

บทที่ 9

น้ำกระด้างและการกำจัดความกระด้าง ของน้ำ

(Hard Water and Water Softeners)

วัตถุประสงค์ เพื่อให้มีศึกษามีความรู้และเข้าใจเกี่ยวกับ

1. สาเหตุและชนิดของน้ำกระด้าง
2. วิธีการวิเคราะห์หาความกระด้างของน้ำ
3. เทคนิคในการกำจัดความกระด้างของน้ำโดยวิธีต่าง ๆ

สารเคมี

- | | | |
|-----|----------------------------------|--|
| 1. | สารละลายโซเดียมคลอไรด์ 0.1 M | (0.1 M NaCl) |
| 2. | สารละลายแมกเนเซียมคลอไรด์ 0.1 M | (0.1 M MgCl ₂) |
| 3. | สารละลายแมกเนเซียมไนเตรต 0.1 M | (0.1 M Mg(NO ₃) ₂) |
| 4. | สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ 0.1 M | (0.1 M CaCl ₂) |
| 5. | สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ 0.1 M | (0.1 M FeCl ₃) |
| 6. | สารละลายอลูมิเนียมคลอไรด์ 0.1 M | (0.1 M AlCl ₃) |
| 7. | โซเดียมคาร์บอเนต | (Na ₂ CO ₃) |
| 8. | โซเดียมโบเรต | (Na ₂ B ₄ O ₇) |
| 9. | ไตรโซเดียมฟอสเฟต | (Na ₃ PO ₄) |
| 10. | โซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต | ((NaPO ₃) ₆) |
| 11. | สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.1 M | (0.1 M AgNO ₃) |
| 12. | สารละลายสับุ้เจือจาง | |
| 13. | แคลเซียมคลอไรด์ชนิดรีเอเจนท์เกรด | (CaCl ₂ reagent grade) |
| 14. | สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.5 M | (0.5 M HCl) |
| 15. | สารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 10 | |
| 16. | สารละลายอีดีทีเอ 0.1 M | (0.1 M EDTA) |
| 17. | อินดิเคเตอร์เอริโอโครมแบลคที | (Eriochrome Black T) |

อุปกรณ์

1. คอลัมน์ที่บรรจุไอไลต์ (zeolite)
2. หลอดหยด
3. แท่งแก้วคน
4. หลอดทดลองขนาดเล็ก และใหญ่
5. บีกเกอร์
6. ขี้นตักสาร
7. บิวเรต
8. ฐานและที่ตั้ง
9. ตัวขีดบิวเรต

ทฤษฎี

น้ำกระด้างเกิดจากพวกแคตไอออนของโลหะที่มีเวเลนซ์ 2 ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสบู่แล้ว เกิดตะกอนหรือทำปฏิกิริยากับแอมไออนบางชนิดในน้ำแล้ว เกิดเป็นตะกอนชั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แคตไอออนที่เป็นสาเหตุของน้ำกระด้างเรียงจากมากไปน้อยคือ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} (Al^{3+} และ Fe^{3+} ก็ทำให้เกิดความกระด้างแต่เป็นส่วนน้อยมาก) ส่วนแอมไออนที่ทำให้เกิดความกระด้างเรียงตามปริมาณที่พบในธรรมชาติจากมากไปน้อยคือ HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- และ SiO_3^{2-} อาจแบ่งน้ำกระด้างตามชนิดของแอมไออนเป็น 2 ชนิด

1. Carbonate hardness ได้แก่ HCO_3^- เรียกความกระด้างนี้ว่า ความกระด้างชั่วคราว (temporary hardness) ซึ่งสามารถกำจัดออกได้โดยวิธีการต้ม

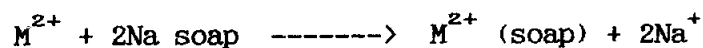
2. Non - carbonate hardness ได้แก่ SO_4^{2-} , Cl^- ความกระด้างนี้เรียกว่า ความกระด้างถาวร (permanent hardness) ซึ่งไม่สามารถกำจัดได้โดยการต้ม

การหาความกระด้างของน้ำจะทำได้โดยหาปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งมีจำนวนโมลเท่ากับจำนวนโมลของ ไอออนของ โลหะที่มีในน้ำกระด้าง โดยรายงานในรูปมิลลิกรัมต่อลิตร (พีพีเอ็ม) (ไอออนของโลหะที่มีในน้ำกระด้างนั้นจะหมายถึง Ca^{2+} และ Mg^{2+} ซึ่งมีอยู่ในน้ำธรรมชาติมากที่สุด) พบว่าน้ำใต้ดินนั้นจะมีความกระด้างมากกว่าน้ำผิวดิน และสำหรับน้ำประปาโดยทั่วไปจะมีค่าในช่วง 50-80 มิลลิกรัมต่อลิตรในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนต น้ำกระด้างสามารถแบ่งได้เป็น 4 ชนิดตามปริมาณความกระด้างดังนี้

ชนิดของน้ำ	ความกระด้าง(ม.ก./ลิตรในรูปของ CaCO ₃)
น้ำอ่อน	0 - 75
น้ำค่อนข้างกระด้าง	75 - 150
น้ำกระด้าง	150 - 300
น้ำกระด้างมาก	มากกว่า 300

วิธีการหาความกระด้างของน้ำ

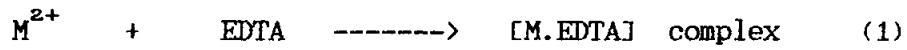
1) standard soap method เป็นวิธีที่ใช้วัด soap consuming power ของน้ำคือการวัดว่าจะต้องใช้สบู่เท่าไร จึงจะเกิดการตกตะกอนพอดี ดังสมการ



วิธีทดลองโดยนำสารตัวอย่างมาปรับพีเอชให้อยู่ระหว่าง 8-8.5 (จะไม่ให้สีหรือเกิดสีชมพูอ่อน ๆ กับฟีนอล์ฟทาลีน) แล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายสบู่บริสุทธิ์มาตรฐานพร้อมทั้งเขย่าจนเกิดฟองเสถียรนานถึง 1 นาที จดปริมาตรสารละลายสบู่ที่ใช้ไว้ (โดยจะต้องใช้สารละลายสบู่ไม่เกิน 7 มิลลิลิตร) วิธีนี้แม้จะให้ผลการทดลองที่เร็ว แต่ผลที่ได้เป็นค่าที่ประมาณใกล้เคียงเท่านั้นเหมาะที่ใช้ร่วมกับวิธีอื่นด้วย

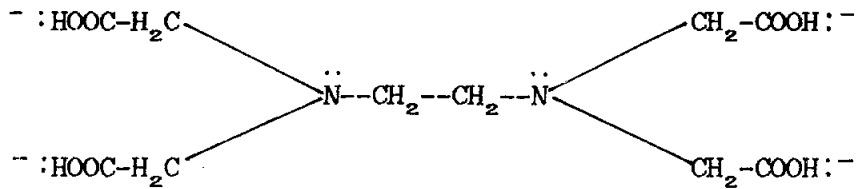
2) EDTA Titrimetric Method วิธีนี้จะได้ผลที่แน่นอน โดยใช้ EDTA ซึ่งเป็นกรดอ่อน (ethylenediamine tetraacetic acid) หรืออยู่ในรูปเกลือโซเดียม เป็น chelating agent ซึ่งสามารถจะจับและเกิดเป็นสาร

ประกอบเชิงซ้อนได้กับ Ca^{2+} , Mg^{2+} และแคตไอออนที่มีเวเลนซ์ 2 อื่น ๆ ที่เป็นสาเหตุของน้ำกระด้างได้ดังสมการ



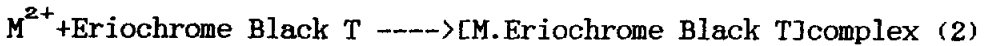
การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้อธิบายได้โดยพิจารณาจากสูตรโครงสร้างของ EDTA

สร้างของ EDTA



ตำแหน่งที่สามารถรวมกับแคตไอออนได้มีถึง 6 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งที่เป็นกรดและที่อะตอมของไนโตรเจนซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่ที่ว่าง เมื่อไทเทรตหาปริมาณของแคตไอออนโดยให้ทำปฏิกิริยากับ EDTA มาตรฐานจนถึงจุดยุติจะสามารถคำนวณหาปริมาณแคตไอออนได้

เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดไม่มีสี ในการทดลองนี้จึงใช้ Eriochrome Black T เป็นอินดิเคเตอร์ เพื่อชี้ให้เห็นว่ามี EDTA ไอออนที่มีในน้ำกระด้างได้เกิดไอออนเชิงซ้อนหมดแล้ว หรือ EDTA ที่เติมลงไปในขณะที่อยู่ในปริมาณที่มากเกินไป โดยเมื่อเติม Eriochrome Black T ลงในน้ำกระด้างที่มีพีเอชประมาณ 10 จะไปรวมตัวกับ Ca^{2+} และ Mg^{2+} เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่มีสีม่วงแดง ซึ่งเสถียรน้อยดังนี้



สีน้ำเงิน สีม่วงแดง

ระหว่างที่ทำการไทเทรต free hardness ion จะรวมเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ดังสมการที่ 1 และขณะเดียวกัน free hardness ion กับ Eriochrome Black T ก็เกิดสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งเสถียรน้อยกว่า

การควบคุมพีเอชและการตกตะกอน

(pH Control and Precipitation)

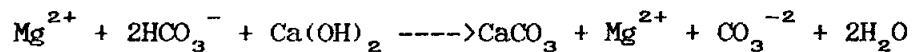
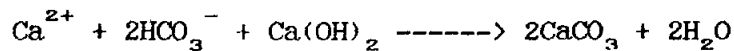
บางครั้งเรียก lime-soda process เป็นวิธีการกำจัดความกระด้างโดยใช้ lime (Ca(OH)_2) และ soda ash (Na_2CO_3) เพื่อเพิ่ม $[\text{CO}_3^{2-}]$ และ $[\text{OH}^-]$ ในน้ำทำให้ผลคูณของแอนไอออนและแคตไอออนในน้ำโดยเฉพาะ Ca^{2+} และ Mg^{2+} มีค่าเกิน Ksp (ผลคูณของการละลายของตะกอน) ของตะกอน CaCO_3 และ Mg(OH)_2 ดังนั้นทั้ง Ca^{2+} และ Mg^{2+} ก็จะตกตะกอนแยกออกมาในรูปตะกอนทั้งสองชนิด

ขั้นตอนการตกตะกอนแบ่งออกเป็น 2 ระยะ คือ

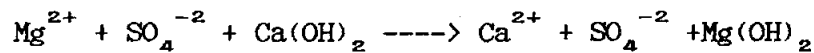
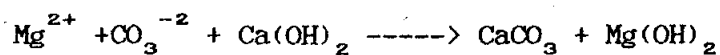
ระยะที่ 1 ปรับพีเอชเป็น 10.6 ด้วย lime (CaO หรือ Ca(OH)_2)

เพื่อกำจัด carbonate hardness, Mg^{2+} content และ free CO_2

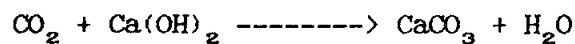
ปฏิกิริยาการกำจัด carbonate hardness



ปฏิกิริยาการกำจัด Mg^{2+} content

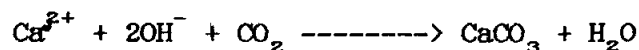


ปฏิกิริยาการกำจัด free CO_2

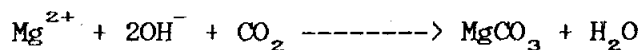


เมื่อแยกตะกอน CaCO_3 และ Mg(OH)_2 ที่เกิดขึ้นแล้วเติม CO_2 เพื่อ

เปลี่ยน lime ที่เกินพอให้เป็น CaCO_3

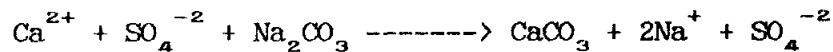


ส่วน $Mg(OH)_2$ ที่ยังไม่ตกตะกอนจะถูกเปลี่ยนไปเป็น $MgCO_3$



ระยะที่ 2 เติม soda ash (Na_2CO_3) เพื่อกำจัดพวก

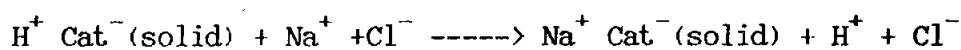
non-carbonate hardness



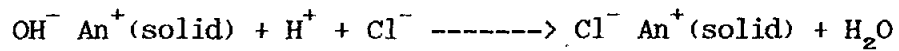
กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) เป็นกระบวนการ

การแลกเปลี่ยนไอออนแบบผันกลับระหว่างไอออนในน้ำกระด้าง กับไอออนในสารของแข็ง ซึ่งสามารถเกิดพันธะเคมีกับไอออนได้ สารของแข็งที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้มี 2 ประเภท คือ

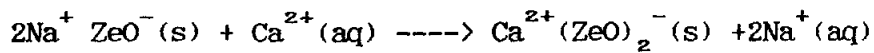
1. สารของแข็งที่สามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออน (Cationic exchanger) เป็นเรซิน (resin) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นสารโพลีเมอร์และมีหมู่ $-COOH$ หรือ $-SO_3H$ ในโมเลกุลซึ่งสามารถแลกเปลี่ยน H^+ กับแคตไอออนที่มีในน้ำได้เช่น Na^+ ใน $NaCl$



2. สารของแข็งที่สามารถแลกเปลี่ยนแอนไอออน (Anionic exchanger) เป็นเรซินซึ่งมีโครงสร้าง $-N^+H_3OH^-$ หรือ $-N^+R_3OH^-$ ในโมเลกุลซึ่งสามารถแลกเปลี่ยน OH^- กับแอนไอออนในน้ำ เช่น Cl^- ที่มีในสารละลาย $NaCl$

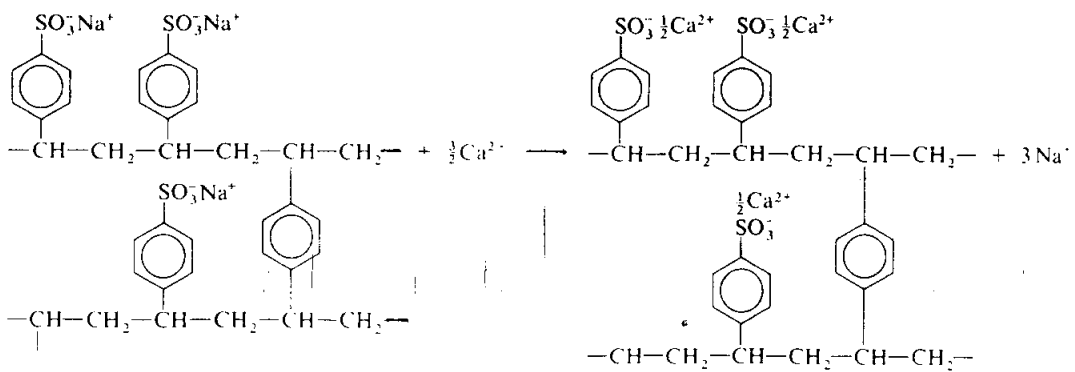


ในทางปฏิบัติเพื่อกำจัดความกระด้างของน้ำจะกำจัดเฉพาะแคตไอออนที่มีในน้ำเท่านั้น ฉะนั้นจึงใช้เฉพาะ Cationic exchanger และนิยมใช้ตัวแลกเปลี่ยนไอออนในรูปของ Na^+ เช่น Zeolites ซึ่งเป็นแร่พวกอลูมิเนียมซิลิเกต มีสูตร $\text{NaH}_8\text{AlSiO}_7$ เขียนแบบทั่วไปเป็น Na^+ZeO^- ตัวอย่างแสดงการแลกเปลี่ยน Ca^{2+} ในน้ำกับ Na^+ ของซีโอไลต์



Cationic exchanger เป็นพวกเรซินซึ่งเป็นสารโพลีเมอร์

สังเคราะห์ ตัวอย่างแสดงการแลกเปลี่ยนของ Ca^{2+} ในน้ำกับ Na^+ ด้วยเรซินชนิด strongly acidic cation exchanger



การทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (sequestration) โดยเติมสารละลาย

ลงไปเพื่อจับกับ Ca^{2+} หรือ Mg^{2+} แล้วเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร เช่น

EDTA, NTA , polyphosphate salts

2.1.4 ทำการทดลองไทเทรตโดยทดลองซ้ำจาก 2.1.2 ถึง 2.1.3 แล้วนำไปคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย EDTA

2.2 หาความกระด้างของน้ำ

2.2.1 ปิเปตน้ำประปามา 100 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปกรวย 250 มิลลิลิตร เติมสารละลายบิฟเฟออร์ พีเอช = 10 จำนวน 5 มิลลิลิตร เติม Eriochrome Black T 2-3 หยด

2.2.2 นำสารละลายไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA ทดลองซ้ำอีก 1 ครั้ง เพื่อคำนวณหาค่าเฉลี่ยของความกระด้างน้ำประปา

3. การกำจัดความกระด้างของน้ำด้วยสารเคมีชนิดต่าง ๆ

3.1 เตรียมสารละลายน้ำกระด้างถาวร โดยเติมน้ำกลั่นในหลอดทดลอง 4 หลอด แต่ละหลอดให้เติม 1-2 หยด ของ 0.1 M CaCl_2 , 0.1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

3.2 เติม Na_3PO_4 ประมาณเท่าเมล็ดถั่วเขียวใส่ในหลอดที่ 1 และเติม Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ และ $(\text{NaPO}_3)_6$ ลงในหลอดที่ 2, 3, 4 ตามลำดับ และในแต่ละหลอดต้องเขย่าให้สารละลายผสมกัน บันทึกลักษณะตะกอนที่เกิด แบ่งเฉพาะส่วนใสของแต่ละหลอดใส่ในหลอดทดลองใหม่ 4 หลอด

3.3 เติมสารละลายน้ำสบู่ลงในสารละลายใสทั้ง 4 หลอด นับจำนวนหยดของน้ำสบู่ที่เติมแล้วให้ฟองสบู่ที่เสถียรอย่างน้อย 1 นาที จดบันทึกจำนวนหยด และลักษณะตะกอน

4. การกำจัดความกระด้างโดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

4.1 จัดคอลัมน์ที่จะผ่านสารละลายโดยบรรจุ zeolite หรือ เรซินสังเคราะห์ในบิวเรต (ส่วนนี้จะจัดเตรียมไว้ให้)

4.2 เตรียมสารละลายน้ำกระด้างถาวรโดยหยด 0.1 M CaCl_2 5 หยด ในบีกเกอร์ 50 มิลลิลิตร ซึ่งบรรจุน้ำกลั่นอยู่ 10 มิลลิลิตร

4.3 รินสารละลายในข้อ 4.2 ใส่ในคอลัมน์ที่เตรียมไว้แล้วรินน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตรต่อ เก็บสารละลายที่ผ่านคอลัมน์ด้วยบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร

4.4 เมื่อเก็บสารละลายที่ผ่านจากคอลัมน์ได้ประมาณ 20 มิลลิลิตรแล้ว ให้นำหลอดทดลองขนาดเล็กมารองรับสารที่ออกจากคอลัมน์ 2 หยด เพื่อทดสอบหาคลอไรด์ไอออนโดยเติม 1 หยดของสารละลาย 0.1 M AgNO_3 เมื่อใดที่ทดสอบได้ว่าไม่มีคลอไรด์ไอออนผ่านออกมาจากคอลัมน์ให้หยุดการผ่านน้ำกลั่นลงในคอลัมน์

4.5 นำสารละลายที่เก็บในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตรนั้นมาหยด Eriochrome Black T

รายงานผลการทดลอง

ปฏิบัติการเคมีเรื่อง.....วันที่ทำการทดลอง.....

ชื่อผู้ทำการทดลอง.....รหัส.....เลขที่.....

ชื่อผู้ร่วมทำการทดลอง.....รหัส.....เลขที่.....

ชื่อผู้ร่วมทำการทดลอง.....รหัส.....เลขที่.....

กลุ่มปฏิบัติการ.....section.....ตู้เลขที่.....ห้องที่ทดลอง.....

อาจารย์ผู้ควบคุม 1.....

2.....

3.....

ผลการทดลอง

1) การทดสอบความกระด้างโดยใช้สารละลายสบู่

สารละลาย	จำนวนหยดของน้ำสบู่ที่ใช้	ตะกอนที่เกิด
น้ำประปา		
น้ำกลั่น		
0.1 M NaCl		
0.1 M MgCl ₂		
0.1 M Mg(NO ₃) ₂		
0.1 M FeCl ₃		
0.1 M AlCl ₃		

สรุปผลการทดลอง

.....

2) การทดสอบหาความกระด้างโดยใช้สารละลาย EDTA

2.1 การหาความเข้มข้นของ EDTA

จำนวนโมลของ Ca^{2+} เท่ากับ

ปริมาตรของ EDTA ที่ใช้ครั้งที่ 1มล.

ปริมาตรของ EDTA ที่ใช้ครั้งที่ 2มล.

ปริมาตรของ EDTA เฉลี่ยที่ใช้มล.

คำนวณหาความเข้มข้นของ EDTA จาก

$$\text{จำนวนโมล EDTA} = \frac{\text{จำนวนโมลของ } Ca^{2+} \times 100}{\text{ปริมาตรเฉลี่ยของ EDTA ที่ใช้}}$$

.....

3) การกำจัดความกระด้างของน้ำด้วยสารเคมีชนิดต่าง ๆ

ชนิดของ softener	จำนวนหยดของน้ำสบู่	ลักษณะตะกอนและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
Na_3PO_4 Na_2CO_3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $(\text{NaPO}_3)_n$		

สรุปผลการทดลอง

.....

.....

.....

.....

.....

4) การกำจัดความกระด้างโดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน

ชนิดของ Ion exchanger

ลักษณะของตะกอนที่เกิดขึ้นหลังเติม 0.1 M AgNO_3

.....

สีของสารละลายหลังจากหยด Eriochrome Black T.....

.....

ปฏิกิริยาที่เกิด

.....

.....

.....

.....

.....

สรุปผลการทดลอง

.....

.....

.....

.....

.....

คำถาม

1. สูตรสบู่ทั่วไปคือ $C_{17}H_{35}COONa$ (Sodium stearate)

เมื่อน้ำสบู่ทำปฏิกิริยากับสารต่อไปนี้ จะเกิดผลิตภัณฑ์ใด

ก. แมกเนเซียมไฮดรอกไซด์

.....
.....
.....
.....
.....

ข. อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

.....
.....
.....
.....
.....

ค. เฟอริกไฮดรอกไซด์ [Fe(III)]

.....
.....
.....
.....
.....

2) เขียนสมการที่เกิดจากแคลเซียมในน้ำกระด้าง ด้วยสารเคมีต่อไปนี้

n. โซเดียมฟอสเฟต (Sodium phosphate , Na_3PO_4)

.....*

.....

.....

.....

.....

ข. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3)

.....

.....

.....

.....

.....

ค. โซเดียมเททราโบเรต (Sodium tetraborate ,
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

.....

.....

.....

.....

.....

3) ปฏิริยาที่กิดเมื่อดมน้ำกระด้างชั่วคราว โดยให้เป็นชนิด
แคลเซียมไฮโครเจนคาร์บอเนต

.....
.....
.....
.....
.....

4) เขียนสมการที่กิดในปฏิริยาการแลกเปลี่ยนไอออน ที่เป็นชนิด
2 Na-resin กับสารละลาย Ca^{2+} และ Mg^{2+}

.....
.....
.....
.....
.....

5) เขียนสมการที่กิดของแข็งที่กิดการแลกเปลี่ยนไอออนให้ NaCl
ออกมา

.....
.....
.....
.....
.....