมรอบหรือเกิดเป็นสารเชิงซ้อนเมื่อมีลิแกนด์ มีผู้ศึกษาการแลกเปลี่ยนประจุบวกหนึ่งและประจุบวกสองพบว่ามีการเลือกสรรที่เกิดการแลกเปลี่ยนในซีโอไลต์เอเรียงลำดับ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พวกที่มีวาเลนซ์ +1 : Ag > Ti > Na > K > NH₄ > Rb > Li > Cs

พวกที่มีวาเลนซ์ +2 : Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Hg > Mg

สำหรับการแลกเปลี่ยนประจุ Co (II) พบว่าสามารถทำการทดลองจนได้การเกาะเกี่ยวกับซีโอไลต์เอสูงที่สุดถึง 0.89 (A₂) และมีรูปแบบของเส้นกราฟไอโซเทอมเป็นแบบ a เมื่อใช้ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล (Breck, Donald W. 1974) และจากการศึกษาข้อมูลทางจลนศาสตร์ในการแลกเปลี่ยนประจุของโซเดียมด้วยซีเซียม และการแลกเปลี่ยนโพแทสเซียมด้วยซีเซียมและโซเดียมในซีโอไลต์เอซึ่งอยู่ในตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำ และตัวทำละลายผสม (เมทานอล, เอทานอล, เอทิลีนไกลคอล) พบว่าเมื่อมีความเข้มข้นของแอลกอฮอล์สูง สัมประสิทธิ์การเลือกสรรไอออนจะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การ Solvation ของซีโอไลต์เอด้วยแอลกอฮอล์มีผลต่อการแลกเปลี่ยน แต่ถ้าตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นก็อาจทะลุผ่านเข้าโพรงได้ เช่น การแลกเปลี่ยนประจุ โซเดียมกับลิเทียม ในตัวกลางที่เป็นน้ำ-ไดออกเซน และ น้ำ-ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) พบว่า เมื่อ DMSO มีความเข้มข้นมากขึ้น ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุจะลดลงถึง 85% เมื่อเทียบกับความสามารถในการแลกเปลี่ยนเดิม

อัตราการแลกเปลี่ยนไอออนในซีโอไลต์จะถูกควบคุมโดยการแพร่ของไอออนในโครงสร้างซึ่งขึ้นอยู่กับรัศมีของอนุภาค ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ของไอออนและอุณหภูมิตัวอย่างของการแลกเปลี่ยนไอออนของโซเดียมเอ็กซ์ (NaX) ซีโอไลต์ นั้นมีการเคลื่อนที่ของไอออนของโซเดียมจากตำแหน่งที่สองเข้าไปในแอลฟา-เดจ การแลกเปลี่ยนไอออนจะสมบูรณ์ขึ้น ซีโอไลต์แต่ละตัวจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนแต่ละตัวไม่เหมือนกันขึ้นกับค่าความจุไอออนของซีโอไลต์นั้นๆ

เทคนิคการแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) เป็นเทคนิคการแยกเทคนิคหนึ่งที่เป็นที่นิยม โดยเทคนิคนี้จะเกี่ยวข้องกับเฟส 2 เฟส ที่มีเฟสหนึ่งเป็นเฟสที่อยู่กับที่ (Stationary phase) ส่วนอีกเฟสหนึ่งเป็นเฟสที่เคลื่อนที่ได้ (Mobile phase) เฟสที่อยู่กับที่ต้องเป็นของแข็งหรือของเหลว ส่วนเฟสที่เคลื่อนที่อาจเป็นของเหลวหรือก๊าซ อัตราส่วนของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสทั้งสอง เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย (distribution coefficient) หรือ สัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วน (partition coefficient) มีสัญลักษณ์ คือ K_d

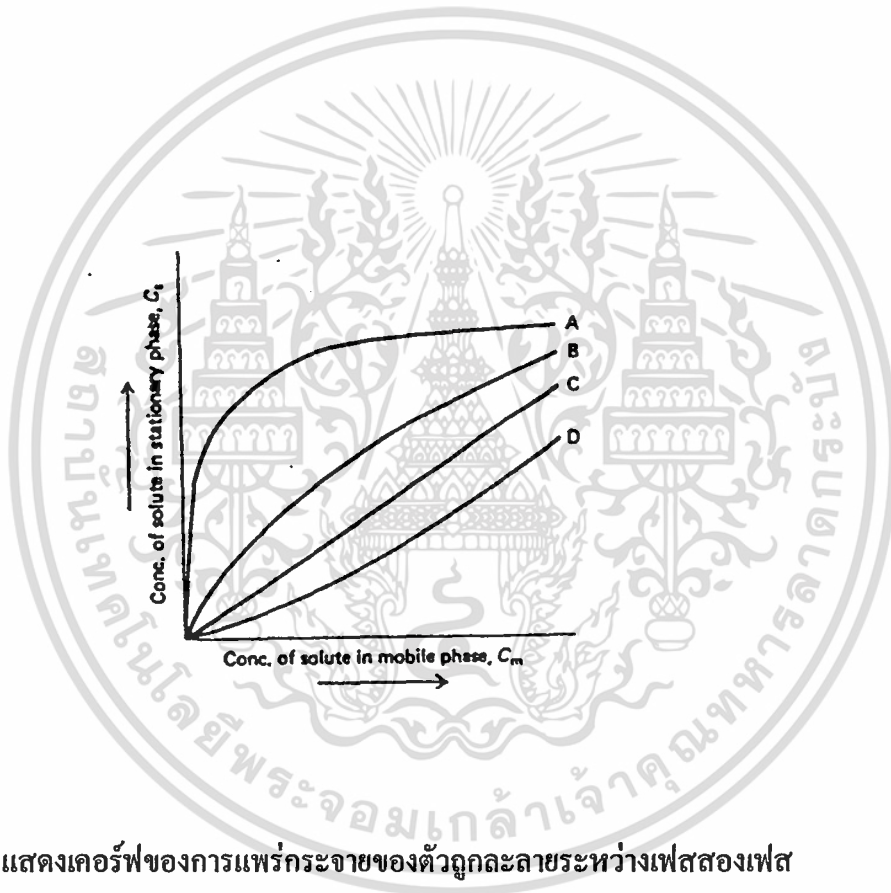
$$K_d = C_s / C_m$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ C_s และ C_m คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสที่อยู่กับที่และเฟสที่เคลื่อนที่ได้ตามลำดับ

ในอุดมคติ ความสัมพันธ์ระหว่าง C_s กับ C_m จะเป็นสัดส่วนโดยตรงทุกๆความเข้มข้น แต่ในกรณีทั่วไป C_s กับ C_m จะเป็นสัดส่วนโดยตรงเฉพาะช่วงความเข้มข้นหนึ่งๆเท่านั้น ความสัมพันธ์ของ C_s กับ C_m จะให้กราฟต่างกันแล้วแต่ชนิดของตัวถูกละลาย และเฟสทั้งสอง **ดังรูปที่**

19



รูปที่ 19 แสดงเคอร์ฟของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสสองเฟส

สำหรับกราฟ A เป็นกราฟที่เกิดขึ้นเนื่องจากตัวถูกละลายกระจายโดยการดูดซับไว้ที่เฟสของแข็งกับละลายอยู่ในเฟสของเหลว ถ้าตัวถูกละลายมีปริมาณน้อยๆ พบว่า ความสัมพันธ์ยังคงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย คือ ปริมาณน้อยก็ถูกดูดซับที่เฟสของแข็งได้น้อย ปริมาณมากก็ถูกดูดซับได้มาก แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลายให้สูงขึ้นถึงค่าหนึ่ง พบว่า ความสัมพันธ์จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายแต่อย่างใด ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับที่ผิวของเฟสของแข็งจะคงที่เพราะของแข็งมีปริมาณคงที่ จึงทำให้ได้กราฟที่มีลักษณะดังกราฟ A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 การประยุกต์ใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์เอตด้านการแลกเปลี่ยนประจุ

สมบัติการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์เอตได้ถูกศึกษามาเป็นเวลานานแล้ว ส่วนใหญ่จะเป็นการนำมาใช้ประโยชน์เพื่อการปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์ แต่ก็ได้มีการนำซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆที่พิเศษอีก คือ ใช้เป็นส่วนประกอบในผงซักฟอก และ ใช้ในการบำบัดน้ำเสียนิวเคลียร์ ซีโอไลต์มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างเปิดที่มีรูพรุนจึงเหมาะที่จะใช้ประโยชน์ในด้านการแลกเปลี่ยนประจุบวก

การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในรูปแบบของการทำเป็นคอลัมน์นั้น จะต้องมีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีขนาดผลึกเล็กประมาณ 1 ไมครอนหรือน้อยกว่า ซึ่งจะส่งผลให้คอลัมน์มีความหนาแน่นสูงสำหรับให้สารละลายผ่าน

การประยุกต์ใช้ด้านการแลกเปลี่ยนประจุ

1. การบำบัดน้ำเสีย Radioactive

ซีโอไลต์ถูกใช้มาเป็นเวลานานแล้วในการกำจัด Cesium (Cs) และ Strontium (Sr) จากสารละลายน้ำเสียนิวเคลียร์ ซีโอไลต์มีความต้านทานในการฉายรังสีที่ความเข้มสูงและมีความเฉพาะเจาะจงในการแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งสามารถที่จะกำจัดไอโซโทปที่เป็นอันตรายได้แม้มีความเข้มข้นต่ำๆ ตัวอย่างเช่น Strontium (II) ที่มีความเข้มข้น $1 \mu\text{g/l}$ ที่พบในน้ำเสียนิวเคลียร์

การบำบัดน้ำเสียโดยทั่วไปจะทำโดยการใส่น้ำมันที่อยู่ในก้านสูบเครื่องยนต์ลงในน้ำเป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งน้ำที่ปนเปื้อนนี้จะถูกทำให้สะอาดโดยซีโอไลต์ที่เป็นตัวจับ Cs และ Sr ไอโซโทป ซีโอไลต์ที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียแล้วนั้นจะทำการผสมกับซีเมนต์เพื่อรอกการกำจัดต่อไป

2. การบำบัดน้ำเสีย

โดยธรรมชาตินั้นซีโอไลต์ก็สามารถพบได้ ซึ่งมักนำมาใช้ในการกำจัด NH_3 และ NH_4^+ จากน้ำเสีย โดยที่ซีโอไลต์สามารถลดความเข้มข้นของไอออนเหล่านั้นได้มากกว่า 90%

ซีโอไลต์ Clinoptilolite จะใช้ในการกำจัด Ca^{2+} และ Mg^{2+} โดยที่ซีโอไลต์นั้นสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยการ Regenerated ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์เช่น ซีโอไลต์ F และ W ได้มีการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดดีขึ้น คือ ให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุสูงขึ้น และราคาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ก็จะลดลงเมื่อมีการนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวาง

3. การประยุกต์ใช้ในผงซักฟอก

ผงซักฟอกในปัจจุบันจะใช้ซีโอไลต์เป็น builders ตัว builders จะเป็นตัวกำจัด Ca^{2+} และ Mg^{2+} ออกจากน้ำที่ผ่านการซักล้าง เพื่อป้องกันการตกตะกอนโดย surfactants ผ่านมาจะใช้ Polyphosphates เป็น builders แต่เนื่องจากเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ซีโอไลต์เอที่สังเคราะห์ขึ้น ถูกใช้อย่างมากสำหรับจุดประสงค์นี้ โดยปริมาณของซีโอไลต์เอที่ใช้มากกว่า 700 ล้านตัน ซีโอไลต์เอไม่มีอันตรายซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การกำจัด Ca^{2+} ออกจากน้ำที่ผ่านการซักล้างสามารถทำได้ดีกว่าการกำจัด Mg^{2+}

การประยุกต์ใช้งานจริงในโรงงานอุตสาหกรรม

การกำจัดแอมโมเนียที่ปะปนมากับน้ำเสียที่ได้จาก coke-plant โดยใช้ซีโอไลต์เอสังเคราะห์ น้ำเสีย coke-plant ที่ปล่อยออกมาจะมีส่วนของแอมโมเนียปะปนมากับน้ำเสียด้วย การกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสียโดยใช้ซีโอไลต์เอสังเคราะห์นั้น มีปัจจัยหลายอย่างที่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ (exchange capacity) ดังนี้ คือ contact time , ความเข้มข้นของแอมโมเนียในสารละลาย , ขนาดอนุภาคของซีโอไลต์ , flow rate และ จำนวนครั้งของการ regenerated ของซีโอไลต์ จากผลที่มีศึกษาพบว่า อัตราการดูดซับแอมโมเนีย จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่ม contact time ของซีโอไลต์กับสารละลายแอมโมเนีย ขนาดของซีโอไลต์เล็ก ความเข้มข้นของแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น และอัตราการไหลต่ำๆ จะส่งผลให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนแอมโมเนียของซีโอไลต์สูงขึ้น การ regenerate ซีโอไลต์สามารถทำได้โดยใช้สารละลาย NaCl ทำปฏิกิริยากับซีโอไลต์ในคอลัมน์ และการทำการ regeneration ซ้ำหลายครั้งก็ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุกับแอมโมเนีย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ

อุปกรณ์และสารเคมี

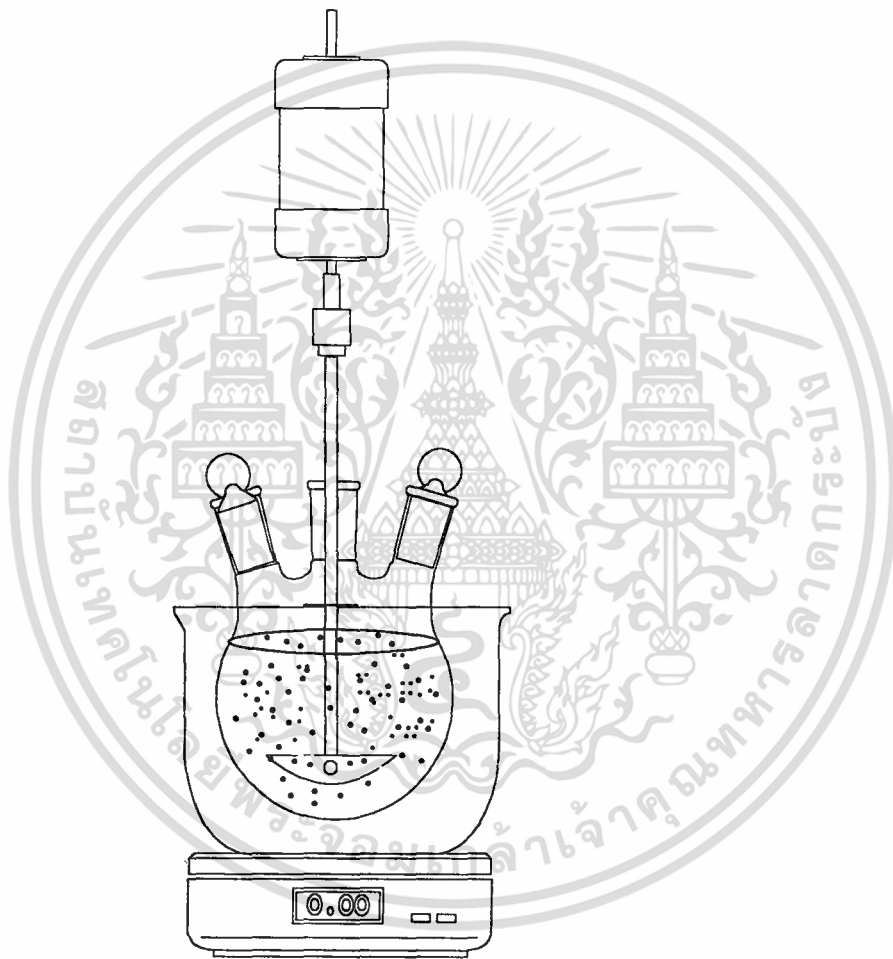
1. โซเดียมอลูมิเนต ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ Riedel-deltaen
2. ฟงซิลิกา (FumeSiO_2) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ Scintran
3. น้ำปราศจากไอออน
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 18% w/w
5. ขวดสามคอขนาด 1000 มิลลิลิตร
6. อ่างให้ความร้อน (water bath)
7. เครื่องกวนเชิงกล (Mechanical stirrer) แบบ RW20 ของบริษัท IKA labortechnik พร้อมใบกวน
8. เทอร์โมมิเตอร์
9. เครื่องเอ็กซ์-เรย์ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer Model JDX-8030, Jeol, Japan)
10. เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope)
11. เครื่องพีเอชมิเตอร์ (pH meter) รุ่น 654 pH meter Metrohm

วิธีการทดลอง

1. ชั่ง $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 74.4549 กรัม
2. ชั่ง Fume SiO_2 44.4201 กรัม
3. ชั่ง น้ำปราศจากไอออน 367.1606 กรัม
4. ตวง NaOH 18% w/w 541.2 มิลลิลิตร
5. นำสารข้อ 1-4 ผสมกันในขวดสามคอ ตั้งชุดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 20
6. ปั่นกวนสารละลายด้วยความเร็ว 900 rpm. ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายให้เป็น 80 องศาเซลเซียส ปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. จะได้สารละลายสีขาว นำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จนได้สารละลายที่มี pH ประมาณ 9
8. นำซีโอไลต์ที่ล้างแล้วอบที่ 103 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1-2 วัน
9. นำมาเผาด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. นำมาเก็บในเดซิเคเตอร์ที่ควบคุมความชื้นไว้ด้วยสารละลาย NaCl ที่อิ่มตัว (Relative Vapor Tension เท่ากับ 0.75)
11. นำซีไอไลต์เอที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบสมบัติเฉพาะ โดยเทคนิคเอ็กซ์-เรย์ดิฟแฟรกชัน และเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป



รูปที่ 20 แสดงชุดปฏิบัติการในการสังเคราะห์ซีไอไลต์เอ

3.2 การใช้ซีไอไลต์เอแลกเปลี่ยนไอออนโคบอลต์ในสารละลาย

อุปกรณ์และสารเคมี

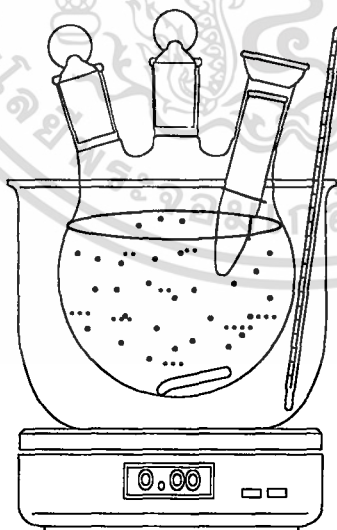
1. ขวดสามคอขนาด 1000 มิลลิลิตร
2. หลอดแก้วปลายเปิด 2 ด้าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เครื่องควบคุมอุณหภูมิต่ำ (cooling)
4. อ่าง water bath พร้อมแท่งแม่เหล็ก
5. กระจกกรองใยแก้ว
6. เทอร์โมมิเตอร์
7. เครื่อง MICROWAVE DIGESTER MILESTONE MLS-1200
8. ไมโครปิเปตขนาด 1 มิลลิลิตร
9. นาฬิกาจับเวลา
10. ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
11. ซีไอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

3.2.1 สารละลายมาตรฐานโคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

1. นำสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 800 ppm. ที่ pH 2 จำนวน 1000 มิลลิลิตร (วิธีการเตรียมสารละลายภาคผนวก ก.) ใส่ในขวดสามคอ
2. ตั้งชุดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 21 ควบคุมอุณหภูมิระหว่างการทดลองเป็น 20 องศาเซลเซียสด้วยเครื่อง cooling จุ่มกระจกกรองใยแก้วที่ติดอยู่กับปลายหลอดแก้วปลายเปิดลงในสารละลายขวดสามคอ ปิดปากขวดให้สนิท ทิ้งไว้ให้กระจกกรองอิมตัวด้วยสารละลาย



รูปที่ 21 แสดงชุดปฏิกิริยาในการหาการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายมาตรฐานกับซีไอไลต์เอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ปิเปตสารละลายที่ผ่านกระดาษกรองแล้วด้วยไมโครปิเปตเจาะจงเป็น 100 มิลลิลิตร เพื่อทำเป็น blank

4. ชั่งซีโอไลต์จำนวน 2 กรัม อย่างละเอียด ใส่ลงในสารละลายในขวดสามคอ พร้อมกวนสารละลายด้วยความเร็ว 600 rpm. เริ่มจับเวลา

5. ปิเปตสารละลายในขวดสามคอที่ผ่านกระดาษกรองแล้วที่เวลา 2, 4, 6, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 275, 360, 600, 1440 นาที แล้วเจาะจงเป็น 100 มิลลิลิตร

6. นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์หาโคบอลต์ด้วย อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy , AAS)

7. ทำการทดลองเช่นเดียวกันในสารละลายมาตรฐาน pH 5 และ pH 7

3.2.2 สารละลายน้ำเสีย

1. นำสารละลายน้ำเสียความเข้มข้น 800 ppm. pH 2 (วิธีการเตรียมสารละลายภาคผนวก ข.) มาจำนวน 1000 มิลลิลิตร ใส่ในขวดสามคอขนาด 1000 มิลลิลิตร

2. ตั้งชุดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 22 และควบคุมอุณหภูมิระหว่างการทดลองเป็น 20 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง cooling



รูปที่ 22 แสดงชุดปฏิกิริยาในการหาการแลกเปลี่ยนไอออนของสารละลายน้ำเสียกับซีโอไลต์เอ

3. จุ่มกระดาษกรองใยแก้วที่ติดกับปลายหลอดแก้วลงในสารละลายในขวดสามคอ พร้อมจุ่มอิเล็กโทรด pH meter ลงในขวดสามคอ ปิดปากขวดให้สนิท ตั้งทิ้งไว้ให้กระดาษกรองอิมมิดีด้วยสารละลาย

4. ปิเปตสารละลายที่ผ่านกระดาษกรองแล้ว นำมาย่อยด้วยเครื่อง MICROWAVE DIGESTER MILESTONE MLS-1200 (วิธีการแสดงในภาคผนวก ค.) และนำมาเจาะจงโดยปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ชั่งซีโอไลท์จำนวน 2 กรัมอย่างละเอียด ใส่ในสารละลาย ทำการปั่นกวนสารละลาย ด้วยความเร็ว 600 rpm. เริ่มจับเวลา
6. เปิดสารละลายที่เวลา 2, 4, 6, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 275, 360, 600 และ 1440 นาที นำมาย่อยและเจือจางโดยปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
7. นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์หาโคบอลต์ ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy , AAS)
8. ทำการทดลองเช่นเดียวกันในสารละลายน้ำเสีย pH 5 และ pH 7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

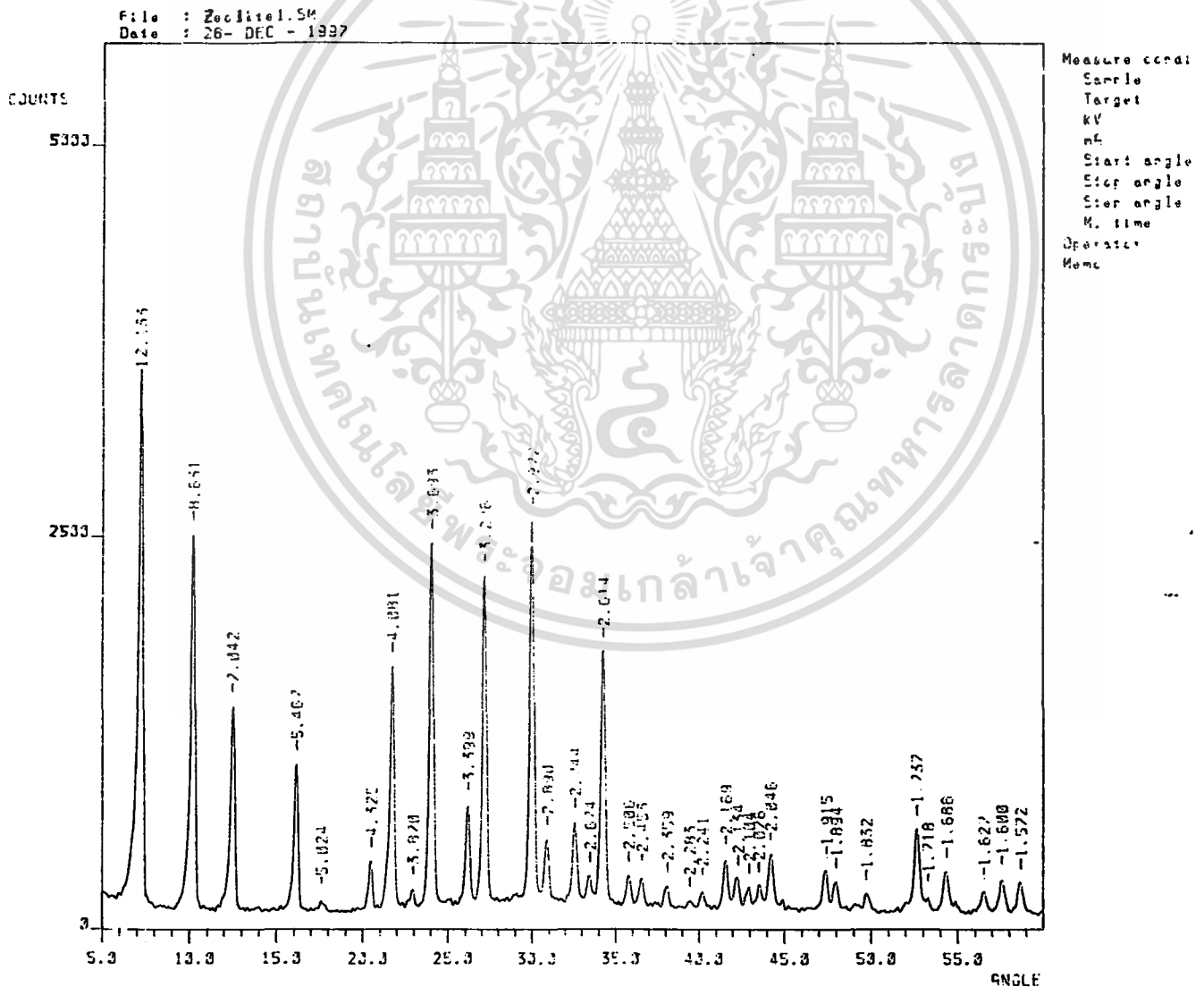
บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอโดยวิธีไฮโดรเจล (Hydrogel Process) และสมบัติทั่วไป

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค เอ็กซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction Pattern, XRD Pattern)

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอจะได้อะไรซีโอไลต์เอประมาณ 119 กรัม และได้นำสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์-เรย์ดิฟแฟรกชัน โดยเครื่องมือ X-Ray Diffractometer Model JDX-8030, Jeol, Japan ได้รูปแบบลายเส้นของรังสีเอ็กซ์เป็น ดังรูปที่ 23



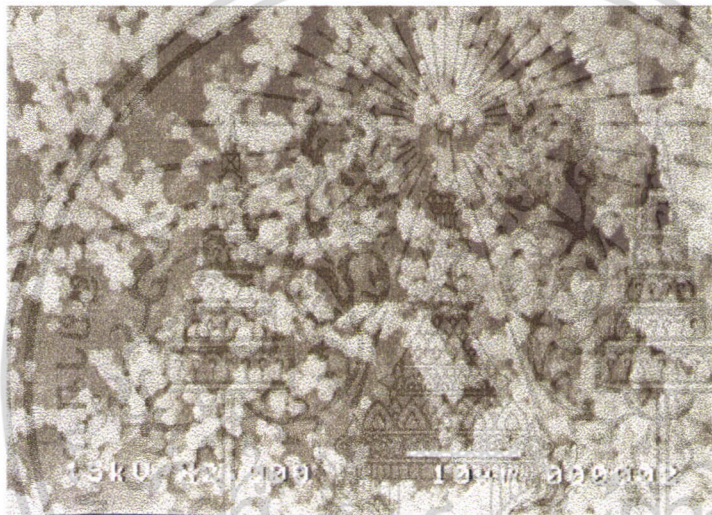
รูปที่ 23 แสดงฟลักเอ็กซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

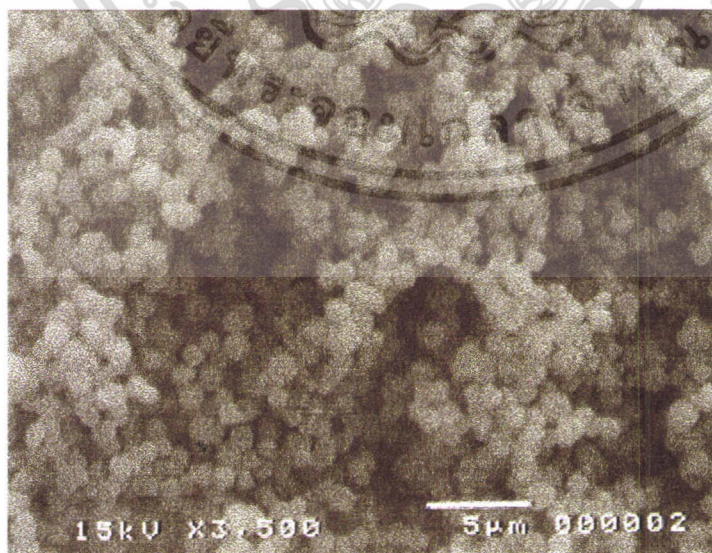
จากรูปแบบเส้นใยเบนรังสีเอ็กซ์ของสาร พบว่าฟิสิกของผลึกที่แสดงส่วนที่เป็นผลึกและโพรงจะขึ้นเป็นฟิสิกเด่นที่ค่า 2 θ ประมาณ 7-10 ANGEI สามารถแสดงให้เห็นว่า สารที่วิเคราะห์จะเป็นโครงสร้างผลึกที่มีโพรงขนาดเล็ก และจากฟิสิกที่ได้สามารถบอกได้ว่าเป็นซีโอไลต์เอเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับฟิสิกมาตรฐาน

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning Electron Microscope SEM)

ลักษณะผลึกของสารที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดแสดง ดังรูปที่ 24



รูปที่ 24 ก แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า



รูปที่ 24 ข แสดงลักษณะผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 3,500 เท่า

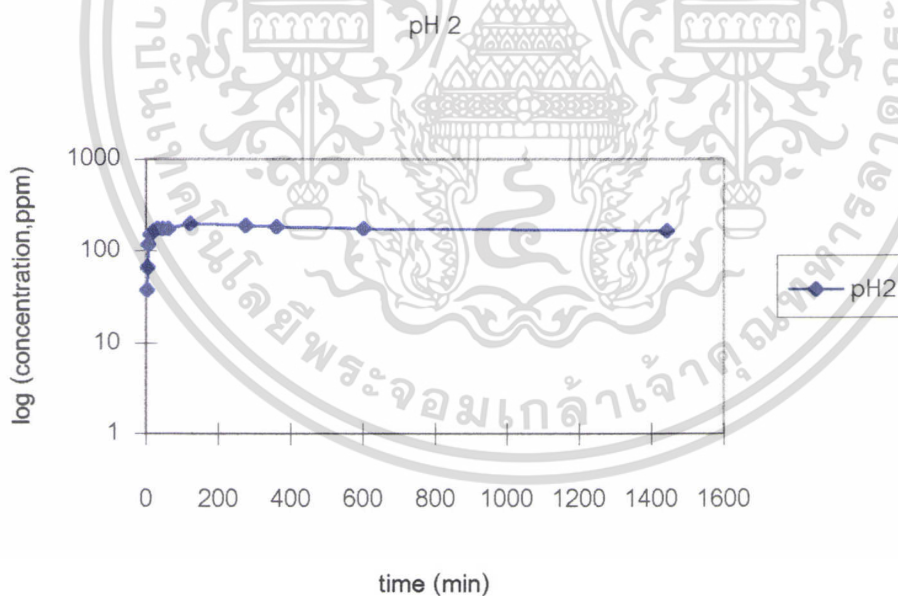
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะผลึกของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นมีลักษณะดังภาพ มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1-2 μm . ขนาดผลึกที่สังเคราะห์จากภาพมีขนาดเล็กแต่มีขนาดเท่ากันเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการกระจายตัวของขนาดผลึกดี

4.2 การใช้ซีโอไลต์แอมเฟกโคบอลต์ไอออนในสารละลายมาตรฐาน

สารละลายโคบอลต์มาตรฐาน เข้มข้นประมาณ 800 ppm. ที่ pH 2

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโคบอลต์มาตรฐานเป็น 880 ppm. จากกราฟเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นพบว่า ความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์เพิ่มขึ้น ซึ่งคือ เกิดการแลกเปลี่ยนประจุภายในซีโอไลต์ โดยความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้น (2-10 นาที) ลักษณะของกราฟ ดังรูปที่ 25 จะมีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรงที่ชันขึ้นอย่างมาก หลังจากช่วง 10 นาทีเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลความจุในการแลกเปลี่ยนประจุจะเริ่มคงที่โดยลักษณะกราฟจะเกือบเป็นเส้นตรง



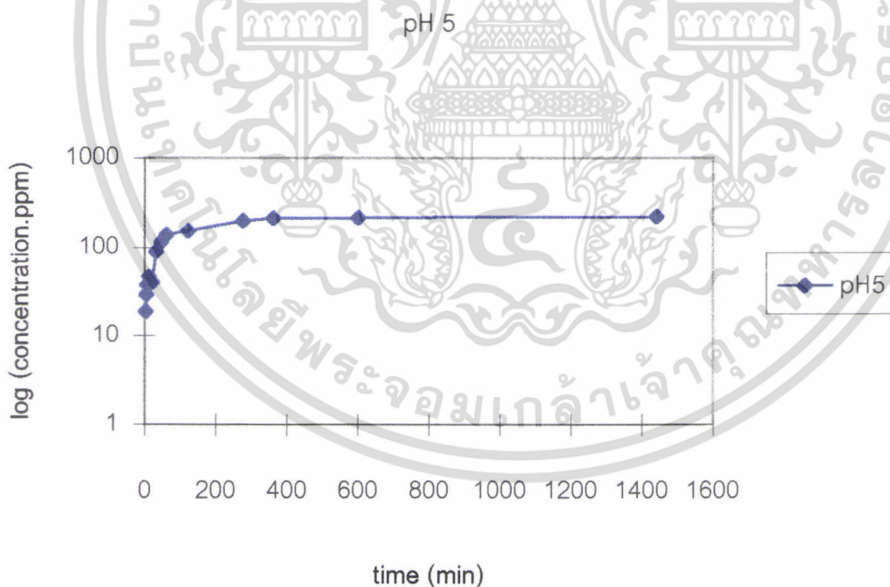
รูปที่ 25 แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลายมาตรฐาน pH2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟพบว่า ที่เวลา 120 นาที ซีโอไลต์จะสามารถทำการแลกเปลี่ยนประจุได้มากที่สุด โดยมีความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์เป็น 191 ppm. สามารถเทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุได้เท่ากับ 3.24 meq/Zeolite 1 g. (การคำนวณในภาคผนวก ง.)

สารละลายโคบอลต์มาตรฐานเข้มข้นประมาณ 800 ppm. ที่ pH 5

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโคบอลต์มาตรฐานเป็น 776.2 ppm. เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนประจุ ดังรูปที่ 26 พบว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับในสารละลายโคบอลต์มาตรฐานที่ pH 2 คือ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์จะเพิ่มขึ้น โดยความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้น (2-10 นาที) เช่นเดิม เมื่อถึงจุดที่ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้สูงสุดคือจุดที่สูงสุดในกราฟ การแลกเปลี่ยนประจุจะคงที่โดยลักษณะของกราฟที่เกือบเป็นเส้นตรง



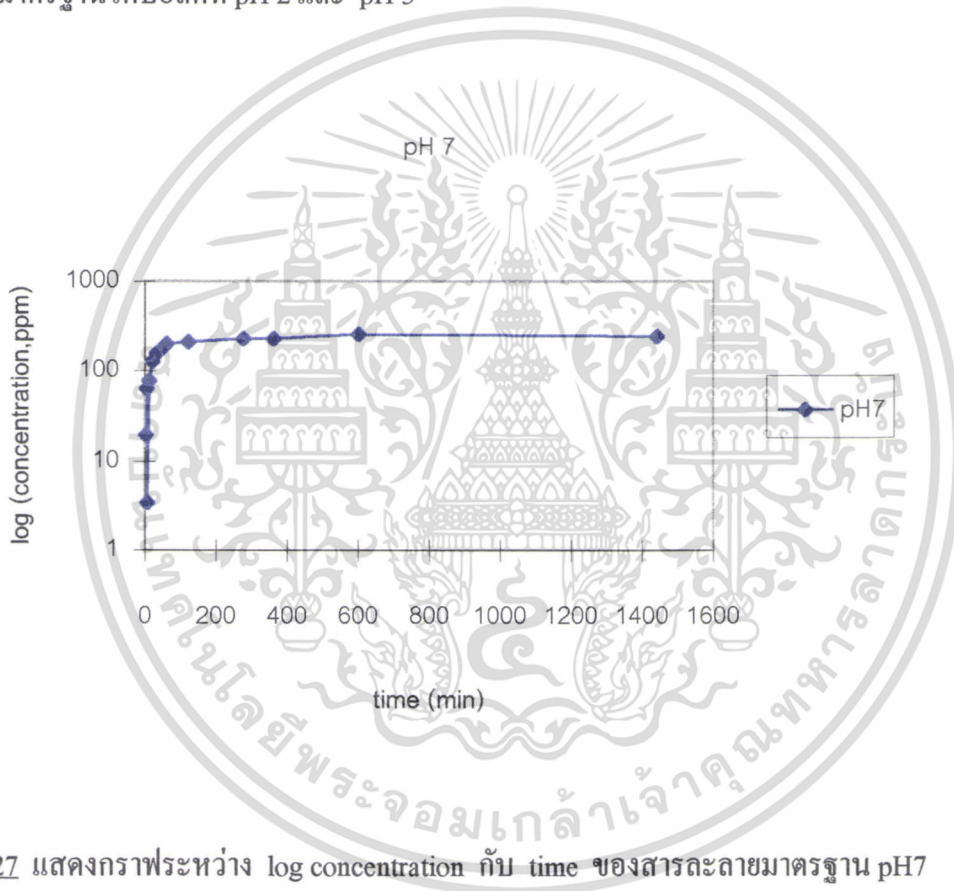
รูปที่ 26 แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลายมาตรฐาน pH5

จากกราฟ พบว่าที่เวลา 275 นาที ซีโอไลต์จะสามารถแลกเปลี่ยนประจุกับโคบอลต์ไอออนได้สูงสุด เมื่อพิจารณาจากกราฟความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ที่สามารถแลกเปลี่ยนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้สูงสุด คือ 198 ppm. สามารถเทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุได้เท่ากับ 3.36 meq/Zeolite 1 g.

สารละลายโคบอลต์มาตรฐานเข้มข้นประมาณ 800 ppm ที่ pH 7

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายมาตรฐานเป็น 801.93 ppm. เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนประจุ การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์มีลักษณะเช่นเดียวกับสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ที่ pH 2 และ pH 5



รูปที่ 27 แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลายมาตรฐาน pH7

จากกราฟ ดังรูปที่ 27 พบว่าที่เวลา 60 นาที ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนประจุกับโคบอลต์ไอออนได้สูงสุด โดยที่ความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์เป็น 196.4 ppm. สามารถเทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุได้เท่ากับ 3.33 meq/Zeolite 1 g.

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d)

จากผลการทดลองในการแลกเปลี่ยนประจุของสารละลายมาตรฐานที่ pH ต่างๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์สามารถนำมาหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d) เพื่อแสดงถึงความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุได้

ตารางที่ 8 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (K_d) ที่ pH ต่างๆ ของสารละลายมาตรฐาน

pH ของสารละลายมาตรฐาน	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d)
pH 2	0.28
pH 5	0.33
pH 7	0.34

เมื่อพิจารณาจากตารางแสดงค่า K_d พบว่า ค่า K_d จะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนประจุเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถแสดงให้เห็นว่า การกระจายตัวของโคบอลต์ไอออนในเฟสเคลื่อนที่ (สารละลาย) ลดลง การกระจายตัวใน เฟสคงที่ (ซีโอไลต์) เพิ่มขึ้น นั่นคือ เกิดการแลกเปลี่ยนประจุกับโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ได้ดีขึ้นเมื่อสารละลายมีค่า pH เพิ่มขึ้น

4.3 การใช้ซีโอไลต์แยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายน้ำเสียจากห้องทดลอง

สารละลายน้ำเสียจากห้องทดลองเข้มข้นประมาณ 800 ppm. ที่ pH 2

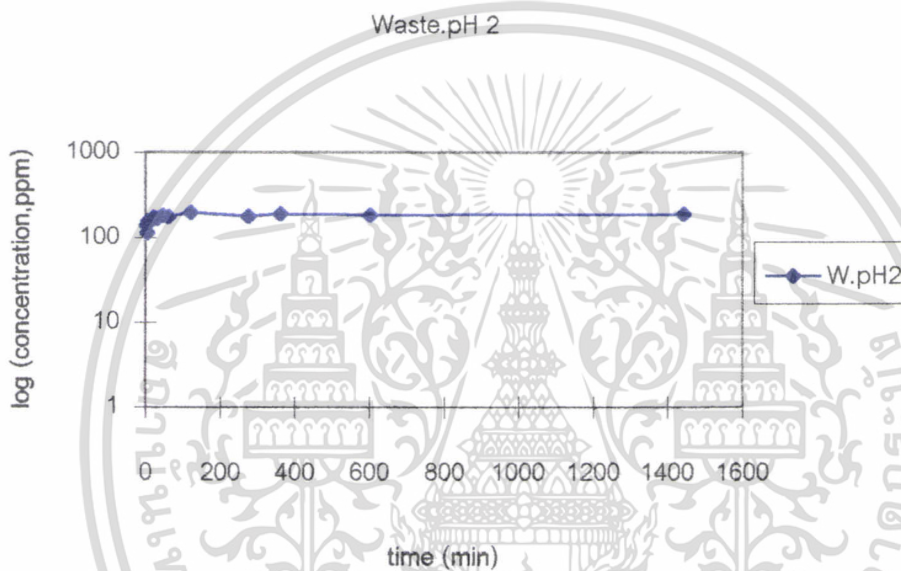
จากกราฟ ดังรูปที่ 28 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์เมื่อเทียบกับเวลาที่เปลี่ยนแปลง พบว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นและเมื่อเพิ่มขึ้นถึงจุดสูงสุดลักษณะกราฟจะเริ่มคงที่ ลักษณะของกราฟที่เปลี่ยนแปลงนี้มีลักษณะเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ที่ใช้แยกโคบอลต์ไอออนออกจากสารละลายมาตรฐาน

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายน้ำเสียเป็น 877.24 ppm. ในช่วงเริ่มต้น (2-10 นาที)จะมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์อย่างรวดเร็ว ที่เวลา 120 นาที ซีโอไลต์สามารถทำการแลกเปลี่ยนโคบอลต์ไอออนได้มากที่สุด โดยมีความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์เท่ากับ 196.32 ppm. สามารถเทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุได้เท่ากับ 3.33 meq/Zeolite 1 g.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

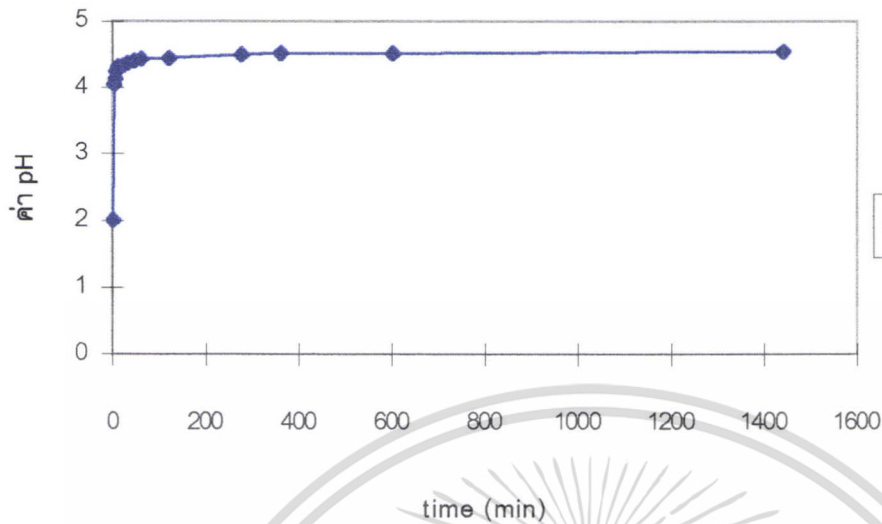
จากกราฟ ดังรูปที่ 29 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายพบว่า ลักษณะกราฟเป็นเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น คือ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นและจะคงที่หลังจากที่ค่า pH เพิ่มขึ้นถึงจุดสูงสุด

ค่า pH ของสารละลายน้ำเสียเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 2 และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยค่า pH ของสารละลายน้ำเสียจะเพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 4.43 ที่เวลา 60 นาทีและจะเริ่มคงที่



รูปที่ 28 แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลายน้ำเสีย pH 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

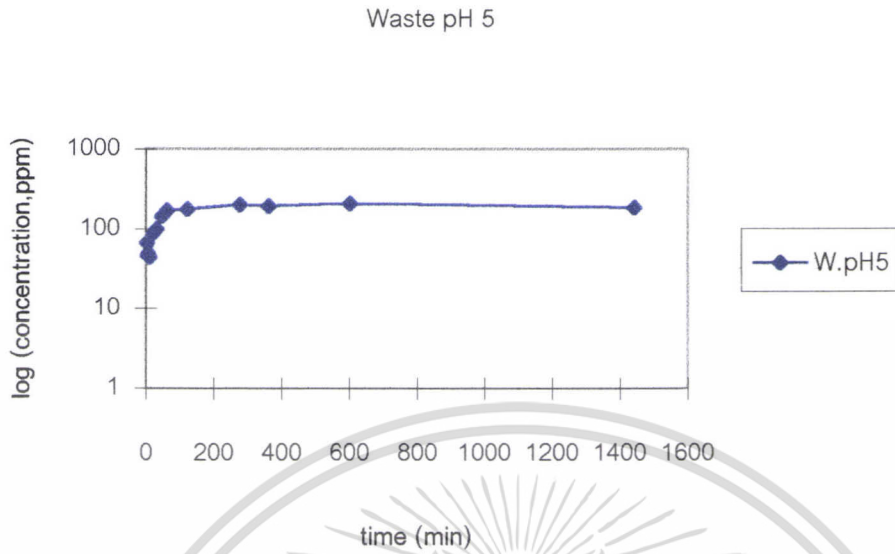


รูปที่ 29 แสดงกราฟค่า pH เมื่อเวลาผ่านไปของสารละลายน้ำเสียที่เริ่มต้น pH 2

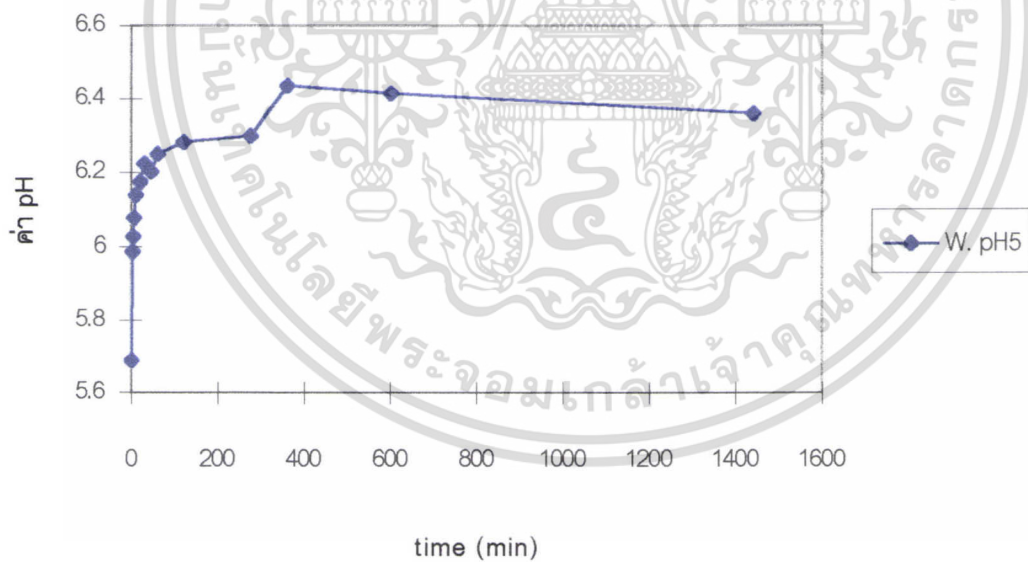
สารละลายน้ำเสียจากห้องทดลองเข้มข้นประมาณ 800ppm ที่ pH 5

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ ดังรูปที่ 30 และการเปลี่ยนแปลงค่า pH ดังรูปที่ 31 มีลักษณะเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของสารละลายน้ำเสีย pH 2

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายน้ำเสียจากห้องทดลองเป็น 737.22 ppm. ในช่วงเริ่มต้น (2-10 นาที) จะมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์อย่างรวดเร็ว และสามารถแลกเปลี่ยนประจุกับโคบอลต์ไอออนได้สูงสุดที่เวลา 275 นาที โดยมีความเข้มข้นของโคบอลต์ที่แลกเปลี่ยนในซีโอไลต์ที่สูงสุดเท่ากับ 199.72 ppm. ซึ่งสามารถเทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุได้เท่ากับ 3.39 meq/Zeolite 1 g.



รูปที่ 30 แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลายน้ำเสีย pH5



รูปที่ 31 แสดงกราฟค่า pH เมื่อเวลาผ่านไปของสารละลายน้ำเสียที่เริ่มต้น pH 5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

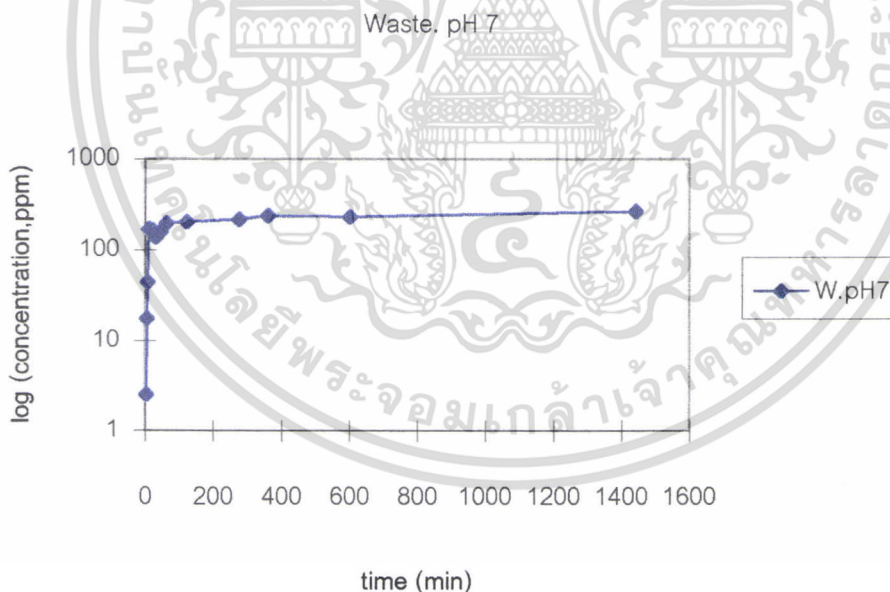
ค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงจะเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 2-10 นาที โดยจะเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 60 นาทีโดยมีค่า pH เป็น 6.248 และเริ่มคงที่

สารละลายน้ำเสียจากห้องทดลองความเข้มข้นประมาณ 8 ppm. ที่ pH 7

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ ดังรูปที่ 32 และการเปลี่ยนแปลงค่า pH ดังรูปที่ 33 มีลักษณะเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของสารละลายน้ำเสีย pH 2 และ pH 5

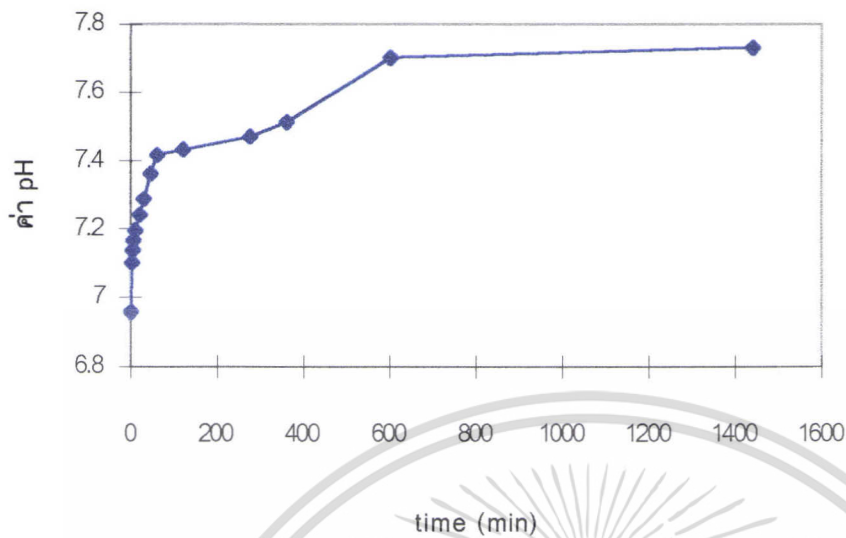
การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 2-10 นาที โดยที่ซีโอไลต์จะสามารถทำการแลกเปลี่ยนประจุกับโคบอลต์ได้สูงสุดที่เวลา 60 นาที โดยมีความเข้มข้นของโคบอลต์ในซีโอไลต์เป็น 194.4 ppm. ซึ่งสามารถเทียบเป็นค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุได้เท่ากับ 3.29 meq/Zeolite 1 g.

ค่า pH จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นเช่นเดียวกับความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ โดยที่ค่า pH จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 2-10 นาที และเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 60 นาที โดยค่า pH ของสารละลาย เป็น 7.415



รูปที่ 32 แสดงกราฟระหว่าง log concentration กับ time ของสารละลายน้ำเสีย pH7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 33 แสดงกราฟค่า pH เมื่อเวลาผ่านไปของสารละลายน้ำเสียที่เริ่มต้น pH 7

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d)

จากผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโคบอลต์ในซีโอไลต์และในสารละลายสามารถนำมาพิจารณาในรูปของค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d) ได้ โดยแสดงผลดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d) ที่ค่าพีเอชต่างๆ ของสารละลายน้ำเสีย

pH ของสารละลาย	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d)
pH 2	0.25
pH 5	0.37
pH 7	0.36

จากตารางแสดงค่า K_d พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่า K_d จะเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชของสารละลายน้ำเสียเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของค่า K_d ที่พบในการแลกเปลี่ยนประจุของสารละลายมาตรฐาน

ค่า K_d ที่เพิ่มขึ้นหมายถึงมีการกระจายตัวในทั้งสองเฟสดีขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ว่า การกระจายตัวของโคบอลต์ไอออนในเฟสเคลื่อน (สารละลาย) น้อยกว่าการกระจายตัวในเฟสคงที่

(ซีโอไลต์) ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่า เมื่อสารละลายน้ำเสียมี pH เพิ่มขึ้นจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุกับโคบอลต์ดีขึ้น

4.4 เปรียบเทียบการใช้ซีโอไลต์เอแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายโคบอลต์มาตรฐานกับสารละลายน้ำเสียมจากห้องทดลอง ที่ pH 2, 5 และ 7

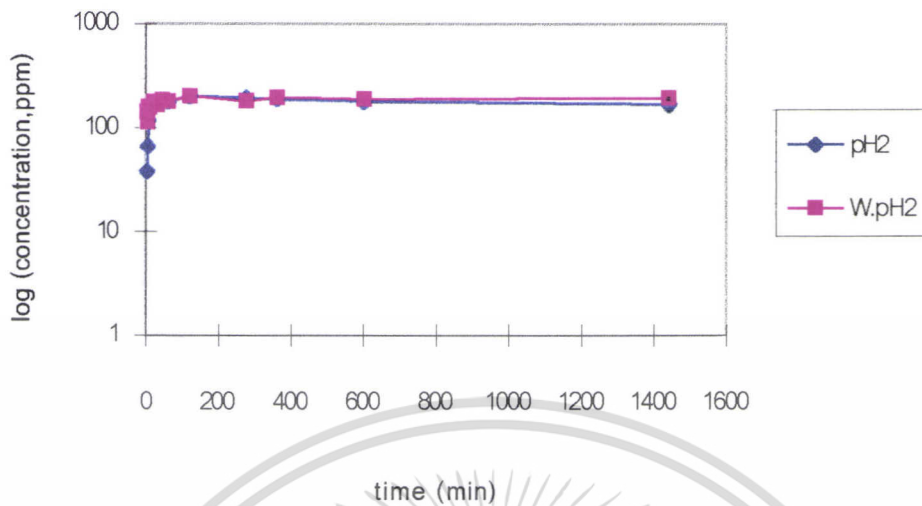
ตารางที่ 10 แสดงการเปรียบเทียบการใช้ซีโอไลต์แยกโคบอลต์ไอออนในสารละลาย

ปัจจัย	สารละลาย pH 2		สารละลาย pH 5		สารละลาย pH 7	
	มาตรฐาน	น้ำเสียม	มาตรฐาน	น้ำเสียม	มาตรฐาน	น้ำเสียม
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนสูงสุด	120	120	275	275	60	60
ความเข้มข้นของโคบอลต์ในซีโอไลต์	191	196.32	198	199.72	196.4	194.4
ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ (meq/Zeolite 1 g.)	3.24	3.33	3.36	3.39	3.33	3.29
ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d)	0.28	0.25	0.33	0.37	0.34	0.36

สารละลายมาตรฐานและสารละลายน้ำเสียม pH 2

จากผลการทดลอง พบว่าระยะเวลาที่ซีโอไลต์เอใช้ในการแลกเปลี่ยนประจุที่มีประสิทธิภาพสูงสุดของสารละลายทั้งสองมีค่าเท่ากัน คือ 120 นาที ดังรูปที่ 34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

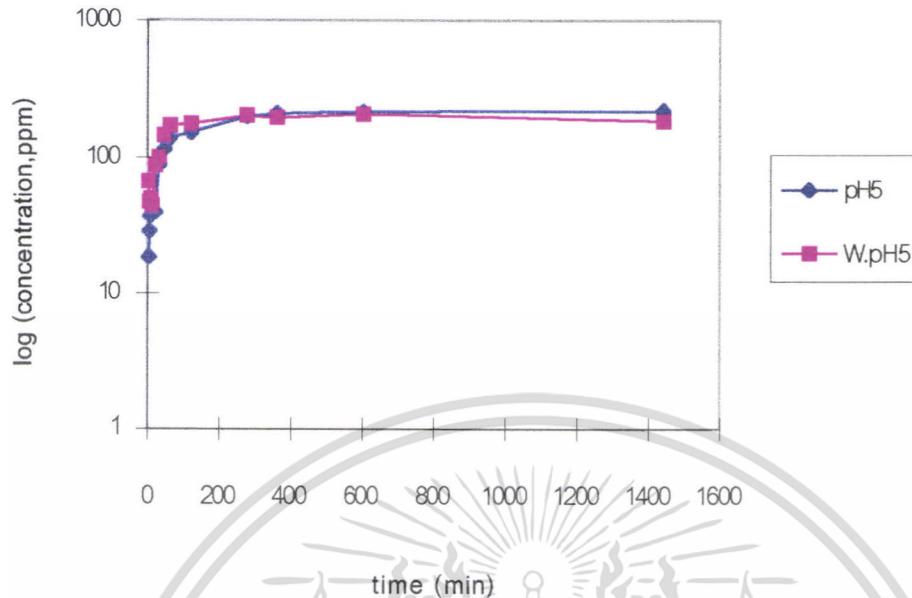


รูปที่ 34 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานและสารละลายน้ำเสียพีเอช 2

ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์เอในสารละลายน้ำเสีย มีค่าสูงกว่าในสารละลายมาตรฐาน และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของโคบอลต์ไอออน (K_d) ระหว่างสองเฟส ในสารละลายน้ำเสียมีค่าใกล้เคียงกับในสารละลายมาตรฐาน ซึ่งสามารถแสดงได้ว่า โคบอลต์ไอออนในสารละลายน้ำเสียสามารถแลกเปลี่ยนประจุกับโซเดียมไอออนในซีโอไลต์ได้ดีกว่าในสารละลายมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐานและสารละลายน้ำเสีย pH 5

จากผลการทดลอง พบว่าระยะเวลาที่ซีโอไลต์เอใช้ในการแลกเปลี่ยนที่มีประสิทธิภาพสูงสุดของสารละลายทั้งสองมีค่าเท่ากัน คือ 275 นาที ดังรูปที่ 35



รูปที่ 35 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานกับสารละลายน้ำเสีย pH5

ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์เอในสารละลายน้ำเสีย มีค่าสูงกว่าในสารละลายมาตรฐาน และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของโคบอลต์ไอออน (K_d) ระหว่างสองเฟส ในสารละลายน้ำเสียมีค่าสูงกว่าในสารละลายมาตรฐานเช่นเดียวกัน ปัจจัยทั้งสองมีแนวโน้มในทางเดียวกัน ดังนั้นจากการทดลองจึงสามารถกล่าวได้ว่า การแลกเปลี่ยนประจุในน้ำเสียสามารถเกิดได้มากกว่าในสารละลายมาตรฐาน ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนและค่า K_d ในน้ำเสียจึงสูงกว่าในสารละลายมาตรฐาน

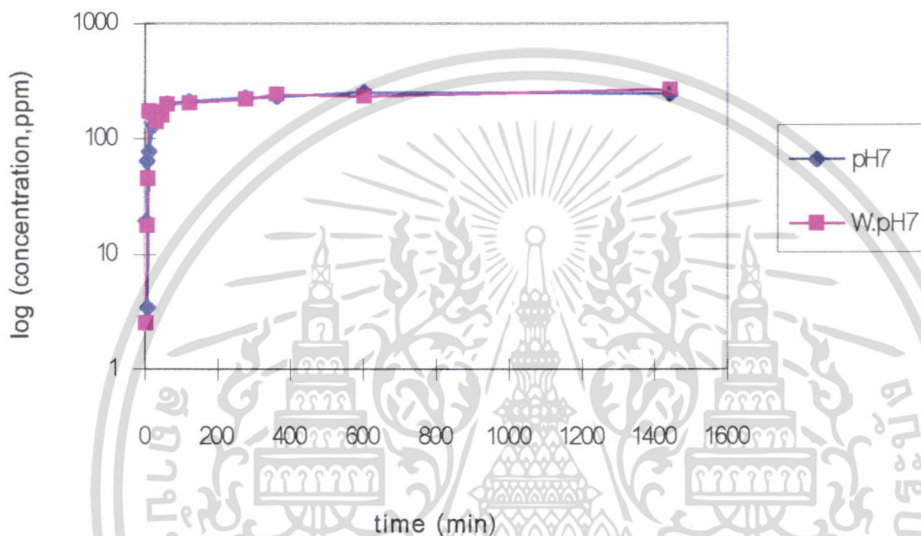
สารละลายมาตรฐานและสารละลายน้ำเสีย pH 7

จากผลการทดลอง พบว่าระยะเวลาที่ซีโอไลต์เอใช้ในการแลกเปลี่ยนที่มีประสิทธิภาพสูงสุดของสารละลายทั้งสองมีค่าเท่ากัน คือ 60 นาที ดังรูปที่ 36 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์เอในสารละลายน้ำเสียมีค่าต่ำกว่าในสารละลายมาตรฐาน และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของโคบอลต์ไอออน (K_d) ระหว่างสองเฟส ในสารละลายน้ำเสียมีค่าใกล้เคียงกับในสารละลายมาตรฐาน ซึ่งสามารถแสดงได้ว่า ในน้ำเสียโคบอลต์ไอออนจะถูกแลกเปลี่ยนน้อยกว่าในสารละลายมาตรฐาน เนื่องจากโคบอลต์ไอออนถูกโมเลกุลของน้ำล้อมรอบจึงทำให้ขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งมีผลต่อการแลกเปลี่ยนประจุ นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงสปีชีส์มีค่าพีเอชของสารละลายเปลี่ยนแปลงก็มีผลเช่นเดียวกัน โดยเมื่อพีเอชสูงขึ้นโคบอลต์ไอออนที่อยู่ในรูปสองบวกจะลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่อยู่ในรูปไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาจากค่าคงที่การละลาย (K_{sp}) ของโคบอลต์(II)ไฮดรอกไซด์ Blue ที่มีค่าเป็น 5.92×10^{-15} และ K_{sp} ของโคบอลต์(II)ไฮดรอกไซด์ Pink เป็น 1.09×10^{-15} พบว่า ที่ความเข้มข้นที่ใช้ในการทดลองสารละลายที่มีค่าพีเอชประมาณ 7.82 สามารถจะเกิดเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์ได้ ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสปีชีส์ที่ไม่ใช่โคบอลต์สองบวกเกิดขึ้นก็จะส่งผลต่อการแลกเปลี่ยนประจุได้



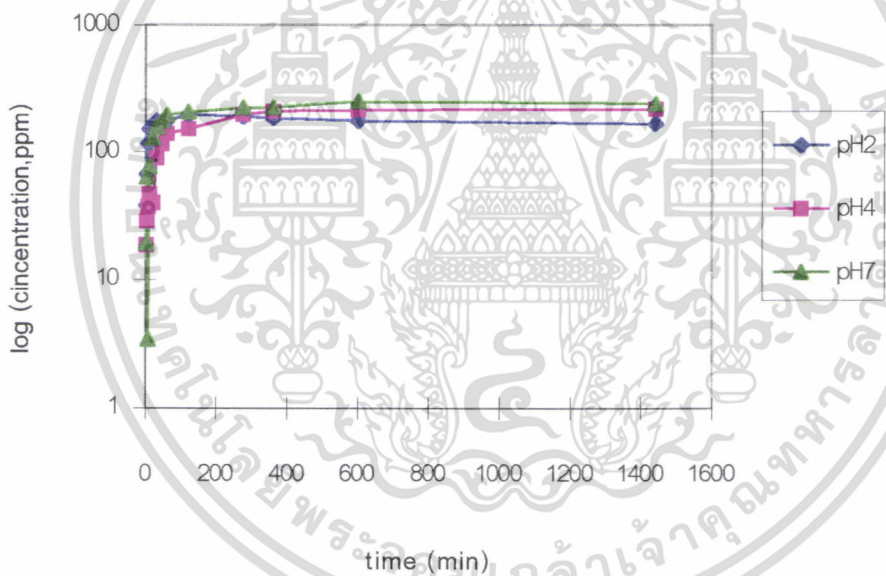
รูปที่ 36 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานกับสารละลายน้ำเสีย pH 7

สารละลายโคบอลต์ที่ pH 2, 5 และ 7

จากผลการทดลอง ดังรูปที่ 37 และ 38 พบว่าที่พีเอช 2 จะมีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุโดยเฉลี่ยของสารละลายทั้งสองต่ำสุด เนื่องมาจากเป็นสารละลายที่มีความเป็นกรดมาก นั่นคือมีปริมาณไฮโดรเจนไอออนมากจึงทำให้เกิดการแข่งขันกันระหว่างไฮโดรเจนไอออนและโคบอลต์ไอออน โดยที่ไฮโดรเจนไอออนมีขนาดเล็กกว่า ดังนั้นจึงสามารถที่จะแลกเปลี่ยนประจุกับโซเดียมไอออนได้ดีกว่า โดยการแลกเปลี่ยนประจุของไฮโดรเจนไอออนเป็นการแลกเปลี่ยนแบบ monovalent กับ monovalent ซึ่งสามารถเกิดง่ายกว่าการแลกเปลี่ยนแบบ monovalent กับ divalent ของโคบอลต์ไอออน อีกทั้งการสมดุลประจุของโคบอลต์ไอออนกับ framework จะมีแรง

ในการสมมูลระหว่างประจุต่ำกว่าของไฮโดรเจนไอออนกับ framework เนื่องจากมีระยะห่างในการสมมูลประจุมากกว่า นอกจากนี้ในน้ำเสียจะมีสปีชีส์ของเอทิลีน ไดเอมีนที่เหลือจากการทดลองปนอยู่ด้วย ซึ่งในสภาวะที่เป็นกรดสามารถที่เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับโคบอลต์ได้จะทำให้ขนาดของไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนประจุในซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ขึ้นยากต่อการแลกเปลี่ยนประจุ

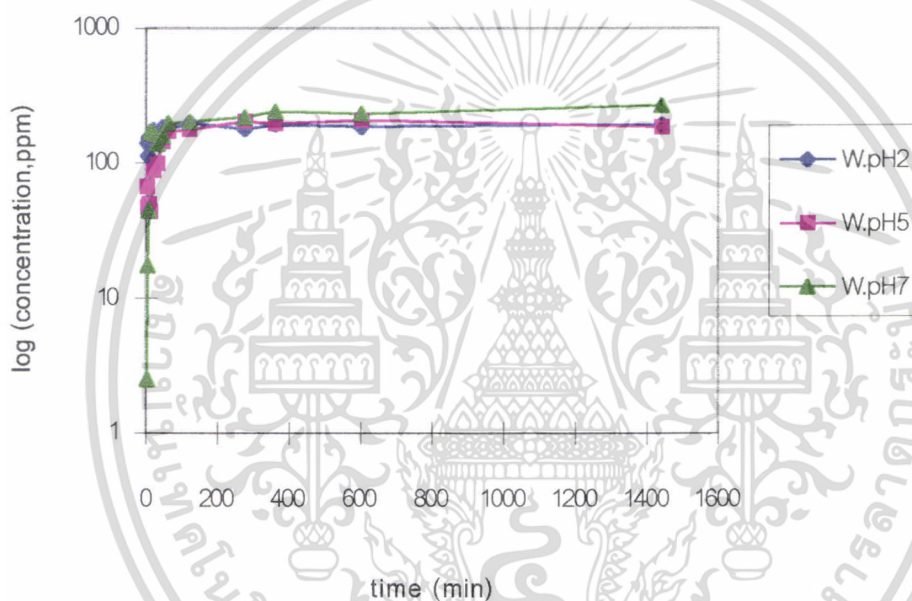
ที่พีเอช 5 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุโดยเฉลี่ยของสารละลายทั้งสองมีค่าสูงสุด เนื่องจาก ความเป็นกรดของสารละลายลดลง ปริมาณไฮโดรเจนไอออนลดลง นั่นคือการแข่งขันระหว่างไอออนของโคบอลต์ ไอออนและไฮโดรเจนไอออนจะลดลงด้วยจึงส่งผลให้โคบอลต์ไอออนสามารถที่จะแลกเปลี่ยนกับโซเดียมไอออนในซีโอไลต์ได้ดีขึ้นกว่าในสารละลายที่มีพีเอช 2 ทำให้ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์ มีค่าสูงขึ้น



รูปที่ 37 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายมาตรฐานที่ pH2, pH5 และ pH7

ที่พีเอช 7 ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุโดยเฉลี่ยของสารละลายทั้งสองมีค่าสูงที่พีเอช 2 แต่ต่ำกว่าที่ พีเอช 5 เนื่องจาก สารละลายมีค่าพีเอชที่เป็นกลางดังนั้นจึง ไม่มีผลกระทบบที่เกิดจากปริมาณไฮโดรเจนไอออนค่าความจุในการแลกเปลี่ยนจึงสูงกว่าพีเอช 2 เมื่อสารละลายมีค่าพีเอชเปลี่ยนแปลงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสปีชีส์ของโคบอลต์ในสารละลาย โดยโคบอลต์

สองบวกจะลดลงและสามารถเกิดเป็นรูปสารเชิงซ้อนกับไฮดรอกไซด์ได้ พร้อมทั้งสามารถตกตะกอนเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์ได้เมื่อค่าพีเอชสูงประมาณ 7.82 ขึ้นไป โดยพิจารณาจากค่าคงที่การละลายของโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ (K_{sp}) ที่มีค่าเป็น $5.92 \cdot 10^{-15}$ นอกจากนี้ยังมีผลจากการที่โคบอลต์ถูกโมเลกุลน้ำล้อมรอบทำให้ขนาดของไอออนใหญ่ขึ้น ซึ่งจะส่งผลในเรื่องขีดจำกัดของขนาดไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยน จึงส่งผลให้ที่พีเอช 7 การแลกเปลี่ยนประจุของโคบอลต์เกิดได้น้อยกว่าที่พีเอช 5



รูปที่ 38 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายน้ำเสียที่ pH2, pH5 และ pH7

พิจารณาค่า K_d โดยเฉลี่ยของสารละลายทั้งสองที่พีเอช 2 , 5 และ 7 พบว่า มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ นั่นคือ ค่า K_d ที่พีเอช 2 มีค่าต่ำสุดเนื่องจากการแข่งขันระหว่างไอออนทั้งสองจึงทำให้การกระจายของโคบอลต์ในสารละลายมากกว่าในซีโอไลต์ การแลกเปลี่ยนจึงเกิดได้ไม่ดี ค่า K_d ที่พีเอช 5 มีค่าสูงสุดเนื่องจากการมีปริมาณไฮดรเจนลดลง และไม่มีการเกิดสปีชีส์อื่นของโคบอลต์ จึงทำให้การกระจายของโคบอลต์ในสารละลายต่ำกว่าในซีโอไลต์ ซึ่งแสดงถึงการแลกเปลี่ยนประจุจึงเกิดได้ดีที่สุด ค่า K_d ที่พีเอช 7 มีค่าสูงกว่าพีเอช 2 แต่ต่ำกว่าที่พีเอช 5 เนื่องจากผลกระทบด้านปริมาณของไฮดรเจนไอออนมีน้อยกว่าที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พีเอช 2 แต่มีผลกระทบจากการเกิดสปิชีอื่นของโคบอลต์มากกว่าที่พีเอช 5 ดังนั้นค่า K_d และ ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุจึงอยู่ระหว่างที่พีเอช 2 และพีเอช 5

ตารางที่ 11 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d) ของสารละลายมาตรฐานและสารละลายน้ำเสีย ที่ pH ต่างๆ

สารละลาย	ค่าพีเอช	ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย K_d
สารละลายมาตรฐาน	2	0.28
	5	0.33
	7	0.34
สารละลายน้ำเสีย	2	0.25
	5	0.37
	7	0.36

เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์เอเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดของสารละลายที่มีพีเอช ต่างกัน จะมีระยะเวลาต่างกันดังนี้ สารละลายพีเอช 5 จะใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนประจุสูงสุด คือ 275 นาที สารละลายพีเอช 7 จะใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนประจุต่ำสุด คือ 60 นาทีและสารละลายพีเอช 2 จะใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนประจุ 120 นาที จากผลการทดลอง เนื่องจาก ที่พีเอช 7 มีผลของสปิชีส์ของโคบอลต์ไอออนเกี่ยวข้อง ดังนั้นเมื่อขนาดของไอออนที่ทำการแลกเปลี่ยนมีขนาดเปลี่ยนแปลง ทำให้โคบอลต์ไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนประจุได้มีจำนวนน้อยลง (พิจารณาค่าความจุในการแลกเปลี่ยนโคบอลต์ไอออนลดลง) จึงส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนเพื่อให้ประสิทธิภาพสูงสุดจึงลดลงด้วย ที่พีเอช 2 การแลกเปลี่ยนประจุจะมีทั้งการแลกเปลี่ยนของโคบอลต์ไอออนและไฮโดรเจนไอออน จึงทำให้เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนประจุเกิดได้เร็วขึ้น โดยไอออนที่ถูกแลกเปลี่ยนเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในโพรงของซีโอไลต์จะเป็นทั้งโคบอลต์และไฮโดรเจน สำหรับที่พีเอช 5 ผลของไฮโดรเจนไอออนจะน้อยกว่าที่พีเอช 2 การแลกเปลี่ยนประจุจะเป็นส่วนของโคบอลต์เป็นส่วนใหญ่เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนจึงสูงสุด

สำหรับผลการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช ของสารละลายเมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนประจุแสดงดัง ตารางที่ 12 แสดงค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงสูงสุดของสารละลายน้ำเสียที่ pH ต่างๆ

	น้ำเสีย pH 2	น้ำเสีย pH 5	น้ำเสีย pH 7
ค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงสูงสุด	4.43	6.248	7.415

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนประจุขึ้นจะส่งผลให้สารละลายมีค่า pH สูงขึ้นเนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ในซีโอไลต์ถูกแลกเปลี่ยนออกมาในสารละลาย ซึ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ในน้ำเพื่อแสดงคุณสมบัติที่เป็นเบส ส่งผลให้ค่า pH ของสารละลายสูงขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง วิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยวิธีไฮโดรเจล (Hydrogel Process) และสมบัติทั่วไป

จากผลการทดลองเมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์เอมาตรฐานกับสารที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องทดลองพบว่ามีพิกยอดแหลมขึ้นที่ตำแหน่ง 2 θ เดียวกันและลักษณะผลึกที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดมีลักษณะเช่นเดียวกับลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอมาตรฐาน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นซีโอไลต์เองจริง

การแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายน้ำเสียที่ pH 2, 5 และ pH 7

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถแสดงดัง ตารางที่ 13

ตารางที่ 13 แสดงผลการทดลองการแยกโคบอลต์ไอออนในสารละลายน้ำเสียทั้งหมด

ปัจจัย	สารละลายน้ำเสีย pH 2	สารละลายน้ำเสีย pH 5	สารละลายน้ำเสีย pH 7
เวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนสูงสุด	120	275	60
ความเข้มข้นของโคบอลต์ในซีโอไลต์	196.32	199.72	194.4
ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ	3.33	3.39	3.29
ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (K_d)	0.25	0.37	0.36

ซีโอไลต์เอสามารถบำบัดน้ำเสียโดยวิธีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างโคบอลต์ไอออนกับโซเดียมไอออนได้ดีที่สุดเมื่อสารละลายนั้นมีค่า pH เท่ากับ 5 แต่ใช้ระยะเวลาในการแลกเปลี่ยน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประจุสูงสุด และไม่เหมาะสมที่จะใช้ซีโอไลต์เอในการบำบัดน้ำเสียเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 7 ถึงแม้ว่าจะใช้เวลาในการแลกเปลี่ยนประจุน้อยสุด

5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอที่ใช้ในการทดลองเนการสังเคราะห์ซีโอไลต์แต่ละครั้ง (batch) โดยมีปริมาณของซีโอไลต์ได้จากการทดลองจำนวนมาก การล้างผลึกซีโอไลต์เพื่อให้เป็นกลางนั้นทำได้ยาก เนื่องจากซีโอไลต์เอมีลุ่มิเนียมมากจึงมีความเป็นเบสมาก และผลของการแตกตัวของโมเลกุลของน้ำจึงทำให้การล้างผลึกซีโอไลต์ทำได้มากที่สุดที่ pH ประมาณ 9 ส่งผลทำให้อาจมีโซเดียมไอออนค้างอยู่ในผลึกทำให้มีผลต่อการแลกเปลี่ยนประจุได้

2. การปรับ pH ของสารละลายน้ำเสีย และสารละลายมาตรฐานมีความแตกต่างกัน โดยน้ำเสียจะถูกปรับ pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับให้สารละลายมี pH 2, pH 5 และ pH 7 ส่วนสารละลายมาตรฐานจะใช้กรดไฮโดรคลอริกปรับให้มี pH 2 และ pH 5 แต่ที่ pH 7 ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับ ซึ่งการที่มีชนิดของไอออนที่ต่างกันในสารละลายอาจมีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออนได้

3. โครงสร้างของไอออนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนอาจมีได้อยู่ในรูปของไอออน $2+$ เพียงอย่างเดียว โดยเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pH อาจส่งผลให้สปีชีส์ของโคบอลต์อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นได้ ซึ่งจะมีผลต่อการแลกเปลี่ยนประจุทั้งในเรื่องของการเลือกสรรขนาด และแรงในการสมดุลประจุ

5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาถึงสปีชีส์ของไอออนโคบอลต์ในสารละลายที่มีการเปลี่ยนแปลงในแต่ละ pH เพื่อให้ทราบถึงกลไกการแยกไอออนโคบอลต์ในสารละลาย

2. ควรศึกษาการแลกเปลี่ยนประจุของโคบอลต์ไอออนในน้ำเสีย โดยใช้วิธีการบรรจุคอลัมน์ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริง และศึกษาถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องเช่น อัตราการไหล และ contact time เป็นต้น

3. ควรศึกษาการปลดปล่อยไอออนโคบอลต์ออกจากซีโอไลต์เอ เพื่อนำโคบอลต์กลับมาใช้ใหม่ โดยศึกษาถึงสารละลายที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยดีที่สุด และมีความคุ้มค่าต่อทางเศรษฐกิจด้วย

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 800 ppm.

อุปกรณ์และสารเคมี

1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. น้ำกลั่น
3. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) 1 นอร์มัล
4. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) 0.01 นอร์มัล
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 นอร์มัล
6. แท่งคน
7. ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร
8. บีกเกอร์ 1000 มิลลิลิตร
9. เครื่องวัด pH Meter 654 pH Meter Metrohm

วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pH 2
ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.9507 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น เติมกรด HCl 1 นอร์มัล ปรับให้สารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 2 ปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
2. เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pH 5
ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.9507 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น เติมกรด HCl 0.01 นอร์มัล ปรับให้สารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 5 ปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pH 7
ชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.9507 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น เติม NaOH 0.1 นอร์มัล ปรับให้สารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 7 ปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

ภาคผนวก ข

การเตรียมสารละลายน้ำเสีย 800 ppm.

อุปกรณ์และสารเคมี

1. น้ำเสียจากการทดลองที่ 9 เรื่อง สารประกอบเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน ของ นักศึกษาชั้นปีที่ 1 คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2. น้ำกลั่น
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์(NaOH) 15 นอร์มัล
4. เครื่องวัด pH Meter 654 pH Meter Metrohm
5. แท่งแก้วคน
6. บีกเกอร์
7. ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายน้ำเสีย pH 2

ตวงน้ำเสียจากการทดลองที่ 9 มา 245.2 มิลลิลิตร เติม NaOH 15 นอร์มัล ปรับให้สารละลายมีค่าพีเอชเป็น 2 ปรับปริมาตรให้เป็น 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. เตรียมสารละลายน้ำเสีย pH 5

ตวงน้ำเสียจากการทดลองที่ 9 มา 245.2 มิลลิลิตร เติม NaOH 15 นอร์มัล ปรับให้สารละลายมีค่าพีเอชเป็น 5 ปรับปริมาตรให้เป็น 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

3. เตรียมสารละลายน้ำเสีย pH 7

ตวงน้ำเสียจากการทดลองที่ 9 มา 245.2 มิลลิลิตร เติม NaOH 15 นอร์มัล ปรับให้สารละลายมีค่าพีเอชเป็น 7 ปรับปริมาตรให้เป็น 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

ภาคผนวก ก

วิธีย่อยสารละลายด้วยกรดด้วยเครื่อง MICROWAVE DIGESTER MILESTONE MLS-1200

1. ปิเปตสารละลาย 5 มิลลิลิตร ใน vessel ของ Roter type ที่กำหนดให้ใช้ได้โปรแกรม
2. ใส่กรด HNO_3 5 มิลลิลิตร และ H_2O_2 30% 1 มิลลิลิตร
3. ใส่ vessel ใน protection shield ปิดฝาเอาด้านขอบเรียบลงตามด้วย adapter plate และ special spring นำไปใส่ใน Polypropylene roter body (ถ้าตัวอย่างไม่ครบทุก vessel ให้วาง vessel ที่มีสารให้สมดุล หรือใช้ vessel เปล่าวางแทน)
4. ไขให้แน่นด้วย tension wrench (ค้อนสี่ดำ) เมื่อแน่นจะได้ยินเสียง “คลิก”
5. วาง Polypropylene roter body ใน microwave unit โดยสวมให้ตรงกับแกน
6. MLS-1200k Operation
 - 6.7 swith on Microwave unit และ Exhaust Module
 - 6.8 กด F2 to Edit program
 - 6.9 ใส่หมายเลข program ที่จะ edit
 - 6.10 ตั้งเวลา และ power ตาม program ที่เลือก
 - 6.11 swith off Microwave unit และ Exhaust Module เมื่อสมดุลการย่อยตาม program
 - 6.12 เปิดฝาเครื่อง Microwave unit และยก Roter body มาทำให้เย็นลงโดย
 - วางไว้ใน hood ประมาณ 2 ชั่วโมง หรือ
 - ใส่ใน cooling bath ประมาณ 10 นาที

ภาคผนวก ง

การคำนวณความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ

ตัวอย่าง สารละลายน้ำเสียค่าพีเอช 2

ความเข้มข้นของโคบอลต์ไอออนในซีโอไลต์ = 196.32 ppm.
 หมายเหตุ เมื่อผ่านการแลกเปลี่ยนประจุที่เวลาสูงสุด (120 นาที)

น้ำหนักสมมูลของโคบอลต์ไอออน (mg./meq.) = 58.94/2
 = 29.47 mg./meq.

ดังนั้น ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุเมื่อเทียบกับปริมาณซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดลอง (2 กรัม)
 = 196.32/29.47
 = 6.66 meq./Zeolite 2 g.

ค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุ (โคบอลต์ไอออน)เมื่อเทียบกับปริมาณซีโอไลต์ 1 กรัม
 = 6.66/2
 = 3.33 meq./Zeolite 1 g.

ภาคผนวก จ

การเตรียมสารละลายมาตรฐานในการวัดความเข้มข้นด้วยเครื่อง Atommic Adsorption Spectroscopy (AAS)

อุปกรณ์และสารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 1,000 ppm
2. น้ำปราศไอออน
3. ขวดวัดปริมาตร 50 และ 100 ml
4. ปีกเกอร์
5. ปิเปต 5, 10 และ 25 ml

วิธีการเตรียม

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 1,000 ppm จำนวน 10 ml เจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตร 100 ml จะได้สารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 100 ppm
2. เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 10, 15, 18 และ 20 ppm โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 100 ppm จำนวน 5, 7.5, 9 และ 10 ml ตามลำดับ เจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 1 และ 5 ppm โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 10 ppm จำนวน 5 และ 25 ml ตามลำดับ เจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml เก็บสารละลายมาตรฐานโคบอลต์เข้มข้น 1, 5, 10, 15, 18 และ 20 ppm ใส่ในขวดพลาสติกเพื่อใช้เป็นสารละลายมาตรฐานในการวัดความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยเครื่อง AAS

บรรณานุกรม

1. Dyer, in *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Type Bath Press Ltd, Bath, 1988
2. D.E.W. Vaughan, *Chem. Eng. Prog.* 1988, 84(2), 25.
3. M.E. Davis, *Chemtech.* 1994, 24(9), 22.
4. F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth and L. Huve, *Zeolite*, 1990, Vol 10, 546
5. F. Delprato, J. Patarin, J.L. Guth and D. Anglerot, *Zeolite*, 1992, Vol 12, 160
6. กฤษณา ชูติมา , *หลักเคมีทั่วไป เล่ม 2* , 2536 , 635-662
7. ทบวงมหาวิทยาลัย , *เคมี เล่ม 2* , 180
8. ปฏิบัติการเคมีทั่วไป การทดลองที่ 9 ,81-87
9. Isaac M.Kolhofl, Ernest B.Sandell, *Text of quantitative inorganic analysis*, 3rd, pp.142, The Macmilan Company, 1962

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้