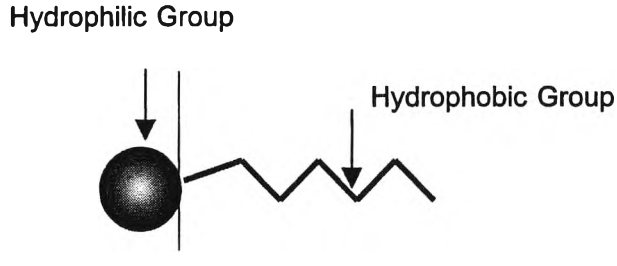
บทที่ 2
วารสารปริทัศน์

2.1 สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นคำย่อของ Surface active agent เป็นสารที่มีคุณสมบัติในการดูดซับพื้นผิวระหว่างเฟส ทำให้แรงตึงผิว (Surface tension) ของสารละลายลดต่ำลง สารลดแรงตึงผิวมีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลที่ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) เป็นส่วนหัว และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เป็นส่วนหาง ดังแสดงในดังรูปที่ 2.1 โดยส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวชอบน้ำจึงละลายน้ำได้ ส่วนหางจะเป็นอนุพันธ์ของสารอินทรีย์ ซึ่งจะเป็นโซ่ยาว สามารถแบ่งได้ 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือ ไฮโดรคาร์บอน, ฟลูออโรคาร์บอน และ สารพอลิเมอร์พวกซิลิโคน



รูปที่ 2.1 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว (Rosen, 1989)

สารลดแรงตึงผิวแบ่งเป็น 4 กลุ่มใหญ่ ๆ ตามธรรมชาติของส่วนหัว (Rosen, 1989) คือ แคทอิออนิก (Cationic Surfactant), แอนอิออนิก (Anionic Surfactant), นอนอิออนิก (Nonionic Surfactant) และ สวิตเตอร์อิออนิก (Zwitterionic Surfactant)

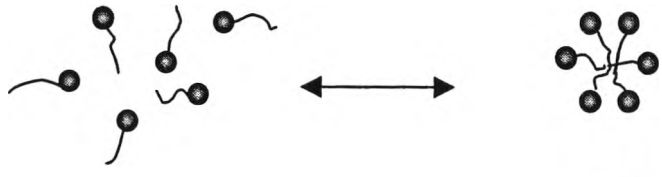
2.1.1 <u>แอนอิออนิก</u> ส่วนหัวเป็นประจุลบ เช่น $RCOO^{-}Na^{+}$(alkylbenzene sulfonate)

2.1.2 <u>แคทอิออนิก</u> ส่วนหัวเป็นประจุบวก เช่น $RNH_3^{+}Cl^{-}$ (salt of a long-chain amine), $RN(CH_3)_3^{+}Cl^{-}$ (quaternary ammonium chloride)

2.1.3 นอนอิออนิก ส่วนหัวไม่มีประจุ เช่น $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ (monoglyceride of long-chain fatty acid), $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ (Polyoxyethylenated alkylphenol)

2.1.4 สวิตเตอร์อิออนิก ส่วนหัวมีทั้งประจุลบ และ บวก เช่น $RN^+H_2CH_2COO^-$ (Long-chain amino acid), $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ (Sulfobetaine).

ที่ความเข้มข้นสูงเพียงพอในสารละลาย โมเลกุลสารลดแรงตึงผิวจะก่อตัวอยู่ในรูปของไมเซลล์ (Micelles) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

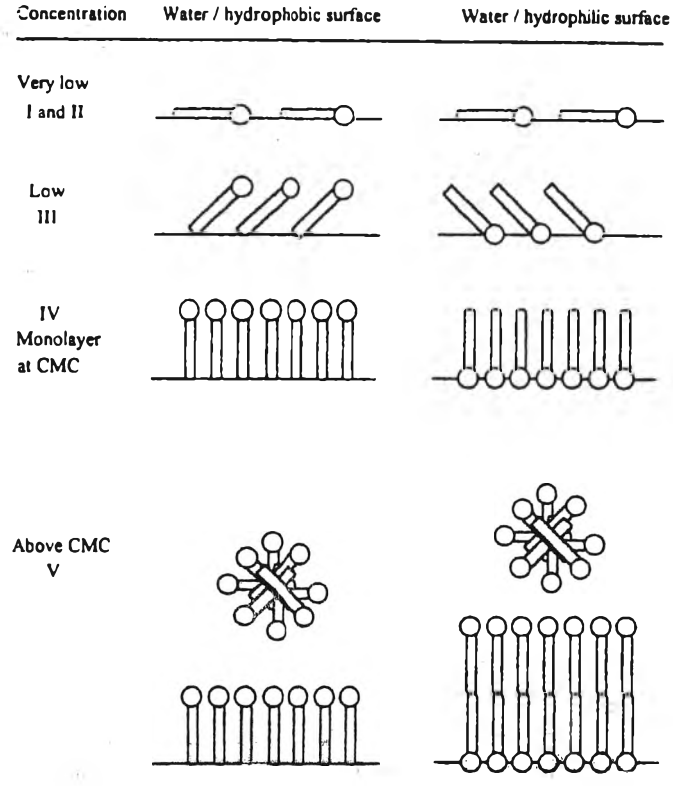


รูปที่ 2.2 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในการเกิดไมเซลล์

2.2 การดูดซับและความเข้มข้นวิกฤติของการเกิดไมเซลล์

การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวของแข็งขึ้นกับความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวในสารละลายดังแสดงในรูปที่ 2.3 ที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ (IและII) โมเลกุลจะวางตัวในแนวระนาบบนพื้นผิว ขณะที่ความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น (III) จำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวจะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะไม่มีที่ว่างเพียงพอสำหรับโมเลกุลที่จะจัดวางตัวในแนวระนาบ ดังนั้นมันจะเริ่มเรียงตัวใหม่ การเรียงตัวขึ้นกับธรรมชาติของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่มีอยู่ ถ้ามีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวอยู่เพียงพอก็จะเรียงตัวอยู่ในรูปแบบชั้นของโมเลกุล (Unimolecular layer) ซึ่งที่ความเข้มข้นนี้จะสำคัญและเป็นที่รู้จักในชื่อของ "ความเข้มข้นวิกฤติของการเกิดไมเซลล์ (Critical micelle concentration - CMC)" ที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมากกว่าความเข้มข้นที่ซีเอ็มซี (V , เหนือ IV) พื้นผิวที่ชอบน้ำ (hydrophilic) จะมีมากกว่าหนึ่งชั้นของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว ที่จะสามารถเรียงตัวเป็นโครงสร้างบนพื้นผิวของของแข็ง ยิ่งกว่านี้ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว ในสารละลายจะเรียงตัวเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า ไมเซลล์ (Porter, 1994)

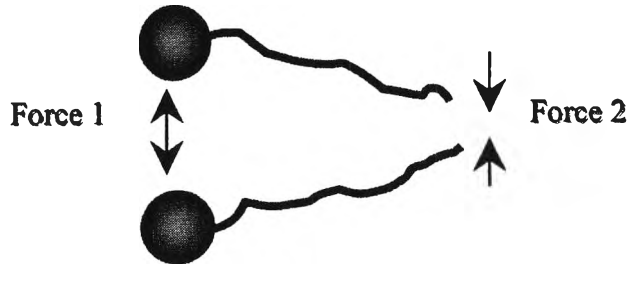
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.3 การดูดซับและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว (Porter, 1994)

อิทธิพลที่มีผลทำให้สารลดแรงตึงผิวรวมตัวกันเป็นกลุ่มซึ่งเรียกว่า ไมเซลล์ (Micelle) มาจาก แรงที่ 1 เกิดขึ้นที่ส่วนหัว (Hydrophilic group) ของสารลดแรงตึงผิว เกิดแรงผลัก (Repulsion) เนื่องจากส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุเดียวกัน ถ้าส่วนหัวมีความเป็นขั้วมากจะทำให้การเกิดไมเซลล์ยากด้วย ดังนั้นสารประเภทนอนอิออนิกไม่มีประจุจึงเกิดไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ

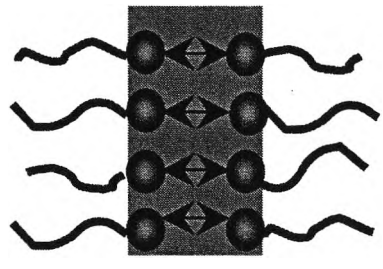
แรงที่ 2 สาเหตุที่ส่วนหาง (Hydrophobic group) จะดึงส่วนหางเข้าหากันนั้นซับซ้อนมากเกิดจาก เอนโทรปี และ เอนทาลปี ที่เปลี่ยนไป เมื่อสารลดแรงตึงผิวละลายในน้ำส่วนหางซึ่งไม่อบน้ำจึงพยายามที่จะมารวมกัน แรงระหว่างโมเลกุลในสารละลายแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงแรงระหว่างโมเลกุลในสารละลาย (Clint ,1992)

เมื่อความเข้มข้นต่ำๆ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะอยู่ห่างกัน แรงทั้ง 2 จะมีน้อย ความเข้มข้นที่มากขึ้นจะทำให้โมเลกุลเกิดแรงทั้ง 2 มากขึ้น ถ้ากรณีที่แรงที่ 1 > 2 มากๆ โมเลกุลจะไม่รวมตัว ไม่ว่าความเข้มข้นจะมากขึ้นเพียงใด เกิดการกระจายตัว เป็นสารแขวนลอยในน้ำ ส่วนหางสั้น โมเลกุลละลายน้ำได้มาก ถ้ากรณีกลับกัน คือ แรงที่ 2 > 1 มาก ๆ โมเลกุลรวมตัวกันง่าย แต่ไม่ละลายน้ำมีค่าซีเอ็มซีต่ำจนไม่อาจวัดค่าได้ ดังนั้น ความสัมพันธ์ของแรงทั้ง 2 นี้ และโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวจึงทำให้ค่าซีเอ็มซีไม่เท่ากัน (Clint, 1992)

ความคงตัวของฟอง (Foam Stability) คือ การที่ฟองจะไม่แตกง่าย ทั้งนี้เกิดจากความมีขั้วของน้ำจะดึงส่วนหัวของโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวซึ่งชอบน้ำ เข้ามาละลายในน้ำ ในขณะที่ส่วนหัวที่มีประจุเหมือนกันจะมีแรงผลักกัน จึงเป็นเหตุให้ฟองอากาศมีความคงตัว ดังนั้นถ้าส่วนหัวไม่มีประจุไม่มีแรงผลักก็จะทำให้ฟองมีความคงตัวต่ำ ทั้งนี้ความคงตัวจึงขึ้นกับโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวด้วย



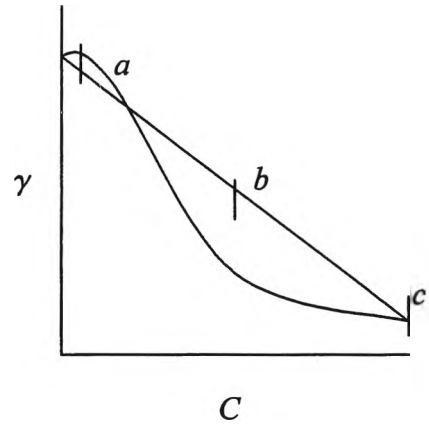
รูปที่ 2.5 ความคงตัวของฟอง (Davies และ Rideal,1963)

การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวจากสารละลายจำนวนมาก ๆ ที่พื้นผิวสัมผัสระหว่างก๊าซ และของเหลวสามารถอธิบายในเชิงปริมาณโดยสมการของ Gibbs (Gibbs,1928)

$$\frac{\tau}{C} = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{dC}$$

τ คือ พื้นที่ผิวที่มากเกินพอของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ ค่า C คือ ความเข้มข้นที่จุดสมดุล (โมล/ลบ.ซม.) γ คือ ค่าแรงตึงผิว (มิลลินิวตัน /ม) R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ τ/C ใช้ในการพิจารณาแฟคเตอร์การกระจายตัว ส่วนค่าของ $d\gamma/dC$ สามารถหาได้จากความชันของกราฟ γ-C

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแรงตึงผิว (γ) และความเข้มข้นของสารละลายของสารลดแรงตึงผิว (C) แสดงดังรูปที่ 2.6 ในเขตของความเข้มข้นต่ำมากๆ เช่น ต่ำกว่าจุด a การดูดซับจะเกิดขึ้นเล็กน้อย เพราะโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวต่อพื้นผิวมีจำนวนน้อย และค่าแรงตึงผิวเข้าใกล้ของตัวทำละลายพื้นที่ผิวที่มากเกินพอจะเข้าใกล้ศูนย์ การแยกจะเกิดขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น ที่ความเข้มข้นช่วงกลาง (ระหว่าง a และ b) γ ลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายของสารลดแรงตึงผิวต่อพื้นที่ผิวในขอบเขต 10^{-7} ถึง 10^{-3} ม ขึ้นกับสภาวะต่างๆ ในช่วงที่ความเข้มข้นของการเกิดไมเซลล์ จุด b ความชันจะเข้าใกล้ศูนย์ ที่ขอบเขตนี้จะเกิดไมเซลล์ และที่จุดนี้ จะเกิดไมเซลล์ การแยกจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตาม การแยกจะดีขึ้นถ้าเกิดขึ้นต่ำกว่า CMC (Yoshiyuki และ Eng,1979)



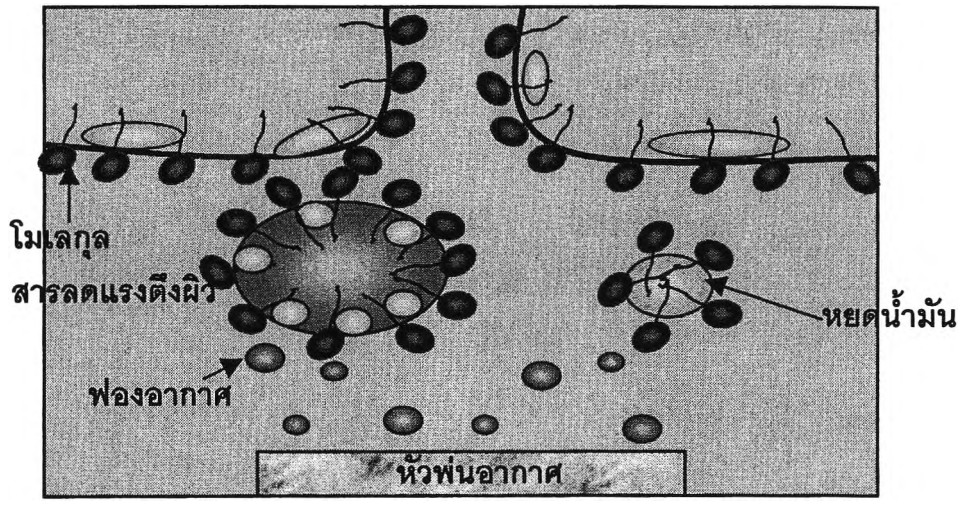
รูปที่ 2.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแรงตึงผิวกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว (Gibbs, 1928)

2.3 หลักการทำให้เป็นฟองลอย

หลักการทำให้เป็นฟองลอย (Froth flotation) คือ กระบวนการที่ใช้แยกอนุภาคของแข็งหรือของเหลวจากชั้นของเหลว การแยกจะเกิดจากการเป่าฟองก๊าซ (ปกติใช้อากาศ) ไปในชั้นของเหลว ฟองก๊าซจะไปจับกับอนุภาค และแรงยก (buoyant force) ของฟองก๊าซที่จับกับอนุภาคจะมากเพียงพอ ทำให้อนุภาคลอยขึ้นสู่ผิวบน การลอยขึ้นของอนุภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าของเหลว (เช่น น้ำมัน) จะเกิดขึ้นได้ใกล้เคียงกับอนุภาคที่มีความหนาแน่นสูงกว่าของเหลว

หลักการในการทำให้ลอยถูกนำมาใช้ในการแยกแร่ ต่อมาได้มีการนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เพื่อใช้แยกสารแขวนลอยและน้ำมัน หลักการทำให้ลอยนี้มีประสิทธิภาพสูงกว่าการตกตะกอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่สารแขวนลอยที่ทีขนาดเล็ก

ในการทำให้ลอยโดยพ่นอากาศลงไปในสารละลาย จะสามารถกำจัดอนุภาคได้ โดยอนุภาคจะเกาะติดกับฟองอากาศโดยฟองอากาศจะลอยเป็นฟองขึ้นมาบนผิวน้ำ การเติมสารลดแรงตึงผิว จะช่วยทำให้ค่าแรงตึงผิวของสารละลายลดต่ำลง ทำให้เกิดฟองอากาศได้ง่ายขึ้นและโมเลกุลสารลดแรงตึงผิวจะไปเกาะรวมตัวระหว่างผิวน้ำและอากาศเป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยส่วนหางที่ไม่ชอบน้ำจะชี้ออกสู่อากาศ ในขณะที่ส่วนหัวจะอยู่ในชั้นน้ำ



รูปที่ 2.7 กระบวนการทำให้เป็นฟองลอย (Dean และ Lemlich, 1965)

ในกรณีที่มีอนุภาคสารน้ำมันอยู่ในสารละลาย อนุภาคน้ำมันนี้จะเกาะกับบริเวณที่โมเลกุลสารลดแรงตึงผิว ซึ่งทำให้อนุภาคน้ำมันลอยขึ้นมาพร้อมกับฟอง ส่วนในกรณีที่เป็นอนุภาคของแข็งที่มีประจุตรงกันข้ามกับสารลดแรงตึงผิว อนุภาคของแข็งเหล่านี้ก็จะมาเกาะกับ ส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิว ในที่สุดอนุภาคของแข็งจะลอยขึ้นมากับฟอง

ประสิทธิภาพกระบวนการทำให้ลอยอาจเพิ่มสูงได้โดยเติมสารเคมีช่วย เช่น อลูมินัม, เกลือเฟอร์ริก และ แอคติเวเตดซิลิกา โดยสารเหล่านี้ที่เติมลงไปสามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงอนุภาคเข้าด้วยกัน และในการทำเช่นนี้จะทำให้โครงสร้างง่ายต่อการถูกจับด้วยฟองอากาศ สาร โพลีอิเล็กโตรไลท์ ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะทำหน้าที่จับอนุภาคเข้าด้วยกันทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งทำให้ถูกจับด้วยฟองอากาศง่ายขึ้นและลอยตัวได้รวดเร็วขึ้น

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Angelidou และคณะ (1977) ได้ทำการศึกษา การแยกหยดน้ำมัน (Emulsion form) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 ไมครอน โดยใช้เป็นโฟลเตชัน ทำการทดลองแบบกะ ความเข้มข้นของน้ำมันที่ทำการทดลองน้อยกว่า 100 มก /ล สารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นแบบแคทอิออนิก พบว่าขึ้นกับความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว และวิธีการเติมสารลดแรงตึงผิว โดยการเติมแบบต่อเนื่องให้ผลการแยกน้ำมันได้สูงกว่าการเติมแบบครั้งคราว

Sylvester และ คณะ (1980) ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของน้ำมันขาเข้า อัตราการไหลของอากาศ ฟองอากาศ ขนาดของหยดน้ำมัน ความเข้มข้นของสารโพลีอิเล็คโตรไลต์ และอุณหภูมิในการแยกน้ำมัน โดยขนาดของหยดน้ำมันและฟองอากาศมีความสำคัญมากต่ออัตราการแยก ส่วนการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของน้ำมันขาเข้าไม่มีผลต่ออัตราการแยก

Van Ham และคณะ (1983) ศึกษาผลกระทบของการกระจายตัวของอากาศในกระบวนการทำให้ลอยในการแยกน้ำมันในน้ำ (อิมัลชัน) ผลการทดลองเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่ 1 คือ อัตราการแยกขึ้นกับอัตราเร็วของอากาศ

Ityokumbul และคณะ (1988) ศึกษาจลนพลศาสตร์อัตราการทำให้ลอยของการนำบิทูเมนกลับมาใช้ใหม่จากหางน้ำมันทราย (Oil sand tailings) ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าอัตราการแยกขึ้นกับชนิดของสารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไป

Kubota และคณะ (1990) ศึกษาการกำจัดอนุภาคออกจากตัวกลางที่เป็นน้ำโดยใช้การทำให้ลอย และสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนอิออนิก โดยนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับสมการแบบจำลองการชนกันทางไฮโดรไดนามิกอย่างง่าย ๆ พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับการทำนายจากสมการแบบจำลอง จากการวัดกระแสไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ไปยังฟองอากาศและอนุภาคโดยใช้วิธีอิเลคโตรฟอรีซิส (Electrophoresis method) และตัวขวางพลังงาน (Energy barrier) ระหว่างอนุภาคและผิวของฟองก๊าซ พบว่ามีความสัมพันธ์กันเป็นอย่างมาก

Pal และ Masliyah (1990) ได้ทำการทดลองแยกน้ำมันออกจากสารละลายอิมัลชันน้ำมันในน้ำ โดยใช้โฟลเตชันในคอลัมน์ ความเข้มข้นของน้ำมันอยู่ในช่วงร้อยละ 0.25-8.0 โดยปริมาตร การแยกน้ำมันจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของน้ำมันที่ป้อนขาเข้าเพิ่มขึ้น และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เพิ่มขึ้นจะมีผลต่อการแยก การเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของกาซจะก่อให้เกิดการแยกน้ำมันเพิ่มขึ้น

Wungrattanasopon และคณะ (1995) ทำการศึกษาเพื่อหาชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว และปริมาณเกลือแกง (NaCl) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดสารเทอร์เซียรีบิว

ทิลฟีนอล (Tert-butyl phenol - TBP) โดยใช้โฟมโฟลเตชัน พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุดเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมีค่าประมาณความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (CMC) แต่ถ้าเติมสารลดแรงตึงผิวสูงกว่า CMC สารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวเป็นไมเซลล์ซึ่งจะแข่งขันกับฟองในการจับน้ำมัน เมื่อมีการเติมเกลือแกงส่งผลให้ประสิทธิภาพการกำจัดของสารลดแรงตึงผิว CPC ลดลง ในขณะที่ SDS จะมีประสิทธิภาพสูงขึ้น

Pongstabadee (1996) ทำการศึกษาการกำจัดออร์โธ-ไดคลอโรเบนซีน (ODCB) ออกจากน้ำโดยทำการศึกษาการเกิดไมโครอิมัลชันของสารลดแรงตึงผิว ในการเกิดสภาวะวินเซอร์แบบที่หนึ่งไปสู่สภาวะวินเซอร์แบบที่สาม พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุเป็นบวกมีประสิทธิภาพในการกำจัด (ODCB) สูงกว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุเป็นลบ และพบว่าที่สภาวะวินเซอร์แบบที่ 3 ระบบทำให้การทำให้เป็นฟองลอยมีประสิทธิภาพการแยกสาร ODCB สูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะดังกล่าวมีค่าแรงตึงผิวต่ำสุดนั่นเอง