



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การกำจัดสารหนูปนเปื้อนในน้ำด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม
The removal of arsenic contaminated in water by the adsorbent synthesised
from oyster shells



T137607

นางวลัยรัตน์ จันทอัมพร
นางสาวพิชญ์นิภา ขวัญเผือก

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2557

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

REH

๐ ๒๕๔ ๗

๒๕๕๗

เลขหมู่...
เลขทะเบียน... 137607
รับเดือน... 13 ก.ค. 2558

b. 12696195

สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
หากมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การกำจัดสารหนูปนเปื้อนในน้ำด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

แหล่งเงิน คณะวิศวกรรมศาสตร์

ประจำปีงบประมาณ 2557 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 60,000 บาท

บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 1.5 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 31 มีนาคม 2558

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ นางวลัยรัตน์ จันทระอัมพร สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม อันดับแรกทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับโดยเผาเปลือกหอยนางรมบดละเอียด ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในอากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการดูดซับสารหนู 2 ปัจจัยคือ ผลกระทบของค่า pH โดยทำการศึกษาค่า pH ที่อยู่ในช่วง 5-11 และผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้น โดยทำการศึกษาในช่วง 100-200 ppm และใช้การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์กับสารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ จากการทดลองพบว่า การดูดซับสารหนูมีประสิทธิภาพสูงสุดที่ค่า pH 11 และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูเพิ่มมากขึ้น ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูจะเพิ่มขึ้นด้วย จากการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับสารหนู พบว่ามีแนวโน้มสอดคล้องกับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ และมีความสามารถในการดูดซับสูงสุด (q_m) มีค่าประมาณ 270.27 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ และเมื่อทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมด้วยแบบจำลอง Pseudo-first order และแบบจำลอง Pseudo-second order พบว่า ผลการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order โดยที่ค่าคงที่อัตราการดูดซับโดยเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 0.00024 g/mg min ซึ่งผลที่คำนวณจากแบบจำลองดังกล่าว มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่อัตราการดูดซับที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธี "Extended geometric method" นอกจากนี้ จากการศึกษากลไกของการดูดซับสารหนูด้วยแบบจำลอง Intraparticle diffusion พบว่าอัตราการดูดซับในช่วงแรกถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์ม (Film diffusion) หลังจากนั้นเมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่ง อัตราการแพร่จะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ผ่านภายในรูพรุน (Intraparticle/Pore diffusion)

คำสำคัญ : สารหนู เปลือกหอยนางรม การดูดซับ ไอโซเทอร์มของการดูดซับ

Research Title: The removal of arsenic contaminated in water by the adsorbent synthesised from oyster shells

Researcher: Walairat Chandra-ambhorn

Faculty: Engineering

Department: Chemical Engineering

ABSTRACT

This research studies arsenic adsorption in synthetic contaminated water using adsorbent synthesized from oyster shell. Firstly, adsorbent was prepared from calcining oyster shell powder in air at 700 °C for 8 hours. In this work, the effects of pH (pH 5-11) and initial concentration (100-200 ppm) on arsenic adsorption were studied. Here, arsenic concentration was determined by redox titration with KMnO_4 . The results showed that the highest efficiency was obtained at pH 11. Furthermore, the absorption of arsenic increased with increasing initial concentration of arsenic. The adsorption behavior of the adsorbent correlated with Langmuir adsorption isotherm. The maximum capacity (q_m) was approximately 270.27 mg/g. For kinetics study, the pseudo-first order and pseudo-second order models were applied. It was found that the experimental data correlated with pseudo-second order model more than pseudo-first order one. The average adsorption rate was approximately 0.00024 g/mg min. The adsorption rate constants calculated from the pseudo-second order model were also closed to the one calculated by the "Extended geometric method". Finally, the mechanisms of arsenic adsorption were described using intraparticle diffusion model. The results indicated that at the beginning, rate of arsenic diffusion was controlled by liquid film diffusion. After the beginning period, the rate controlling step was changed from the liquid film diffusion into the intraparticle diffusion.

Keywords : Arsenic, Oyster shell, Adsorption, Adsorption isotherm

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่
ให้ทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้

นางวลัยรัตน์ จันทร์อัมพร
นางสาวพิชญ์นิภา ขวัญเฟือก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนและการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีเบื้องต้น และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 สารหนู.....	3
2.1.1. สารประกอบอนินทรีย์ของสารหนู (Inorganic form).....	3
2.1.2. สารประกอบอินทรีย์ของสารหนู (Organic form).....	3
2.1.3. แก๊สอาร์ซีน.....	4
2.2 ปฏิกริยาทางเคมีของสารหนูในธรรมชาติ.....	4
2.3 การปนเปื้อนสารหนู.....	5
2.3.1 การแพร่กระจายของสารหนูในสิ่งแวดล้อมและการรับสารหนูเข้าสู่ร่างกาย.....	5
2.3.2 การปนเปื้อนของสารหนูในประเทศไทย.....	6
2.4 การสลายตัวของแร่ที่มีสารหนู.....	7
2.5 ผลกระทบของค่า pH ที่มีต่อชนิดของสารหนู.....	8
2.6 ประโยชน์ของสารหนู.....	9
2.7 ความเป็นพิษของสารหนู.....	10
2.8 กระบวนการกำจัดสารหนู.....	11
2.9 กระบวนการดูดซับ.....	13
2.9.1 ประเภทของสารดูดซับ (Adsorbent).....	14
2.9.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ.....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.10 การหาประสิทธิภาพของการดูดซับสารหนู.....	15
2.11 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนู.....	16
2.11.1 Pseudo-first order rate equation.....	16
2.11.2 Pseudo- second order rate equation.....	17
2.11.3 Extended geometric method.....	17
2.12 กลไกการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	20
2.13 ไอโซเทอมของการดูดซับ.....	21
2.13.1 การดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm).....	21
2.13.2 การดูดซับแบบฟรุนดลิช (Freundlich adsorption isotherm).....	22
2.14 สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	23
2.15 กระบวนการวิเคราะห์สารหนูด้วยกระบวนการไทเทรต.....	23
2.15.1 ประเภทของการไทเทรต.....	24
2.15.2 การหาจุดยุติในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์.....	24
2.16 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	33
3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.1.1 สารเคมี.....	33
3.1.2 อุปกรณ์.....	33
3.2 วิธีการทดลอง.....	34
3.2.1 การเตรียมตัวดูดซับ.....	34
3.2.2 การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์.....	34
3.2.3 การศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อการดูดซับสารหนู.....	34
3.2.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารหนูที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ ของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	34
3.2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่าง.....	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง.....	35
4.1 การศึกษาองค์ประกอบของตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	35
4.2 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับสารหนู.....	35
4.2.1 ค่า pH ของน้ำเสียสังเคราะห์.....	35
4.2.2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์.....	36

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนู.....	37
4.3.1 ผลของค่า pH ที่มีผลต่อการดูดซับสารหนู.....	37
4.3.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูที่มีต่อความสามารถในการดูดซับของ สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	43
4.4 การหาค่าคงที่อัตราการดูดซับด้วยวิธี “Extended geometric method”	52
4.4.1 การหาค่า k_0	52
4.4.2 การหาค่าคงที่อัตราการดูดซับ (k_a) ของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์.....	53
4.5 การศึกษากลไกการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	55
4.6 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับสารหนู.....	57
4.7 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารดูดซับชนิดต่างๆ.....	60
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	62
5.1 สรุปงานวิจัย.....	62
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	63
เอกสารอ้างอิง.....	64
ภาคผนวก.....	69
ข้อมูลประวัติผู้วิจัย.....	73
ข้อมูลประวัติผู้วิจัยร่วม.....	74

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ตัวอย่างสารประกอบของสารหนูบางชนิดที่พบในธรรมชาติ.....	4
2-2 แสดงการปนเปื้อนของสารหนูในพื้นที่ต่างๆทั่วโลก.....	6
2-3 ตัวอย่างสารประกอบของสารหนูบางชนิดที่นำมาใช้ประโยชน์.....	10
2-4 กระบวนการกำจัดสารหนู.....	11
2-5 แสดงผลการทำนายลักษณะของการดูดซับกับค่า R_L	22
2-6 องค์ประกอบของเปลือกหอยนางรมบดที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD.....	23
4-1 องค์ประกอบของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่วิเคราะห์ด้วยวิธี XRF.....	35
4-2 ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm และที่ค่า pH 5 7 9 และ 11.....	36
4-3 ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm ที่ค่า pH 11.....	37
4-4 แสดงค่าคงที่อัตราการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ค่า pH 5 7 9 และ 11.....	43
4-5 แสดงค่าคงที่อัตราการดูดซับของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่า pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm	51
4-6 แสดงค่า k_0 ของความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ.....	53
4-7 แสดงค่า k_a ของความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ.....	54
4-8 เปรียบเทียบค่า k_a จากวิธี “Extended geometric method” และค่า k_a จากแบบจำลอง Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ.....	54
4-9 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ค่า pH 5 7 9 และ 11.....	57
4-10 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm.....	57
4-11 แสดงค่าพารามิเตอร์ไอโซเทอร์มของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	59
4-12 แสดงค่าคงที่การแยกตัวของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	59
4-13 แสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารดูดซับชนิดต่างๆ.....	60

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2-1 แสดงตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t เพื่อใช้ในการพิจารณาหาค่า k_0	19
2-2 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับด้วยสารที่มีรูพรุน.....	20
2-3 เปรียบเทียบสีของสารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตกับสารหนูเมื่อไทเทรตถึงจุดยุติ.....	25
4-1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย ณ เวลาต่าง q ที่ ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm และที่ค่า pH ของสารละลาย 5 7 9 และ 11	37
4-2 กราฟความสามารถในการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ณ เวลาต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm และที่ค่า pH ของสารละลาย 5 7 9 และ 11...38.	38
4-3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 5.....	39
4-4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 7.....	39
4-5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 9.....	40
4-6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 11.....	40
4-7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 5.....	41
4-8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 7.....	41
4-9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้น เริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 9.....	42

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4-10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 11.....	42
4-11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย ณ เวลาต่างๆ ที่ค่า pH 11 และที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm	44
4-12 กราฟความสามารถในการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ณ เวลาต่างๆ ที่ pH 11 และที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm	45
4-13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm	45
4-14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 120 ppm	46
4-15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 140 ppm	46
4-16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 160 ppm	47
4-17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 180 ppm	47
4-18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm	48
4-19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4-20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 120 ppm	49
4-21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 140 ppm.....	49
4-22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 160 ppm.....	50
4-23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 180 ppm.....	50
4-24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm.....	51
4-25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น (Molar) กับ t (min) ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11	52
4-26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t ที่ค่า pH 11 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm.....	53
4-27 กราฟ Intraparticle diffusion ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 5 7 9 และ 11.....	55
4-28 กราฟ Intraparticle diffusion ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm.....	56
4-29 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	58
4-30 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิชของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม.....	58

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

สารหนู เป็นธาตุกึ่งโลหะ พบทั่วไปในธรรมชาติ ปนเปื้อนอยู่ในหิน แห่แร่ และแหล่งน้ำ ซึ่งในแหล่งน้ำพบมากในรูปของ อาร์ซีนีท์ (As (III)) และอาร์ซีนีต (As (V)) และจัดเป็นปัญหาที่สำคัญในบริเวณพื้นที่ต่างๆทั่วโลก [1] สำหรับประเทศไทย พบว่ามีพื้นที่เสี่ยงต่อการปนเปื้อนสารหนูถึง 25 จังหวัด พื้นที่ที่มีปัญหาได้แก่ ตำบลร่อนพิบูลย์ อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช [2] ที่ตำบลวังคันและตำบลองค์พระ อำเภอด่านช้าง จังหวัดสุพรรณบุรี [3] พบว่าประชาชนที่อยู่ในบริเวณดังกล่าวมีความเสี่ยงต่อการเกิดโรคมะเร็งผิวหนัง [2] กระบวนการกำจัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำมีหลายกระบวนการ กระบวนการดูดซับ เป็นกระบวนการหนึ่งที่เหมาะใช้ในการบำบัดน้ำปนเปื้อน วัสดุที่ใช้ในการดูดซับมีหลายประเภทด้วยกัน และเนื่องจากเปลือกหอยนางรมมีส่วนประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนต ประมาณร้อยละ 95 [4] และพบว่าเปลือกหอยนางรมในธรรมชาติมีคุณสมบัติในการช่วยกรองน้ำในแหล่งน้ำได้ เมื่อนำเปลือกหอยนางรมมาเผาที่อุณหภูมิ 700 °C ในอากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง สารแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอยนางรมจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำ จากนั้นเกิดการฟอร์มตัวอยู่ในรูปแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium hydroxide, Ca(OH)₂) [5] และพบว่าสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยดังกล่าวมีคุณสมบัติเป็นสารดูดซับในการดูดซับโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี เหล็ก และโครเมียมออกจากน้ำเสียได้ [4, 6, 7]

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาระบบการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยทำการศึกษาระบบการดูดซับแบบกะ ศึกษาผลกระทบของค่า pH และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการใช้สารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมนำมาดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ หาประสิทธิภาพของสารดูดซับ ศึกษาจลนพลศาสตร์ และชนิดไอโซเทอร์ม (Adsorption isotherm) การดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับดังกล่าว

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยทำการทดลองแบบกะ เพื่อศึกษาปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ศึกษาผลกระทบของค่า pH ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ
3. ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนู
4. ศึกษากลไกของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม
5. ศึกษาชนิดไอโซเทอร์มของการดูดซับเพื่อหาลักษณะของการดูดซับสารหนู

1.4 ขั้นตอนและการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาและค้นคว้าข้อมูล
2. ออกแบบการทดลอง และจัดเตรียมอุปกรณ์ และสารเคมี
3. เตรียมวัสดุดูดซับ และน้ำเสียสังเคราะห์
4. ทำการทดลองการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยการทดลองแบบกะ
5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงความเป็นไปได้ที่จะนำวัสดุจากธรรมชาติมาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ นอกจากนี้ยังเป็น การลดปริมาณของเสียที่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม
2. ทราบถึงผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู และค่า pH ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสารหนู ทำให้ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับสารหนู
3. ทราบถึงค่าคงที่อัตราการดูดซับ รูปแบบลักษณะของการดูดซับ และกลไกของกระบวนการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

บทที่ 2

ทฤษฎีเบื้องต้น และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารหนู

สารหนู เป็นธาตุกึ่งโลหะที่มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 74.9 และมีเลขอะตอมเท่ากับ 33 มีจุดเดือดประมาณ 615°C จุดหลอมเหลวเท่ากับ 818°C และจัดเป็นธาตุที่พบมากเป็นลำดับที่ 20 ของโลก นอกจากนี้พบว่า สารหนูมีรูปเลขออกซิเดชันที่เสถียร 4 รูปแบบ คือ -3 0 $+3$ และ $+5$ แต่เมื่อปนเปื้อนอยู่ในน้ำจะมีเลขออกซิเดชันที่เสถียร 2 รูปแบบ คือ $+3$ และ $+5$ สารประกอบสารหนูสามารถแบ่งออกตามคุณสมบัติทางกายภาพ (Physical property) ทางเคมี (Chemical Property) และความเป็นพิษ (Toxicity) ได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ [8] ได้แก่

2.1.1. สารประกอบอนินทรีย์ของสารหนู (Inorganic form) [8]

สารหนูอนินทรีย์สามารถพบได้ในดินและสายแร่ผสมอยู่กับโลหะตัวอื่นๆ เช่น ในรูปของ Arsenopyrite ($\text{FeS}_2\text{-FeAs}_2$) และ Loellingite เป็นต้น เมื่อผ่านการถลุงแล้วจะได้เป็นแร่อาร์ซีนิก (Elemental arsenic) ที่ไม่มีความเป็นพิษและ Arsenic trioxide ที่สามารถปะปนกับฝุ่นละอองในสิ่งแวดล้อมได้ สารหนูอนินทรีย์สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่

1. สารประกอบเวเลนซ์สาม (Trivalent compound) เช่น Arsenic trioxide (As_2O_3) Sodium arsenite (NaAsO_2) และ Arsenic trichloride (AsCl_3) เป็นต้น
2. สารประกอบเวเลนซ์ห้า (Pentavalent compound) เช่น Arsenic pentoxide (As_2O_5) และ Arsenic acid (H_3AsO_4) เป็นต้น

สารหนูทั้งสารประกอบเวเลนซ์สาม และสารประกอบเวเลนซ์ห้าส่วนใหญ่มักนำมาใช้เป็นส่วนผสมของสารกำจัดวัชพืช ยาฆ่าแมลง ยาเบื่อหนู สารป้องกันเนื้อไม้ ส่วนผสมของสีบางชนิด ผงซักฟอก รวมถึงยาบางชนิด นอกจากนี้ยังพบว่า สารหนูอนินทรีย์ชนิดเวเลนซ์สามจะมีความเป็นพิษเฉียบพลันมากกว่าสารหนูอนินทรีย์ชนิดเวเลนซ์ห้า

2.1.2. สารประกอบอินทรีย์ของสารหนู (Organic form)[8]

สารหนูในรูปของสารประกอบอินทรีย์ แบ่งเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่

1. สารหนูอินทรีย์ชนิดเวเลนซ์สาม (Trivalent, As^{3+}) เช่น Trimethylarsine $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]$ Dimethylarsine $[(\text{CH}_3)_2\text{AsH}]$ Monosodium methanearsonate (MSMA) และ Disodium methanearsonate (DSMA) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้มักใช้เป็นส่วนประกอบในสารกำจัดวัชพืช และในรูปของ Thiacetarsamide (หรือ Sodium carbasolate) ซึ่งเคยมีการนำมาใช้รักษาโรคพยาธิ ในหัวใจของสุนัข เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบ MSMA, DSMA และ Thiacetarsamide สามารถก่ออาการพิษคล้ายคลึงกับพิษที่เกิดจากสารหนูอนินทรีย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สารหนูอินทรีย์ชนิดเวเลนซ์ห้า (Pentavalent, As⁵⁺) เช่น Dimethylarsenic acid Disodium methylarsenate Arsanilic acid Sodium arsanilate และ 3-Nitro, 4-hydroxyphenylsonic acid มักถูกนำมาใช้เป็นสารเร่งการเจริญเติบโต โดยมากพบในอาหารไก่และสุกร เป็นต้น

2.1.3. แก๊สอาร์ซีน (Arsine, AsH₃) เป็นแก๊สพิษที่มีอันตรายทำให้เสียชีวิตได้

ตารางที่ 2-1 ตัวอย่างสารประกอบของสารหนูบางชนิดที่พบในธรรมชาติ [1]

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง
Methylarsine	CH ₃ AsH ₂
Dimethylarsine	(CH ₃) ₂ AsH
Trimethylarsine	(CH ₃) ₃ As
Monomethylarsonic acid	CH ₃ AsO(OH) ₂
Monomethylarsenous acid	CH ₃ As(OH) ₂
Dimethylarsinic acid	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Dimethylarsenous acid	(CH ₃) ₂ AsOH
Trimethylarsinic oxide	(CH ₃) ₃ AsO
Tetramethylarsonium ion	(CH ₃) ₄ As ⁺
Arsenobetaine	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻
Arsenocholine	(CH ₃)As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH

2.2 ปฏิกริยาทางเคมีของสารหนูในธรรมชาติ [9]

สารหนูมีเลขออกซิเดชันที่เสถียร 4 รูปแบบ ได้แก่ -3 0 +3 และ +5 ซึ่งสารหนูที่มีเลขออกซิเดชันอยู่ในรูป +5 จะเกิดจากกระบวนการออกซิเดชัน ในขณะที่สารหนูที่อยู่ในรูปเลขออกซิเดชัน -3 0 และ +3 จะเกิดจากกระบวนการรีดักชัน ซึ่งในธรรมชาติส่วนใหญ่พบว่า สารหนูจะเสถียรอยู่ในรูปเลขออกซิเดชันของไอออนบวก [9] และสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบในรูปอื่นได้ ขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมที่เอื้ออำนวยในกระบวนการเกิดปฏิกริยารีดอกซ์

1. กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เกิดจากกระบวนการฟุ่กร่อนของหินที่มีสารหนูเจือปนอยู่ โดยจะเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันในสภาวะที่มีน้ำและออกซิเจน ทำให้เกิดสารหนูในรูปของสารประกอบอาร์ซีเนต (Arsenate, As(V)) ในสภาวะที่เป็นกรดหรือค่อนข้างเป็นกรด สารประกอบอาร์ซีเนตจะสามารถแพร่ออกไปได้ระยะไกล แต่หากอยู่ในสภาวะเป็นกลางหรือด่าง สารประกอบอาร์ซีเนตจะเกิดปฏิกริยาไฮโดรไลซิส ตกตะกอนร่วมกับออกไซด์ของเหล็กและอลูมิเนียม [10] และเมื่อสารประกอบอาร์ซีเนตผ่านไปยังบริเวณที่มีอนุภาคของแร่บางชนิด ดินโคลน หรือ สารที่มีลักษณะคล้ายเจล (Gel) จะสามารถเกิดกระบวนการดูดซับ และกระบวนการคีเลต (Chelation) เกิดการตกตะกอน และหากบริเวณดังกล่าว มีสารประกอบอินทรีย์จำพวกฮิวมิก (Humic) สะสมอยู่จะทำให้เกิดการสะสมของสารหนูและเกิดการตกตะกอน

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยกระบวนการ Organic binding [11] นอกจากนี้ยังพบว่า สารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน 0 ส่วนมากจะเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 มากกว่า +5 โดยมีออกซิเจน (Oxygen, O₂) เป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการเปลี่ยนแปลง [12]

2. กระบวนการรีดักชัน (Reduction reaction) กระบวนการนี้ในธรรมชาติจะเกิดอย่างช้าๆ โดยมากเกิดจากกระบวนการย่อยสลายในดินหรือหิน น้ำพุร้อน ไอระเหยจากภูเขาไฟ ซึ่งดินหรือหินที่มีสารหนูปนเปื้อนอยู่จะถูกสลายด้วยน้ำที่มีสภาวะเป็นด่างหรือค่อนข้างเป็นด่าง สารประกอบของ สารหนูที่เกิดจากกระบวนการนี้ มักจะอยู่ในรูปที่มีเลขออกซิเดชัน +3 เช่น AsH₃, AsCl₃, As₂S₃ ซึ่งสารประกอบเหล่านี้สามารถสลายตัวได้รวดเร็ว ภายใต้ตัวทำละลายทั้งสภาวะกรดและด่าง [12] ตกตะกอนหรือสะสมปนอยู่กับตะกอนท้องน้ำ นอกจากนี้ สารประกอบของสารหนูบางชนิดสามารถแพร่กระจายตัวอยู่ในรูปของคอลลอยด์ (Colloid) มีลักษณะเป็นไอออนบวก ซึ่งอนุภาคดังกล่าว เมื่อพบกับอนุภาคของสารละลายที่มีลักษณะเป็นไอออนลบ ก็จะเกิดการทำปฏิกิริยาและตกตะกอนตามผิวหน้าดินหรือตะกอนท้องน้ำได้ [11] นอกจากนี้ยังพบว่า ในกระบวนการรีดักชัน สารหนูที่มีเลข ออกซิเดชัน +5 สามารถทำปฏิกิริยารีดักชันโดยกระบวนการทางเคมีหรือชีวภาพให้กลับเป็นสารประกอบสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 ได้ แต่หากจะเปลี่ยนจากสภาวะที่มีเลขออกซิเดชัน +5 เป็น 0 นั้นเป็นไปได้ยาก [12]

2.3 การปนเปื้อนสารหนู [13]

สารหนูเป็นสารพิษที่มักพบปนเปื้อนอยู่กับหิน และแหล่งแร่ ในรูปของสารประกอบต่างๆ ซึ่งเมื่อเกิดการสลายตัวของหินและแร่ดังกล่าว จะทำให้สารหนูเกิดการแพร่กระจายและปนเปื้อนไปในอากาศ ดิน และแหล่งน้ำต่างๆ ก่อให้เกิดปัญหาต่อสภาพแวดล้อมและสุขภาพของประชาชนในบริเวณดังกล่าว

2.3.1 การแพร่กระจายของสารหนูในสิ่งแวดล้อมและการรับสารหนูเข้าสู่ร่างกาย

สารหนูสามารถเข้าสู่ร่างกายคนเราได้ทั้งทางผิวหนัง ทางเดินหายใจ ส่วนใหญ่จะเกิดจากการหายใจเอาฝุ่น ดินที่มีสารหนูปนเปื้อนเข้าไป การดูดซึมขึ้นอยู่กับขนาดฝุ่น และชนิดของสารหนูที่ปนเปื้อนในฝุ่น อีกทั้งสารหนูยังมีการปนเปื้อนในอาหารหลายชนิด ทั้งผัก ผลไม้ และเนื้อสัตว์ โดยเฉพาะสัตว์น้ำ เช่น กุ้ง ปลา เป็นต้น การดูดซึมสารหนู ขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายน้ำของสารหนูชนิดนั้นๆ การดูดซึมจะมีน้อยในช่องปาก และกระเพาะอาหาร แต่จะดูดซึมได้ดีใน ลำไส้เล็ก และการได้รับสารหนูผ่านทางผิวหนังส่วนใหญ่เกิดจากการใช้ยารักษาโรค หรือการสัมผัส ยากำจัดศัตรูพืช ที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบหรือการใช้แป้งทาแก้มที่มีสารหนูเป็นส่วนผสม (Arsenic paste) นอกจากนี้ สารหนูสามารถซึมผ่านทางรกได้ ทำให้เกิดการถ่ายทอดพิษของสารหนู ระหว่างแม่และทารกในครรภ์

สารหนูเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมสู่กระแสเลือด ก่อนแพร่ไปยังอวัยวะต่างๆของร่างกาย และในที่สุดจะถูกขับออกจากร่างกายทางปัสสาวะ อุจจาระ แต่บางส่วนจะสะสมอยู่ในเล็บและเส้นผม สำหรับการขับออกทางลมหายใจ จะมีน้อยมาก เมื่อได้รับสารหนูในวันแรก จะถูกขับออกทางปัสสาวะร้อยละ 25 และหลังจากนั้น ร่างกายจะขับออกมาทางปัสสาวะ และอุจจาระเรื่อยๆ ภายใน 12 วัน ถ้าสารหนูถูกขับออกไม่หมด จะไปสะสมที่เส้นผม และกระดูก [13]

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 การปนเปื้อนของสารหนูในประเทศไทย

สารหนูจัดเป็นปัญหาที่สำคัญในบริเวณพื้นที่ต่างๆทั่วโลก อาทิเช่น ในประเทศแถบอเมริกาที่มีปัญหาเกี่ยวกับสารหนู ได้แก่ Argentina Chile Peru Northeastern Ohio Western USA ในแถบยุโรป เช่น Hungary Romania และแถบเอเชีย เช่น Bangladesh India Nepal China และประเทศไทย เป็นต้น [1] ดังตารางที่ 2-2 ซึ่งในประเทศไทยพื้นที่ที่ประสบปัญหาชัดเจน คือ พื้นที่บริเวณตำบลร่อนพิบูลย์ อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ซึ่งเป็นพื้นที่ที่มีสินแร่ดีบุกอยู่มาก และมีการทำเหมืองแร่ดีบุกเป็นระยะเวลานาน โดยพบว่าประชาชนที่อาศัยในบริเวณดังกล่าวป่วยเป็นโรคไขดำ [2] ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่สารหนูสะสมอยู่ในร่างกายเป็นจำนวนมาก และระยะเวลานาน จากงานวิจัยของ อานนท์ ทรงศิริกุล [2] พบว่าในบริเวณที่ทำเหมืองแร่ดีบุกดังกล่าว มีกอนซ์แร่ อาร์ซีนไฟไรต์ (Arsenopyrite) ที่มีองค์ประกอบของสารหนูปนเปื้อนอยู่ในสายแร่ ทำให้เกิดการแพร่กระจายของสารหนูสู่สิ่งแวดล้อม เมื่อฝนตกลงมาทำให้เกิดการชะล้างสารหนูในกอนซ์แร่นี้ลงสู่ดิน ทำให้น้ำผิวดินในบริเวณใกล้เคียงมีการปนเปื้อนสารหนู เมื่อมีการตรวจบริเวณดังกล่าวจึงพบปริมาณสารหนูที่เพิ่มขึ้นเกินเกณฑ์มาตรฐาน นอกจากนี้จากการศึกษาค่าเฉลี่ยของสารหนูในบึงสาธารณะและสถานการณ์สารหนูในประเทศไทย ทำให้ทราบว่าพื้นที่เสี่ยงต่อการปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทยมีถึง 25 จังหวัด และจากการศึกษาสถานการณ์โลหะหนักในน้ำที่ใช้บริโภคในบริเวณพื้นที่เสี่ยงต่อ สารหนูของประเทศไทย พ.ศ. 2547[14] พบว่าในบริเวณที่มีสายแร่ของสารหนูมักจะมีโลหะอื่นๆ ปนอยู่ด้วย เช่น แคดเมียม โครเมียม เหล็ก ทองแดง แมงกานีส นิกเกิล ตะกั่ว และสังกะสี ซึ่งโลหะเหล่านี้สามารถปนเปื้อนลงสู่แม่น้ำพร้อมกับสารหนู ส่งผลต่อสุขภาพของประชาชน ต่อมาในปี พ.ศ. 2554 ได้มีการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับความเสี่ยงที่จะได้รับจากการบริโภคดินที่ปนเปื้อนโดยไม่ได้ตั้งใจของประชาชน ในบริเวณตำบลวังคันและตำบลองค์พระ อำเภอด่านช้าง จังหวัดสุพรรณบุรี ซึ่งเป็นบริเวณพื้นที่เสี่ยง พบว่ามีปริมาณสารหนูในดินระหว่าง 40.80- 1,881.60 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม และสารหนูในน้ำ 0.01-5.03 ไมโครกรัมต่อลิตร [3] จากหลายงานวิจัยพบว่าสารหนูยังเป็นปัญหาต่อเนื่องมาหลายปีต่อสุขภาพของประชาชน [3, 15-18]

ตารางที่ 2-2 แสดงการปนเปื้อนของสารหนูในพื้นที่ต่างๆทั่วโลก [1]

ทวีป	พื้นที่ที่ปนเปื้อน	แหล่งปนเปื้อน	ความเข้มข้น ($\mu\text{g/L}$)	ช่วงการเก็บ ตัวอย่าง
อเมริกา	Pampa, Cordoba, Argentina	2-15 m	100-3810	ไม่ระบุ
	Cordoba, Argentina		>100	
	Chile		470-770	
	Lagunera region, Mexico	น้ำบ่อ	8-624	ไม่ระบุ
	Peru	น้ำดื่ม	500	1984
	Western USA	น้ำดื่ม	1-48,000	1988
	Northeastern Ohio	น้ำธรรมชาติ	< 1-100	ไม่ระบุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับภาควิชาวิศวกรรมโลหการเท่านั้น ไม่สามารถเผยแพร่ไปสู่อื่นๆได้โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

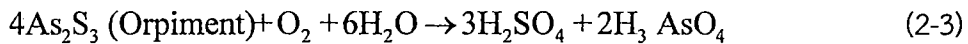
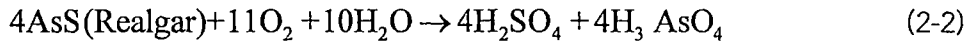
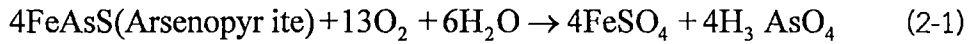
ตารางที่ 2-2 แสดงการปนเปื้อนของสารหนูในพื้นที่ต่างๆทั่วโลก [1] (ต่อ)

ทวีป	พื้นที่ที่ปนเปื้อน	แหล่งปนเปื้อน	ความเข้มข้น ($\mu\text{g/L}$)	ช่วงการเก็บ ตัวอย่าง
ยุโรป	Hungary	น้ำใต้ดิน	1-174	1974
	Romania	น้ำใต้ดินสำหรับดื่ม	1-176	2001
	South-west Finland	น้ำบ่อจากแหล่ง ธรรมชาติ	17-980	1993-1994
เอเชีย	Bangladesh	น้ำบ่อ	<10-> 100	1996-1997
	Calcutta, India	บริเวณโรงงานผลิตยา ฆ่าแมลง	<50-23,080	1990-1997
	West Bengal, India	บริเวณที่มีตะกอนของ สารหนู	3-3700	1989-1996
	Nepal	น้ำดื่ม	8-2660	2001
	Hanoi, Vietnam	บริเวณที่มีตะกอน ของสารหนูมาก	1-3050	1999-2000
	Xinjiang, PR China	น้ำบ่อ	0.05-850	1983
	Shanxi, PR China	น้ำบ่อ	0.03-1.41	ไม่ระบุ
	Inner Mongolia, China	น้ำใต้ดินสำหรับดื่ม	1-2400	1990s
	Ronpibool, Thailand	น้ำปนเปื้อนจากน้ำเสีย จากเหมืองแร่ดีบุก	1-500	1980s
	Nakhon Si Thammarat Province, Thailand	น้ำใต้ดินบริเวณ เหมืองแร่	1.25-5114	1994
	Fukuoka, Japan	น้ำธรรมชาติ	0.001-0.293	1994
	Mekong River floodplain, Cambodia	น้ำใต้ดิน	1-1340	2004-2006

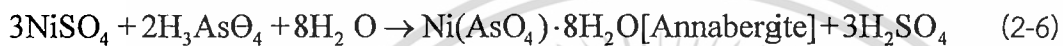
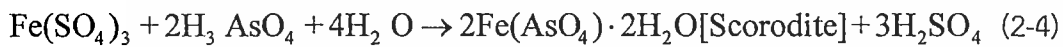
2.4 การสลายตัวของแร่ที่มีสารหนู

สารหนูมักพบปนอยู่กับสายแร่ในรูปของสารประกอบซัลไฟด์ เช่น แร่อาร์ซีโนไฟไรต์ Aobaltite Enargite Orpiment Realgar และ Proustite ซึ่งแร่เหล่านี้ เมื่อเกิดการผุร่อนของหินหรือแร่ หรือมีการทำลายหินหรือแร่ดังกล่าวจะทำให้สารหนูเกิดการสัมผัสกับอากาศ และน้ำ แล้วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นสารหนูจะเกิดการเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบอาร์ซีเนต [11, 12] ดังสมการที่ (2-1) ถึง (2-3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



สารประกอบอาร์ซีเนตสามารถละลายน้ำได้ดี ในน้ำที่มีสภาวะความเป็นกรดสูง แต่หากน้ำมีสภาวะความเป็นกรดอ่อน เป็นกลาง หรือเป็นด่าง สารดังกล่าวจะเกิดการตกตะกอน โดยเกิดการ ดูดซับของสารประกอบอาร์ซีเนตกับสารประกอบของเหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล ตะกั่วและสังกะสี จากนั้นจะเกิดการตกตะกอนกลายเป็นแร่ชนิดต่างๆ ดังสมการที่ (2-4) ถึง (2-6)



กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารหนูจากสมการที่ (2-1) ถึง (2-6) และปฏิกิริยา การตกตะกอน ทำให้สารประกอบสารหนูมีการสะสมอยู่ตามพื้นดิน ตะกอนท้องน้ำ และบริเวณอื่นๆ นอกจากนี้ สารหนูที่พบในบริเวณดังกล่าว ยังสามารถกลับมาปนเปื้อนและขยายวงกว้างในสิ่งแวดล้อม โดยกระบวนการย่อยสลายของพวกจุลินทรีย์ต่างๆ เช่น แบคทีเรีย และเชื้อรา ได้อีกด้วย [10]

2.5 ผลกระทบของค่า pH ที่มีต่อชนิดของสารหนู [1, 19]

ค่า pH คือค่าที่แสดงถึงความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) ซึ่งใช้บอกค่าความเป็นกรดหรือเบสของสารละลาย โดยค่า pH ของสารละลายสามารถคำนวณได้จากลอการิทึมของไฮโดรเจนไอออนที่เป็นลบดังสมการที่ (2-7)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2-7)$$

โดยทั่วไปแล้วค่า pH จะขึ้นกับค่าความเข้มข้นของสารละลาย หากมีสารละลายที่เป็นกรดชนิดเดียวกัน แต่ 2 ความเข้มข้น สารละลายที่มีความเข้มข้นของกรดมากกว่า จะมีการแตกตัวของไฮโดรเจนไอออนมากกว่าจึงทำให้ค่า pH ของสารดังกล่าวมีค่าน้อยกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นของกรदन้อยกว่า นอกจากนี้ ค่า pH ยังขึ้นอยู่กับการแตกตัวของไฮโดรเจนไอออน หากมีสารละลาย 2 ชนิดที่ความเข้มข้นเดียวกัน สารละลายชนิดที่สามารถแตกตัวไฮโดรเจนไอออนได้มากกว่าจะมีค่า pH ของสารดังกล่าวน้อยกว่า สารละลายชนิดที่แตกตัวไฮโดรเจนไอออนได้น้อยกว่า อาทิเช่น กรดแก่ (เช่น กรดไฮโดรคลอริก, HCl) สามารถแตกตัวไฮโดรเจนไอออนได้มากกว่า กรดอ่อน (เช่น กรดแอสติก, CH_3COOH) ดังนั้นกรดแก่จึงมีค่า pH น้อยกว่ากรดอ่อน แต่อย่างไรก็ตามค่า pH ไม่ได้บอกถึงความแรงของกรด (Acid strength) แต่ค่า pH จะใช้บอกค่าสภาวะความเป็นกรดของสารละลาย (Acidity of solution)

ค่าความแรงของกรด คือความสามารถในการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) ของกรด แต่ละชนิดแสดงได้ดังสมการ



จากสมการที่ (2-8) สามารถหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด (K_a) ได้ดังนี้

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} \quad (2-9)$$

จากสมการ (2-9) เมื่อเขียนในรูปของลอการิทึมได้ตั้งสมการ

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (2-10)$$

เนื่องจากเครื่องหมายลบ (-) ในเทอม $-\log_{10} K_a$ จากสมการพบว่า หากค่า pK_a มีค่าน้อย แสดงว่าค่า K_a มีค่ามาก ดังนั้นกรดชนิดนั้นจะสามารถแตกตัวได้มากจึงความแรงของกรดสูง

จากสมการที่ (2-9) สามารถเขียนได้ว่า

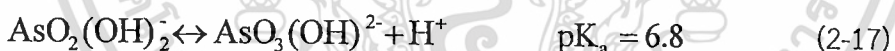
$$[H^+] = K_a \times \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (2-11)$$

จากสมการ (2-7) และ (2-10) สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับ pK_a ได้ดังนี้

$$pH = pK_a - \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad (2-12)$$

เมื่อ $[A^-] = [AH]$ แล้วค่า $pH = pK_a$

ภายใต้สภาวะสมดุลของกรด-เบส สารหนูจะอยู่ในรูปแบบที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลายตั้งสมการที่ (2-13) ถึง (2-15) ซึ่งเป็นสมการการแตกตัวของสารหนู (As(III)) ในน้ำ ในขณะที่สมการการแตกตัวของสารหนู (As(V)) ในน้ำ สามารถแสดงได้ตั้งสมการที่ (2-16) ถึง (2-18) [1]



2.6 ประโยชน์ของสารหนู [20, 21]

สารหนูบางชนิดสามารถนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ เช่น ยารักษาเนื้อไม้ ยาฆ่าแมลง ส่วนผสมในอาหารสัตว์ เช่น ในอาหารสุกร และไก่ เพื่อเร่งการเจริญเติบโต ใช้เป็นเคมีคอนดักเตอร์ หรือใช้เป็นส่วนประกอบของยารักษาโรค [21] ดังตารางที่ 2-3

ตารางที่ 2-3 ตัวอย่างสารประกอบของสารหนูบางชนิดที่นำมาใช้ประโยชน์ [20]

สารประกอบ	โครงสร้าง	ประโยชน์
Lead arsenate	$PbHAsO_4$	ยาฆ่าแมลง
Cupric arsenite	$Cu(AsO_2)_2$	สีย้อม
Cupric acetoarsenate	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3 Cu(AsO_2)_2$	ยาฆ่าแมลง
3-nitro-4hydroxy phenylarsonic acid	$C_6H_6AsNO_6$	เร่งการเจริญเติบโตของสัตว์
Arsenilic acid	$C_6H_8AsNO_3$	เร่งการเจริญเติบโต และเป็น ส่วนประกอบยารักษาสัตว์
Arsenic oxides	As_2O_3 และ As_2O_5	อุตสาหกรรมเครื่องแก้ว
Metallic arsenic	As	ผสมทำโลหะผสม
Arsenamide	$C_{11}H_{12}AsNO_5S_2$	ส่วนประกอบยารักษาสัตว์
Potassium arsenite	$KAsO_2$	ยารักษาโรค
สารประกอบ	โครงสร้าง	ประโยชน์
Arsenic sulfide	As_4S_4	ส่วนประกอบดอกไม้ไฟ
Gallium arsenide	GaAs	เซมิคอนดักเตอร์
Diphenylchlorarsines	$(C_6H_5)_2AsCl$	ส่วนประกอบอาวุธเคมี
Alkyldichlorarsines	$RAsCl_2$	ส่วนประกอบอาวุธเคมี

2.7 ความเป็นพิษของสารหนู [22]

สารหนูสามารถเข้าสู่ร่างกายคนเราได้โดยการสัมผัสทางผิวหนัง การหายใจ และการรับประทานอาหาร และน้ำดื่มที่มีการปนเปื้อนของสารหนู โดยส่วนใหญ่แล้วพบว่า สารหนูเข้าสู่ร่างกาย จากการบริโภคอาหาร และเกิดการดูดซึมผ่านทางเดินอาหารมากกว่าวิธีอื่น สารหนูเมื่อถูก ดูดซึมเข้าสู่ร่างกายจะถูกขจัดออกจากร่างกายอย่างรวดเร็ว มีงานวิจัยพบว่า ประมาณ 80-90% ของสารหนูที่เข้าสู่ร่างกายนั้นจะถูกขจัดออกจากร่างกายทางปัสสาวะภายใน 2 วัน [13]

ความเป็นพิษของสารหนูขึ้นอยู่กับปริมาณสารหนูที่ได้รับ ความสามารถในการละลายของสารหนูในรูปของสารประกอบแต่ละตัว และสถานะที่เสถียรของเลขออกซิเดชัน (Valence state) ของสารหนูชนิดนั้นๆ นอกจากนี้พบว่า ปริมาณของสารหนูในรูปเลขออกซิเดชัน +3 (Trivalent forms) หรือ อาร์ซีนิต์ ในสัตว์ส่วนใหญ่มีค่าอยู่ในช่วง 1-25 mg/kg ส่วนปริมาณของสารหนูในรูปเลขออกซิเดชัน +5 (Pentavalent form) หรือ อาร์ซีเนต จะมีความเป็นพิษน้อยกว่าอาร์ซีนิต์ [1] โดยทั่วไปอาการพิษที่เกิดจากสารหนูอนินทรีย์ มักจะพบในลักษณะของอาการเฉียบพลันมากกว่าอาการการเกิดพิษเรื้อรัง

อาการที่ได้รับพิษจากสารหนู [22]

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การรับสารหนูเข้าสู่ร่างกายสามารถรับได้ 3 ทาง คือ สัมผัสสารหนูทางผิวหนัง ทางเดินหายใจ และทางการกินอาหารที่มีการปนเปื้อนสารหนู ซึ่งอาการที่ได้รับพิษของสารหนูแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

1. แบบเฉียบพลัน (Acute Toxicity) ถ้าเกิดจากการกิน ทำให้เกิดการระคายเคืองต่อกระเพาะอาหาร ลำไส้ คลื่นไส้ อาเจียน และท้องร่วง ในคนไข้ที่มีอาการรุนแรงอาจจะมีเลือดปน คนไข้จะอ่อนเพลีย อาจเกิดอาการช็อกและเสียชีวิตได้
2. แบบเรื้อรัง (Chronic Toxicity) ถ้าเกิดจากการกินหรือหายใจจะมีอาการอ่อนเพลีย เบื่ออาหาร คลื่นไส้ ระบบทางเดินอาหารผิดปกติ ตับอาจถูกทำลาย นอกจากนี้ยังมีอาการทางผิวหนัง ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของผิวหนัง ทำให้หนังดำน อาการบวมแข็งอาจจะเป็นสาเหตุของมะเร็งที่ผิวหนังได้ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดความผิดปกติของระบบขับเหงื่อและทำให้เกิดเนื้อตายบริเวณนิ้ว

2.8 กระบวนการกำจัดสารหนู [22, 23]

กระบวนการกำจัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำมีหลายกระบวนการ อาทิเช่น กระบวนการออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation/Reduction) กระบวนการตกตะกอน (Precipitation) กระบวนการ Solid/Liquid separation กระบวนการรีเวิร์สออสโมซิส (Reverse osmosis) กระบวนการกำจัดทางชีวภาพ (Biological removal process) และกระบวนการดูดซับ (Adsorption) [23] เป็นต้น ดังตารางที่ 2-4

ตารางที่ 2-4 กระบวนการกำจัดสารหนู [22]

กระบวนการกำจัดสารหนู	ลักษณะของกระบวนการกำจัดสารหนู
Coagulation and Flocculation	กระบวนการที่เติมสารโคแอกกูแลนต์ (Coagulant) ลงไปเพื่อทำปฏิกิริยากับประจุบนผิวของสารคอลลอยด์ (Colloid) ในแต่ละอนุภาค ทำให้แรงยึดเหนี่ยวที่ทำให้อนุภาคแต่ละตัวที่แยกกันอยู่ อ่อนลง จากนั้นอนุภาคดังกล่าวเกิดการจับตัวเกาะกันเป็นก้อนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จนเกิดเป็นตะกอนขนาดเล็ก เรียกว่า กระบวนการ Coagulation จากนั้นตะกอนเล็กๆ เหล่านี้ จะเกิดการจับตัวกันเป็นตะกอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจนสามารถตกตะกอนได้ เรียกว่า กระบวนการ Flocculation
กระบวนการดูดซับ	กระบวนการที่อาศัยความสามารถของสารในการดึงโมเลกุลของสารปนเปื้อนที่อยู่ในของเหลวหรือแก๊ส ให้มาเกาะจับบนพื้นผิวของสารดูดซับ ซึ่งสามารถแบ่งกระบวนการดูดซับออกมี 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)
กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)	กระบวนการแลกเปลี่ยนชนิดของไอออน แต่ปริมาณของไอออนยังคงเดิม ซึ่งในการกำจัดสารหนูส่วนมากมักใช้ Ion exchanger resin โดยที่บริเวณแลกเปลี่ยน มักเคลือบด้วยไอออนของคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2-4 แสดงกระบวนการกำจัดสารหนู [22] (ต่อ)

กระบวนการกำจัดสารหนู	ลักษณะของกระบวนการกำจัดสารหนู
Oxidation with Ozone	เป็นกระบวนการเติมโอโซนลงในน้ำ ที่มีไอออนของเหล็กและสารหนูละลายอยู่ เพื่อทำการออกซิไดซ์ทั้งสารหนูและไอออนของเหล็ก โดยเมื่อเกิดการออกซิไดซ์แล้ว ไอออนของเหล็กจะอยู่ในรูปของ Ferric hydroxide ซึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับสารหนูได้
Membrane filtration	กระบวนการใช้เยื่อเลือกผ่านทำการแยกสารหนูออกจากน้ำ ซึ่งกระบวนการนี้มีความจำเพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยาสูง (High selectivity) เยื่อเลือกผ่านแบ่งออกเป็น 4 ประเภท ได้แก่ Microfiltration Ultrafiltration Nanofiltration และ Hyperfiltration หรือ กระบวนการรีเวออสโมซิส
กระบวนการตกตะกอน (Precipitation)	<p>กระบวนการเติมสารเคมีเข้าไป เพื่อทำการจับสารหนูให้อยู่ในรูปของสารประกอบ และเกิดการตกตะกอน โดยสามารถแบ่งออกเป็น 4 กระบวนการ ได้แก่</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Alum precipitate เป็นกระบวนการที่สามารถกำจัดของแข็งและโลหะที่ปนเปื้อนในสารละลายได้ นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดสารหนูที่ปนเปื้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพอีกด้วย โดยการใช้สารออกซิไดซ์ประเภทคลอรีน (Chlorine) 2. Iron precipitate เป็นกระบวนการใช้สารประเภทไอออนเหล็กมาทำการจับสารหนูให้อยู่ในรูปตะกอนของสารประกอบ เช่น Iron oxyhydroxide ที่อยู่ในรูปของสลัด (Sludge) 3. Lime softening เป็นกระบวนการกำจัดสารประเภทน้ำกระด้าง ได้แก่ แคลเซียมและแมกนีเซียมไอออน ซึ่งสำหรับกระบวนการนี้เมื่อใช้ในการกำจัดสารหนูจะประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือขั้นตอนของการกำจัดสารหนู และตามด้วยขั้นตอนในการกำจัดน้ำกระด้าง 4. Combined with iron (and manganese) กระบวนการกำจัดเหล็กและแมกนีเซียมจากน้ำโดยการใช้กระบวนการ ออกซิไดซ์เหล็กและแมกนีเซียม จากรูปของสารละลาย (วาเลนซ์ +2) ให้อยู่ในรูปของวาเลนซ์ที่มากกว่า +2 เพื่อให้เหล็กและแมกนีเซียมสามารถจับอยู่ในรูปของสารประกอบและเกิดการตกตะกอนพร้อมกับสารหนูและสามารถกรองออกจากน้ำได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2-4 แสดงกระบวนการกำจัดสารหนู [22] (ต่อ)

กระบวนการกำจัดสารหนู	ลักษณะของกระบวนการกำจัดสารหนู
Biological remediation and biological treatment	กระบวนการใช้สิ่งมีชีวิตขนาดเล็กในการกำจัดสารหนูและและสารประเภทโลหะบางชนิด เช่น ทองแดง สังกะสี นิกเกิ้ล เหล็ก อลูมิเนียม และแมกนีเซียม เป็นต้น ซึ่งสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กที่ใช้มักเป็นประเภทของ Anarobic ซึ่งจัดเป็นสิ่งมีชีวิตที่ใช้ออกซิเจนในกระบวนการย่อยสลาย อาทิเช่น ในงานวิจัยของ Jong และ Parry ใช้ Anarobic packed bed reactor ซึ่งประกอบด้วย Sulfate-reducing bacteria เป็นตัวกำจัดสารหนู [24]

2.9 กระบวนการดูดซับ [3, 6, 7, 25-27]

กระบวนการดูดซับ เป็นวิธีการหนึ่งที่ยิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสีย ที่สามารถกำจัดสารปนเปื้อนที่มีขนาดเล็กจนถึงขั้นของโมเลกุลได้ โดยอาศัยความสามารถของสารในการดึงโมเลกุลของสารปนเปื้อน หรือสารคอลลอยด์ที่อยู่ในของเหลวหรือแก๊ส ให้มาเกาะจับบนพื้นผิวของสารดูดซับ เรียกปรากฏการณ์ที่สารปนเปื้อนเคลื่อนย้ายจากของเหลวหรือแก๊สมายังผิวของของแข็งว่า กระบวนการดูดซับ (Adsorption) เรียกตัวที่เป็นของแข็งหรือตัวที่ดูดซับว่า สารดูดซับ (Adsorbent) และเรียกตัวสารโมเลกุลที่มาเกาะติดที่ผิวสารดูดซับว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate)

กระบวนการดูดซับที่สำคัญมี 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) การดูดซับทั้ง 2 แบบ เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลในสถานะแก๊สหรือของเหลวเข้าไปใกล้และยึดติดกับผิวของของแข็ง โดยเป็นผลจากแรงดึงดูดที่ผิวของของแข็งหรือสารดูดซับที่สามารถเอาชนะพลังงานจลน์ของโมเลกุลของสารที่อยู่ในของเหลวหรือแก๊สได้

1. กระบวนการดูดซับทางกายภาพ คือ การที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับยึดติดกับผิวสารดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่อ่อน (Weak van derwaal's force) โดยเกิดจากความแตกต่างของพลังงานหรือแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (Electric attractive force) อย่างอ่อนๆ ในกระบวนการดูดซับนี้เป็นกระบวนการที่สามารถผันกลับได้ (Reversible process) ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงที่เกิดการดูดซับระหว่างสารดูดซับและสารถูกดูดซับ นอกจากนี้ยังพบว่า การดูดซับชนิดนี้ โมเลกุลของสารดูดซับที่เกาะอยู่บนผิวสารดูดซับในลักษณะที่ซ้อนทับกันหลายชั้น เรียกว่า Multilayer โดยจำนวนชั้นของโมเลกุลมักเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2. กระบวนการดูดซับทางเคมี ในกระบวนการนี้โมเลกุลของสารดูดซับจะยึดติดกับผิวของสารดูดซับด้วยพันธะเคมีที่แข็งแรง ซึ่งมีความแข็งแรงมากกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ ในกระบวนการนี้โมเลกุลของสารดูดซับที่เกาะอยู่บนผิวสารดูดซับจะอยู่ในลักษณะเกาะกันเพียงชั้นเดียว (Monolayer) [28] และไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับเองได้ (Irreversible process)

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.9.1 ประเภทของสารดูดซับ (Adsorbent) [27, 29]

ประเภทของสารดูดซับสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

1. สารอนินทรีย์ ได้แก่ ดินเหนียวชนิดต่างๆ แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide) แอคติเวเตดซิลิกา (Activated silica) เป็นต้น สารธรรมชาติเหล่านี้มักจะพบว่า มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม แต่สารดูดซับประเภทสารอนินทรีย์สามารถจับโมเลกุลหรือคอลลอยด์ได้เพียงไม่กี่ชนิด ทำให้การใช้สารดูดซับชนิดสารอนินทรีย์มีข้อจำกัดมาก

2. ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) สารดูดซับประเภทนี้จัดเป็นสารอนินทรีย์สังเคราะห์ แต่สามารถดูดซับดีกว่าสารอนินทรีย์ชนิดอื่นๆ จึงเป็นที่นิยมมาก เนื่องจากถ่านดังกล่าวจะผ่านการกระตุ้นเพื่อให้มีความพรุนและพื้นที่ภายในเพิ่มมากขึ้น โดยทั่วไปพบว่า ถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวประมาณ 450-1,500 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนตั้งแต่ 10-10,000 อังสตรอม โดย ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากชิ้นส่วนของพืชและสัตว์จะมีแร่ธาตุที่เป็นอันตรายในส่วนประกอบน้อยกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากถ่านหิน

3. สารอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) สังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆ สารเรซินเหล่านี้พบว่า มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 300-500 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งถือได้ว่ามีค่าต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์ แต่สารดูดซับชนิดนี้สามารถปรับสภาพและนำกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) ได้ง่ายกว่า โดยสามารถปรับสภาพได้ง่ายและสารที่ใช้ในการปรับสภาพมีราคาถูก เช่น เกลือแกง

2.9.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ [7, 26, 29]

1. ค่า pH

ค่า pH ของสารละลายเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อกระบวนการดูดซับ เนื่องจากค่า pH มีอิทธิพลต่อการแตกตัวของสารที่ถูกดูดซับให้อยู่ในรูปของไอออนที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังมีผลต่อประจุบนผิวของสารดูดซับ [30] กล่าวคือในกระบวนการดูดซับ สารดูดซับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับไอออนแต่ละชนิดของสารที่ถูกดูดซับแตกต่างกัน จึงทำให้ค่า pH มีผลต่อประสิทธิภาพ ของการดูดซับ นอกจากนี้ค่า pH ของสารละลายยังมีผลต่อลักษณะของผิวของสารดูดซับ ที่ค่า pH ที่ทำให้ผิวของสารดูดซับมีลักษณะเป็นกลางหรือ มีประจุเป็นศูนย์ เรียกว่า Zero point of charge (pH_{ZPC}) โดยที่ถ้าค่า pH ของสารละลายมีค่ามากกว่าค่าดังกล่าว บริเวณผิวของสารดูดซับจะมีลักษณะเป็นประจุลบ (Negative or anion charge) และทำการดูดซับสารที่มีลักษณะเป็นประจุบวกได้ดี ในทางตรงข้าม ถ้าค่า pH มีค่าน้อยกว่าค่าดังกล่าว บริเวณผิวของสารดูดซับจะมีลักษณะเป็นประจุบวก (Positive charge) และสามารถทำการดูดซับสารที่มีลักษณะเป็นประจุลบได้ดี [31-33]

2. พื้นที่ผิวของสารดูดซับ (Surface area)

พื้นที่ผิวมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสามารถในการดูดซับ (Adsorption capacity) เมื่อพื้นที่ผิวของสารดูดซับมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นแต่ก็พบว่า มีบางกรณีในพื้นที่ผิวดูดซับมีปริมาณมาก แต่ความสามารถในการดูดซับมีค่าน้อย เนื่องจากมีปัจจัยอื่นเข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ลักษณะรูพรุนของสารดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่าสารที่ถูกดูดซับ ทำให้ไม่สามารถดูดซับสารชนิดนั้นได้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เวลาในการสัมผัส (Contact time)

ระยะเวลาในการสัมผัส เป็นพารามิเตอร์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ โดยระยะเวลาในการสัมผัสที่เหมาะสมจะทำให้การดูดซับมีประสิทธิภาพที่สุด ทั้งนี้ระยะเวลาดังกล่าวขึ้นอยู่กับชนิดของสารดูดซับและสารถูกดูดซับด้วย

4. อัตราเร็วในการปั่นกววน (Mixing speed)

อัตราเร็วในการปั่นกววนมีผลต่ออัตราเร็วของการดูดซับ เนื่องจากอัตราเร็วในการดูดซับขึ้นอยู่กับการขนส่งมวลสารภายในระบบ ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือ การแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม (Film diffusion) และการแพร่เข้าสู่รูพรุน (Pore diffusion) หากน้ำมีอัตราเร็วในการปั่นกววนต่ำ ฟิล์มน้ำที่ล้อมรอบสารดูดซับจะมีความหนามาก เป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปยังสารดูดซับ ทำให้การขนส่งของมวลสารเกิดขึ้นช้า จึงทำให้การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นตัวกำหนดอัตราการดูดซับ แต่หากในระบบมีอัตราเร็วในการปั่นกววนสูง จะทำให้ชั้นฟิล์มที่อยู่รอบสารดูดซับบางลง จึงทำให้โมเลกุลสามารถผ่านเข้าไปยังสารดูดซับได้เร็ว ดังนั้นการแพร่เข้าสู่รูพรุนจะเป็นตัวกำหนดอัตราการดูดซับ

5. อุณหภูมิ (Temperature)

อุณหภูมิมีผลต่ออัตราการดูดซับ และขีดความสามารถในการดูดซับ กล่าวคืออุณหภูมิ จะแปรผันตรงกับอัตราเร็วในการดูดซับ แต่จะแปรผกผันกับขีดความสามารถในการดูดซับสาร ของสารดูดซับ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น อัตราเร็วในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น แต่ขีดความสามารถในการดูดซับจะลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction)

2.10 การหาประสิทธิภาพของการดูดซับสารหนู

การหาประสิทธิภาพการดูดซับสารหนู และความสามารถในการดูดซับสารหนู (q_t) ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมสามารถทำได้ ดังสมการที่ (2-19) และ (2-20) ตามลำดับ

$$\% \text{ eff} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2-19)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2-20)$$

เมื่อ % eff คือ ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู (mg/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารหนูที่สภาวะสมดุล (mg/L)

q_t คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่เวลาใดๆ (mg/g)

V คือ ปริมาตรของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ (cm^3)

W คือ น้ำหนักของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม (g)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.11 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนู

การศึกษาอัตราเร็วของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมในงานวิจัยนี้ ใช้แบบจำลอง Pseudo-first order แบบจำลอง Pseudo-second order และแบบจำลอง “Extended geometric method” หาค่าคงที่อัตราการดูดซับ

2.11.1 Pseudo-first order rate equation [34-37]

ในปี ค.ศ. 1898 Lagergren ได้ทำการเสนอ Pseudo-first order rate equation เพื่อใช้ในการอธิบายอัตราการดูดซับของกระบวนการดูดซับระหว่างของแข็งและของเหลว (Liquid-solid phase adsorption) แสดงได้ดังสมการ

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a (q_e - q_t) \quad (2-21)$$

โดยที่ q_t คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่เวลาใดๆ (mg/g)

q_e คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่สภาวะสมดุล (mg/g)

k_a คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับลำดับที่หนึ่ง (ต่อนาที)

t คือ เวลา (นาที)

อินทิเกรตสมการ ที่สภาวะ $q_t = 0$ และ $t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ $t = t$ และจัดรูปเป็นสมการเส้นตรงดังสมการ

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_a t \quad (2-22)$$

เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ได้กราฟเส้นตรง ค่าความชันของกราฟเส้นตรง คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับลำดับที่หนึ่ง (k_a)

จากแบบจำลองของ Pseudo-first order rate equation มีความแตกต่างจาก First order rate equation 2 ประการ คือ

1. ค่าพารามิเตอร์ $k_a (q_e - q_t)$ ไม่ได้แทนจำนวนพื้นที่บริเวณผิวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชัน (Number of available sites) เนื่องจากในการทดลองจริงไม่สามารถทำการวัดจำนวนพื้นที่บริเวณผิวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันได้ แต่สามารถวัดค่าความเข้มข้นที่ลดลงของสารถูกดูดซับได้จึงได้ใช้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวแทนจำนวนพื้นที่บริเวณผิวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชัน

2. เมื่อทำการเขียนสมการ (2-21) ในรูปของลอการิทึม จะได้สมการรูปแบบ

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_a}{2.303} t \quad (2-23)$$

จากสมการดังกล่าว ค่าพารามิเตอร์ของ $\log(q_e)$ เป็นค่าประมาณ ซึ่งบางครั้งพบว่า มีค่าไม่เท่ากับค่าจุดตัดของกราฟที่เขียนระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับ t ในขณะที่ First-order rate equation ค่าของ $\log(q_e)$ ควรมีค่าเท่ากับค่าจุดตัดของกราฟดังกล่าว [35]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.11.2 Pseudo-second order rate equation [34, 37-40]

แบบจำลอง Pseudo-second order rate equation นำเสนอสมการโดย Ho [38, 40] เพื่อใช้ในการอธิบายอัตราการดูดซับของกระบวนการดูดซับของเหลว โดยรูปแบบสมการ Pseudo-second order แสดงได้ดังนี้

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a (q_e - q_t)^2 \tag{2-24}$$

สามารถเขียนใหม่ได้ดังสมการ

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_a dt \tag{2-25}$$

อินทิเกรตสมการ ที่สภาวะ $q_t = 0$ และ $t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ $t = t$ จะได้ว่า

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_a t \tag{2-26}$$

จัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรง

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_a q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2-27}$$

โดย q_t คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่เวลาใดๆ (mg/g)

q_e คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่สภาวะสมดุล (mg/g)

k_a คือ ค่าคงที่อัตราการดูดซับลำดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

t คือ เวลา (นาที)

เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง t/q_t กับ t ได้กราฟเส้นตรง มีค่าความชันเป็น $1/q_e$ และจุดตัดแกนตั้งของกราฟสามารถนำมาหาค่าคงที่อัตราการดูดซับลำดับที่สอง (k_a)

แบบจำลองทั้ง 2 แบบ ใช้ในการหาอัตราการดูดซับ ซึ่งความถูกต้องของผลการทดลองสามารถตรวจสอบได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) หากสมการแบบจำลองชนิดใด มีค่าเข้าใกล้ 1 มากกว่า แสดงว่าข้อมูลของผลการทดลองมีความสอดคล้องกับสมการแบบจำลองนั้นมาก ดังนั้น อัตราการดูดซับของกระบวนการดูดซับจะเป็นไปตามรูปแบบจำลองชนิดนั้นมากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าแบบจำลองทั้ง 2 แบบ ตั้งอยู่บนสมมติฐานว่ากระบวนการดูดซับและการคายซับเป็นปฏิกิริยาเคมีเทียม (Pseudo-chemical reaction) และอัตราการดูดซับขึ้นอยู่กับตำแหน่งในการดูดซับของสารดูดซับที่ยังไม่เกิดการดูดซับ [25]

2.11.3 “Extended geometric method” [41]

Azizian และคณะ [41] ศึกษาหาวิธีอย่างง่ายในการหาค่าคงที่อัตราการดูดซับ และค่าคงที่อัตราการคายซับ ด้วยวิธี “Extended geometric method” โดยการประมาณค่าของเทอม อินทิเกรตในช่วงที่มีอัตราการดูดซับ ร่วมกับการใช้รูปแบบจลนพลศาสตร์เป็นแบบแลงเมียร์-ฟรุนดลิช ที่เป็นแบบพิจารณาระบบแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งรูปแบบจลนพลศาสตร์ของแลงเมียร์-ฟรุนดลิช มีรูปแบบของสมการดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KC_e^{1/n}}{1+KC_e^{1/n}} \quad (2-28)$$

เมื่อ ค่า $K = K^{1/n}$ คือ ค่าคงที่ที่สภาวะสมดุล โดยสามารถคำนวณได้จากสมการหาค่าไอโซเทอร์ม

ค่า q_m คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่มากที่สุด มีหน่วยเป็นกรัมต่อกรัม (g/g)

ค่า q_e คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่สภาวะสมดุล มีหน่วยเป็นกรัมต่อกรัม (g/g)

ค่า C_e คือ ค่าความเข้มข้นของสารหนูที่สภาวะสมดุล มีหน่วยเป็นโมลาร์ (M)

ค่า $1/n$ คือ ค่าที่แสดงถึงการดูดซับที่สัมพันธ์กับพื้นผิวของสารดูดซับ

โดยในการหาค่าคงที่อัตราการดูดซับและค่าคงที่อัตราการคายซับสามารถหาได้จากข้อมูลของการทดลองการดูดซับเมทิลอเรนจ์ ด้วย ถ่านกัมมันต์แบบเกร็ด (Granular activated carbon) การทดลองประกอบด้วย 2 ตอน ในตอนที่ 1 เป็นการทดลองเพื่อหาค่าที่สมดุล และตอนที่ 2 เป็นการทดลองเพื่อหาค่าจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับจะพิจารณาว่าค่าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ (C) เปลี่ยนตามเวลา (t) และพิจารณารูปแบบจลนพลศาสตร์ตามสมการแบบแลงเมียร์-ฟรุนดลิช

$$r_a = k_a C(1-\theta)^n \quad (2-29)$$

$$r_d = k_d \theta^n \quad (2-30)$$

เมื่อ θ คือ Fraction of covered surface ซึ่งมีค่าเท่ากับ ($0 \leq \theta \leq 1$) และ C คือ ความเข้มข้นของสารที่เวลาใดๆ จากสมการทั้งสองสามารถเขียนให้อยู่ในรูปอัตราปฏิกิริยารวมได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d \quad (2-31)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1-\theta)^n - k_d \theta^n \quad (2-32)$$

ในกระบวนการดูดซับสารหนูจากน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่าที่ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ ปริมาณสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์จะมีปริมาณลดลง ดังนั้นจึงเขียนสมการได้ดังนี้

$$C = C_0 - \beta\theta \quad (2-33)$$

เมื่อค่า C_0 คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น ของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ และ C คือ ค่าความเข้มข้นของสารหนูที่เวลาใดๆ และค่า β สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของ ปริมาณสารดูดซับ (W_c) ความสามารถในการดูดซับสารหนูที่มากที่สุด (Maximum capacity, q_m) น้ำหนักของโมเลกุลของสารดูดซับ (M_{As}) และ ปริมาตรของสารละลาย (V) ดังสมการ (2-34)

$$\beta = \frac{W_c q_m}{M_{As} V} \quad (2-34)$$

เมื่อทำการแทนค่าสมการ (2-33) ลงในสมการที่ (2-32) จะได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta\theta)(1-\theta)^n - k_d \theta^n \quad (2-35)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (2-35) สามารถจัดรูปใหม่ได้ดังสมการที่ (2-36)

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1-\theta)^n - k_d \theta^n - k_a \beta \theta (1-\theta)^n \quad (2-36)$$

จากสมการที่ (2-36) สามารถพิสูจน์สมการหาค่าคงที่อัตราการดูดซับออกมาได้ดังสมการที่ (2-37)
ส่วนค่าคงที่อัตราการคายซับสามารถหาได้จากสมการที่ (2-38)

$$k_a = \frac{k_0}{C_0 \left(1 - \frac{t_L}{2t_e}\right) - \beta k_0 t_L \left(\frac{1}{2} - \frac{n}{3} k_0 t_L + \frac{n(n-1)}{8} k_0^2 t_L^2\right)} \quad (2-37)$$

$$k_d = \frac{k_a}{K} \quad (2-38)$$

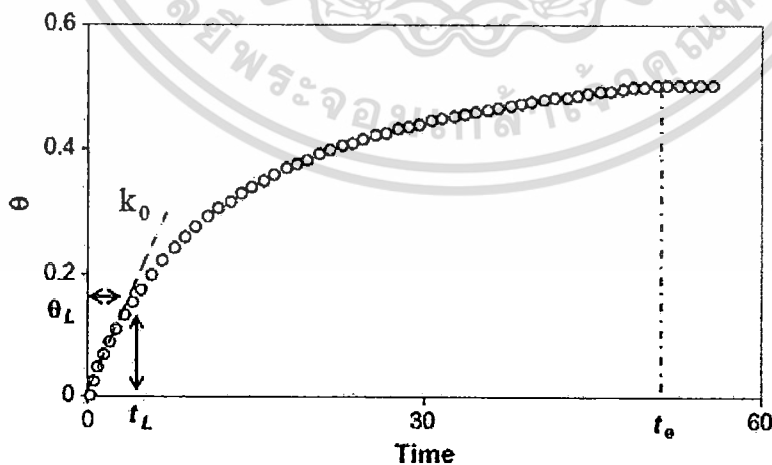
จากการทดลองการดูดซับเมทิลลอเรนจ์ ด้วยถ่านกัมมันต์แบบเกร็ด เมื่อแทนข้อมูลที่ได้จากการทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตราการดูดซับ และคายซับตามสมการที่พิสูจน์ได้ แล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่าคงที่อัตราการดูดซับ และการคายซับที่คำนวณโดยตรง พบว่าค่าที่ได้จากสมการนี้สามารถยอมรับได้

จากสมการดังกล่าว สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับแบบจำลองของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ ซึ่งมีรูปแบบสมการดังสมการที่ (2-39) โดยในแบบจำลองแบบแลงเมียร์ไอโซเทอร์มค่า n มีค่าเท่ากับ 1 ดังนั้นสามารถหาค่าคงที่อัตราการดูดซับได้จากสมการที่ (2-40) ตามลำดับ

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (2-39)$$

$$k_a = \frac{k_0}{C_0 \left(1 - \frac{t_L}{2t_e}\right) - \beta k_0 t_L \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} k_0 t_L\right)} \quad (2-40)$$

โดยที่ค่า k_0 คำนวณได้จากค่าความชันของกราฟในช่วงแรกที่มีความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t เป็นเส้นตรง นอกจากนี้ค่าของ t_L , t_e สามารถหาได้จากกราฟ ดังรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แสดงตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t เพื่อใช้ในการพิจารณาหาค่า k_0 [41]

2.12 กลไกการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม [34, 37, 42-45]

อัตราการดูดซับเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับ โดยอัตราการดูดซับที่รวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่ภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีความต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล โดยที่ขั้นตอนที่ดำเนินไปช้าที่สุด จะเป็นขั้นตอนจำกัดอัตรา การดูดซับ ขั้นตอนในกระบวนการดูดซับของสารละลายมี 3 ขั้นตอน คือ

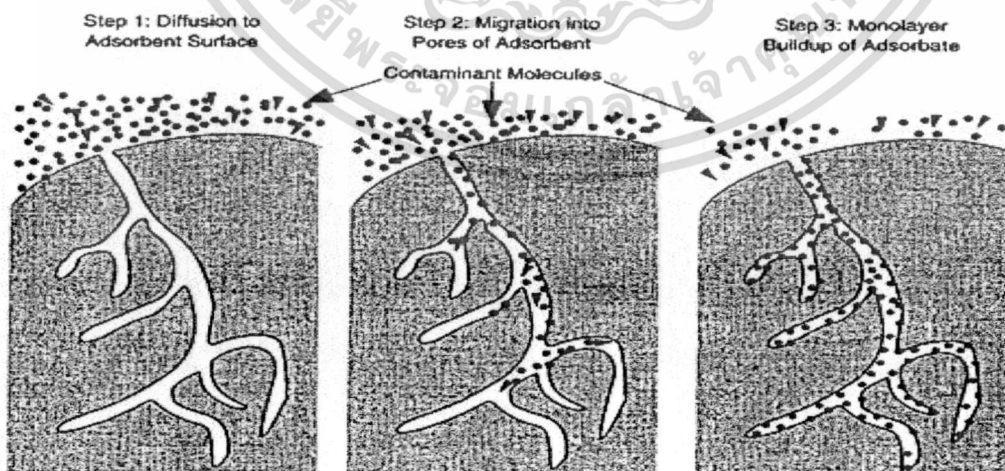
1. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport or Film diffusion) เป็นขั้นตอนการขนส่งไอออนของสารหนูจากสารละลาย (Bulk solution) ผ่านชั้นฟิล์มของเหลว (Liquid film) ที่ล้อมรอบบริเวณผิวด้านนอกของสารดูดซับ

2. การขนส่งภายในอนุภาค (Intraparticle transport or Intra-particle diffusion) เป็นกระบวนการแพร่ไอออนของสารหนูผ่านเข้าสู่รูพรุนของสารดูดซับ

3. กระบวนการดูดซับภายในรูพรุน (Sorption) เป็นกระบวนการที่สารหนูจะถูกดูดซับบริเวณภายในพื้นผิวของสารดูดซับ (Interior surface pore) และเกิดการดูดซับภายในรูพรุนของสารดูดซับ (Capillary area) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical reaction)

จากทั้ง 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2-2 ขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด จะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ ซึ่งในขั้นตอนของกระบวนการดูดซับภายในรูพรุนพบว่าเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่สุด [37] ดังนั้นในกระบวนการดูดซับ ขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ มีความเป็นไปได้ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการขนส่งผ่านชั้นฟิล์ม และการขนส่งภายในอนุภาค [42]

การขนส่งผ่านชั้นฟิล์มจะเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับในกรณีที่ระบบของการดูดซับมีการปั่นป่วนน้อย (Poor mixing) และความเข้มข้นของสารหนูต่ำ (Low concentration) ในทางตรงกันข้าม ถ้าระบบมีความปั่นป่วนมาก และความเข้มข้นของสารหนูสูง ขั้นตอนของการขนส่งภายในอนุภาคจะเป็นขั้นตอนของการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2-2 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับด้วยสารที่มีรูพรุน [43]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการ Intraparticle diffusion เป็นแบบจำลองของ Weber and Morris ซึ่งมีการนำเสนอ ในปี ค.ศ. 1962 [45] สมการดังกล่าวใช้ในการศึกษากลไกการดูดซับสารหนู (Diffusion mechanism) ในน้ำเสียสังเคราะห์ ดังสมการ

$$q_t = k_t t^{1/2} \quad (2-41)$$

โดย q_t คือ ความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อปริมาณสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่เวลาใดๆ (mg/g)

k_t คือ ค่าคงที่ของอัตราการแพร่ของสารหนูเข้าไปในรูพรุนของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ($\text{mg/g-t}^{0.5}$)

t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (min)

จากแบบจำลองของ Weber and Morris สามารถแบ่งผลการทดลองเป็น 3 แบบ [45] คือ

1. เมื่อนำข้อมูลการทดลองมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ แล้วได้เส้นตรงผ่านจุดกำเนิด แสดงว่าการแพร่ของสารหนูภายในรูพรุน (Intraparticle diffusion) เป็นขั้นตอนควบคุมการดูดซับ [44, 46]
2. เมื่อนำข้อมูลการทดลองมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ แล้วได้ค่าความชันของกราฟหลายค่าแสดงถึงกระบวนการดูดซับหลายขั้นตอน (Multi-linearity) ซึ่งกราฟอาจมี ค่าความชัน 2-3 ขั้นตอน ซึ่งในรูปแบบนี้ จะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ ในช่วงแรกอัตราการแพร่ถูกควบคุมด้วยกระบวนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม หรือเกิดการดูดซับที่บริเวณผิวของสารดูดซับ (External surface adsorption) ในช่วงที่ 2 เป็นช่วงที่อัตราการแพร่ถูกควบคุมด้วยกระบวนการแพร่ภายใน รูพรุน และในช่วงที่ 3 แสดงสถานะเข้าสู่สมดุล (Final Equilibrium step) [46, 47]
3. นำข้อมูลการทดลองมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ แล้วได้เส้นตรงแต่ไม่ผ่านจุดกำเนิด ซึ่งบริเวณจุดตัดแกนตั้งมีค่าเป็นบวก แสดงว่าเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลาสั้นๆ

2.13 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ [4, 15, 29, 48, 49]

ไอโซเทอร์มของการดูดซับเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารดูดซับ กับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลายที่สถานะสมดุล ที่อุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอร์มของการดูดซับนี้สามารถใช้อธิบายลักษณะของการดูดซับได้ ดังนี้

2.13.1 การดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) มีสมมติฐานว่า เกิดจากกระบวนการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) แต่ละพื้นผิวของสารดูดซับมีลักษณะ แบบเดียวกันและมีพลังงานการดูดซับแต่ละบริเวณมีค่าเท่ากัน สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ แสดงได้ดังสมการที่ (2-42)

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-42)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ q_c คือ ปริมาณของสารหนุ่ที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่สภาวะสมดุล (mg/g)

q_m คือ ปริมาณของสารหนุ่ที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม เมื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์ (mg/g)

C_c คือ ความเข้มข้นของสารหนุ่ที่สภาวะสมดุล (mg/L)

K_L คือ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (L/mg)

จากสมการ (2-42) สามารถจัดให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ดังสมการที่ (2-43)

$$\frac{1}{q_c} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_c} \quad (2-43)$$

เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{q_c}$ กับ $\frac{1}{C_c}$ สามารถหาค่าคงที่ K_L และ q_m ได้จากความชันและจุดตัดของกราฟตามลำดับ

นอกจากนี้จากแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ สามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อทำนายการดูดซับว่าดูดซับได้ดีหรือไม่ โดยพิจารณาจากค่าคงที่การแยกตัว (R_L) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2-44) โดยค่า R_L สามารถทำนายผลได้ดังตารางที่ 2-5

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_c} \quad (2-44)$$

ตารางที่ 2-5 แสดงผลการทำนายลักษณะของการดูดซับกับค่า R_L [25, 50]

R_L	ลักษณะของการดูดซับ
$R_L > 1$	การดูดซับไม่ดี
$R_L = 1$	การดูดซับคงที่
$0 < R_L < 1$	การดูดซับดี
$R_L = 0$	ปฏิกิริยาย้อนกลับได้

2.13.2 การดูดซับแบบฟรุนดลิช (Freundlich adsorption isotherm) มีสมมติฐานว่า พื้นผิวของสารดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกัน พื้นที่ผิวและพลังงานการดูดซับกระจายตัวแบบเลขชี้กำลัง ดังสมการ (2-45)

$$q = K_F C_c^{\frac{1}{n}} \quad (2-45)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่สมดุลของฟรุนดลิช แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (ลิตรต่อกรัม) n

คือ ค่าคงที่ของฟรุนดลิชที่อธิบายถึงความเข้มข้นของการดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงดังสมการ (2-46)

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (2-46)$$

เมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ $\log K_F$ ค่า $1/n$ แสดงถึง การดูดซับที่สัมพันธ์กับพื้นผิวของสารดูดซับ กล่าวคือ ถ้าค่า $1/n$ มีค่าเท่ากับ 1 แสดงถึง ไอโซเทอร์มของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ถ้าค่า $1/n$ มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่า บริเวณพื้นผิวของการดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ ในขณะที่ค่า $1/n$ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่า ปริมาณพื้นผิวในการดูดซับบนสารดูดซับมีปริมาณจำกัด [48]

2.14 สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

หอยนางรมเป็นหอยเศรษฐกิจของจังหวัดเพชรบุรี ซึ่งในแต่ละปีให้ผลผลิตเป็นจำนวนมากดังนั้น จึงมีเปลือกหอยที่เหลือจากการบริโภคหอยเป็นจำนวนมากเช่นกัน จากการศึกษาพบว่า เปลือกหอยนางรมมีส่วนประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนต ร้อยละ 95 [4] ดังตารางที่ 2-6 และยังพบว่าเปลือกหอยในธรรมชาติมีคุณสมบัติในการช่วยกรองน้ำในแหล่งน้ำได้

ตารางที่ 2-6 องค์ประกอบของเปลือกหอยนางรมบดที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD [4]

CaCO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SrO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	Total (%)
95.99	0.70	0.65	0.42	0.33	0.20	0.98	0.73	100

เมื่อนำเปลือกหอยนางรมมาเผาที่อุณหภูมิ 700 °C สารแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือก หอยนางรมจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ [51] ซึ่งในงานวิจัยพบว่า สารสังเคราะห์จากเปลือก หอยนางรมมีคุณสมบัติเป็นสารดูดซับในการดูดซับโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว (Pb) แคดเมียม (Cd) สังกะสี (Zn) เหล็ก (Fe) และโครเมียม (Cr) ออกจากน้ำเสียได้ [4, 6, 7]

2.15 กระบวนการวิเคราะห์สารหนูด้วยกระบวนการไทเทรต [52]

การไทเทรต (Titration) เป็นวิธีการทางปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) ซึ่งใช้ในการหาความเข้มข้นของสารละลายที่รู้ปริมาตร จากสารละลายมาตรฐานที่ทราบปริมาตรและความเข้มข้น โดยการนำค่าปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามาคำนวณหา ความเข้มข้นของสารละลายดังกล่าวด้วยกระบวนการไทเทรต จุดที่สารทำปฏิกิริยากันพอดี เรียกว่า จุดสมมูลหรือจุดสะเทิน (Equivalence point) และจุดที่อินดิเคเตอร์ (Indicator) เปลี่ยนสี เรียกว่า จุดยุติ (End Point) เป็นจุดยุติไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การไทเทรต นอกจากนี้อาจเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม จะทำให้ จุดยุติตรงกับจุดสมมูล หรือใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากขึ้น ทำให้ผลการทดลองมีความแม่นยำมากขึ้น

2.15.1 ประเภทของการไทเทรต [52]

การไทเทรตสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. การไทเทรตกรด-เบส (Acid-base titration) โดยมีสารที่ทำปฏิกิริยากันในการไทเทรตเป็นกรดกับเบส โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้จะเป็นอินดิเคเตอร์วัดค่า pH ทั่วไป

2. การไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน (Complexometric Titration) โดยระหว่างปฏิกิริยาจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex Compound, Coordination Compound) ขึ้น สารที่ใช้ในการไทเทรตมักจะเป็น EDTA และอินดิเคเตอร์ที่ใช้ เช่น Eriochrome Black T เป็นต้น

3. การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox titration) ใช้สำหรับการวิเคราะห์สารอนินทรีย์ ที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่าและหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่สามารถถูกออกซิไดซ์ หรือถูกรีดิวซ์ได้ ปฏิกิริยารีดอกซ์ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาย่อย คือ

3.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) คือ ปฏิกิริยาที่สารสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับสารอีกตัว หรือหมายถึงปฏิกิริยาที่สารมีการเพิ่มเลขออกซิเดชัน โดยเรียกสารที่สูญเสียอิเล็กตรอนหรือสารที่ให้อิเล็กตรอนกับสารอื่นว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent)

3.2 ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) คือ ปฏิกิริยาที่สารได้รับอิเล็กตรอนจากสารอื่น หรือหมายถึงปฏิกิริยาที่สารมีเลขออกซิเดชันลดลง เรียกสารดังกล่าวว่า ตัวรับอิเล็กตรอน หรือตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent)

2.15.2 การหาจุดยุติในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์

การหาจุดยุติในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ มีวิธีการหาจุดยุติได้ 2 วิธี คือ การใช้เครื่องมือในการตรวจวัดค่าศักย์ไฟฟ้า และการใช้อินดิเคเตอร์ ซึ่งเป็นสารที่ใช้แสดงถึงจุดยุติในปฏิกิริยาไทเทรต โดยมากจะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาตร (Volumetric analysis) โดยในงานวิจัยนี้จะใช้การตรวจหาจุดยุติของปฏิกิริยาเนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวกและไม่ยุ่งยากต่อการวิเคราะห์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้สำหรับการหาจุดยุติในการไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ มี 4 ประเภท คือ

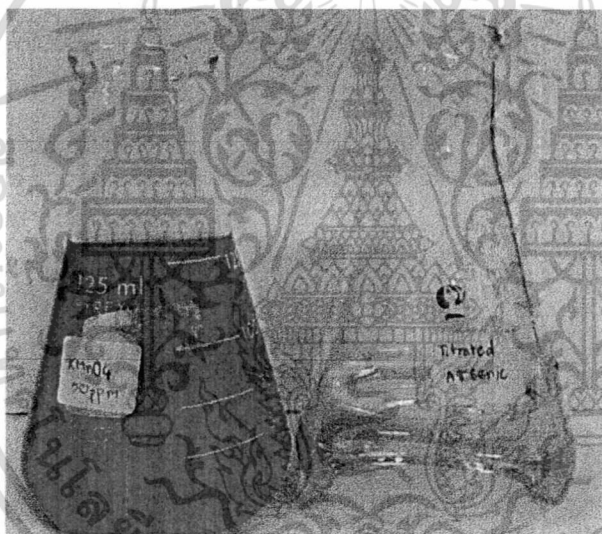
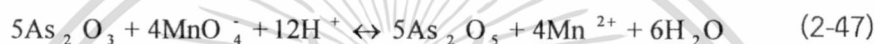
1. อินดิเคเตอร์ภายนอก (External indicator) อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ใช้เมื่อการไทเทรตเข้าใกล้จุดสมมูล จึงจะเติมอินดิเคเตอร์ภายนอกลงในสารละลายจนกว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของสีซึ่งเป็นจุดยุติ ซึ่งอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ไม่นิยมใช้เพราะสามารถเกิดข้อผิดพลาดได้ เช่น $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ใช้เป็น อินดิเคเตอร์ที่ใช้สำหรับทดสอบ Fe^{2+} โดยการนำสารละลายในการไทเทรตมาหยดด้วย $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ หากสารดังกล่าวมี Fe^{2+} จะเกิดสีน้ำเงินของเฟอร์รัสเฟอร์โรไซยาไนด์

2. อินดิเคเตอร์จำเพาะ (Specific indicator) เป็นอินดิเคเตอร์ที่ทำปฏิกิริยากับสารตัวใด ตัวหนึ่งในสารละลายแล้ว เกิดเป็นสารมีสีที่สามารถเห็นได้ชัดเจน เช่น น้ำแป้ง (Starch) จะมีแอมิโลส (Amylose) ที่เป็นเอกซาร์เป็นเอกซาร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบของแป้ง สามารถทำปฏิกิริยากับไตรไอโอดไอดีไอออน (Triiodide ion, I_3^-) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำเงิน ดังนั้นน้ำแป้งจึงนิยมใช้เป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อสารละลายนั้นมีไอโอดีนเกี่ยวข้อง

3. รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicator) เป็นสารประกอบอินทรีย์จำพวกสีย้อมที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และให้สีในรูปของตัวออกซิไดซ์แตกต่างจากสีในรูปของตัวรีดิวซ์ ซึ่งการเปลี่ยนสีของรีดอกซ์อินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับค่าศักย์ของสารละลายที่ถูกไทเทรต

4. ตัวไทเทรนต์เป็นอินดิเคเตอร์ในตัวเอง (Self-indicator) สารไทเทรนต์ที่มีสีเข้มบางตัว สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในตัวเองได้ เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate, $KMnO_4$) ซึ่งมีสีม่วงเข้ม เมื่อนำมาไทเทรตกับสารละลายอาร์ซีนีต จะได้สีชมพูเข้มดังรูป 2-3 ซึ่งสามารถคำนวณหาปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างได้ดังสมการที่ (2-47)



รูปที่ 2-3 เปรียบเทียบสีของสารโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (ขวดซ้ายมือ) กับสารหนูเมื่อไทเทรตถึงจุดยุติ (ขวดขวามือ)

2.16 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วิจิตรา วงศ์พร้อมรัตน์ และ ชัชพล สุวรรณประภา [4] ศึกษาประสิทธิภาพ และชนิดของไอโซเทอร์มการดูดซับไอออนโลหะหนัก 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม เหล็ก และทองแดง ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายแต่ละชนิด ได้แก่ 5 10 15 และ 20 mg/l และทำการดูดซับไอออนของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิด ด้วยการทดลองการดูดซับแบบกะ พบว่าไอโซเทอร์มของการดูดซับตะกั่วมีแนวโน้มของความสัมพันธ์สอดคล้องกับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ และมีประสิทธิภาพการดูดซับ 72.06 % ส่วนประสิทธิภาพการดูดซับของแคดเมียม เหล็ก และทองแดง พบว่ามีค่าเท่ากับ 99.23 % 98.03 % และ 97.01% ตามลำดับ ซึ่งจากค่าดังกล่าวจะพบว่ามีค่าใกล้เคียงกับ 100 % จึงอาจเป็นไปได้ว่า สารดูดซับที่การคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยนางรมมีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดังกล่าวได้ดีมาก หรือการทดลองในสภาวะดังกล่าวไม่เหมาะสม

อานนท์ ทรงศิริกุล [2] ศึกษาผลกระทบจากน้ำท่วมต่อการตกค้างของสารหนูในบ่อน้ำผิวดิน ที่อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ซึ่งเป็นพื้นที่ทำเหมืองแร่ดีบุกที่เกิดปัญหาประชาชนป่วยเนื่องจากพิษของสารหนูสะสมในร่างกายมากกว่าปกติ โดยมีสาเหตุมาจากการบริโภคน้ำในบ่อน้ำ ผิวดินที่มีการปนเปื้อนสารหนู พบว่าในบริเวณใกล้เคียงบริเวณดังกล่าวมีกองซีแร่อร์ซีโนไฟไรต์ ที่เป็นองค์ประกอบของสารหนู ประกอบกับช่วงปลายปี พ.ศ. 2531 เกิดน้ำท่วมบริเวณดังกล่าว ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาณตกค้างสารหนูในบ่อน้ำผิวดินเพิ่มมากขึ้น โดยเกิดจากน้ำฝนที่มีฤทธิ์เป็นกรดตามธรรมชาติ ที่ซึ่งอยู่ในบ่อน้ำผิวดิน หลังเกิดอุทกภัยน้ำฝนดังกล่าวได้ทำการละลายสารหนูในกอง ซีแร่อร์ซีโนไฟไรต์ ที่บริเวณข้างเคียงของบ่อน้ำผิวดินดังกล่าว ทำให้สารหนูในบ่อน้ำผิวดินเพิ่มมากขึ้น

ชัยวัฒน์ อางแก้ว และคณะ [15] ศึกษาความสามารถในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากชานอ้อย ผ่านการเผาแบบไร้ออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังทำการทดสอบค่าไอโอดีนนัมเบอร์ ศึกษาลักษณะทางกายภาพ และการทดสอบไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิช พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากชานอ้อยแบบเกร็ดสามารถดูดซับสารหนู +3 ได้ดีกว่าสารหนู +5

วิมลธนา อุทะอ่อน [18] ศึกษาการใช้ถ่านกัมมันต์แบบเกร็ดที่เตรียมจากชานอ้อย เผาแบบไร้ออกซิเจนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ การดูดซับสารหนูของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารหนู และค่า pH นอกจากนี้ยังทำการทดสอบค่าไอโอดีนนัมเบอร์ ศึกษาลักษณะทางกายภาพ และวิเคราะห์หาสมการไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิช พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์มีค่ามากกว่า 50% ที่ความเข้มข้นมากกว่า 3.01 mg/L และประสิทธิภาพการดูดซับสารหนู +3 จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ สารหนูเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ในการวิเคราะห์ด้วยสมการไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิช พบว่า ที่สภาวะความเป็นด่างมากขึ้น ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูด้วยถ่านกัมมันต์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งค่า pH ที่เหมาะสม คือค่า pH 9 ที่ความเข้มข้นมากกว่า 3.01 mg/L

ชัชพันธ์ สุธาฤทธิรัฐ และคณะ [6] ศึกษาหาค่าคงที่อัตราการดูดซับ และการคายซับของโลหะแคดเมียมด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยการเผาเปลือกหอยนางรมที่อุณหภูมิ 700 °C เพื่อเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกหอยนางรมเป็นแคลเซียมออกไซด์ และนำสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ไปทำการทดลองการดูดซับแคดเมียมที่ความเข้มข้น 170 ถึง 200 mg/L จากนั้นทำการตรวจสอบหาปริมาณแคดเมียมในน้ำตัวอย่างด้วยวิธีไดโครโซน และวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าไอโซเทอร์มของการดูดซับแคดเมียมมีแนวโน้มสอดคล้องกับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ และความสามารถดูดซับสูงสุด (q_m) มีค่าเฉลี่ย 1.208 g/g สารดูดซับ และเมื่อคำนวณค่าคงที่อัตราการดูดซับด้วยวิธี “Extended geometric method” พบว่าค่าคงที่อัตราการดูดซับมีค่าเฉลี่ย 131.44 1/M-min และค่าคงที่อัตราการคายซับมีค่าเฉลี่ย 828.06 1/M-min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พริดา ภัคตีพิน [13] ศึกษาการหารูปลักษณะของสารหนูในน้ำตัวอย่างธรรมชาติ โดยวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูในรูปของ As (III) และ As (V) ด้วยวิธีไอออนโครมาโทกราฟี ตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 192 nm ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ เป็นตัวชะ และใช้สารตัวอย่างที่มีปริมาตร 100 ไมโครลิตร พบว่าอัตราส่วนสารหนูในรูป As (III) ต่อ As (V) มีค่าเท่ากับ 1:20 แต่สารหนูในรูปของ As (III) มีความเป็นพิษมากกว่าสารหนูในรูป As (V) อยู่ในช่วง 25-60 เท่า และเป็นพิษมากกว่าสารหนูในรูปอินทรีย์ 100 เท่า

ละออง วุฒิพันธุ์ [17] ศึกษาประสิทธิภาพของดินลูกรัง หินปูนฝุ่น ปูนขาว และเถ้าลอย ในการดูดซับสารหนูที่ปนเปื้อนในดิน ที่อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช โดยการใช้การทดลองแบบกะ เพื่อหาประสิทธิภาพในการดูดซับสารหนูของวัสดุทั้ง 4 ชนิด หาเวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุล และ ไอโซเทอร์มของการดูดซับ โดยใช้อัตราส่วนผสมระหว่างวัสดุคลุมดิน และดินเหนียวแรที่ 10% w/w พบว่าประสิทธิภาพของวัสดุคลุมดินในการดูดซับของ เถ้าลอย ดินลูกรัง ปูนขาว และหินปูนฝุ่น เท่ากับ 84% 60% 38% และ 1% ตามลำดับ นอกจากนี้จากการศึกษาเวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุลของดินลูกรังพบว่าที่ pH 4 จะเข้าสู่สภาวะสมดุลในเวลา 4 ชั่วโมง ที่ pH 7 และ 12 ระบบจะเข้าสู่สภาวะสมดุลในเวลา 6 ชั่วโมง และมีสมมูลของการดูดซับที่สูงสุดที่ pH 7 และ 4 มีลักษณะ การดูดซับแบบแลงเมียร์ ส่วนเถ้าลอยมีสมมูลของการดูดซับที่สูงสุดที่ pH 12 และ 7 โดยที่ pH 12 จะมีลักษณะการดูดซับแบบฟรุนดลิช ในขณะที่ค่า pH 7 จะมีลักษณะการดูดซับแบบแลงเมียร์ จากงานวิจัยดังกล่าว พบว่าค่า pH มีผลต่อการเข้าสู่สภาวะสมดุล และมีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ

Escudero และคณะ [30] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการดูดซับสารหนูด้วยวัสดุเหลือใช้จากโรงงานอุตสาหกรรมไฟฟ้า สารดูดซับมีส่วนประกอบหลักของ Fe(III) และ Ni(II) (hydr)oxide โดยพบใน Calcium alginate จากการทดลองพบว่ามี (hydr)oxide ใน Gel bead 10% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับ และยังพบว่าค่า pH มีผลต่อกระบวนการดูดซับ โดยค่า pH ที่เหมาะสม คือที่ pH 5-10 สำหรับ As(III) และที่ pH 6-9 สำหรับ As(V) เมื่อทำการทดลองต่อที่ค่า pH 8 ระบบเข้าสู่สมดุลประมาณ 480 ชั่วโมง มีลักษณะการดูดซับแบบแลงเมียร์ และมีความสามารถในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 77.4 และ 126.5 mg/g สำหรับ As(III) บน Raw (hydr)oxide และ Calcium alginate ที่มี (hydr)oxide อยู่ 10% และสำหรับ As(V) มีความสามารถในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 26.8 และ 41.6 mg/g บน Raw (hydr)oxide และ Calcium alginate ที่มี (hydr)oxide อยู่ 10% ตามลำดับ

เจนวิทย์ วงษ์ศานุน และคณะ [3] ทำการศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับความเสี่ยงที่จะได้รับจากการบริโภคดินที่ปนเปื้อนโดยไม่ได้ตั้งใจของประชาชนในพื้นที่ตำบลวังคันและตำบลองค์พระ อำเภอด่านช้าง จังหวัดสุพรรณบุรี ซึ่งเป็นบริเวณพื้นที่เสี่ยง พบว่ามีปริมาณสารหนูในดินระหว่าง 40.80- 1,881.60 ไมโครกรัม ต่อกิโลกรัม และสารหนูในน้ำ 0.01-5.03 ไมโครกรัมต่อลิตร นอกจากนี้จากการตรวจปัสสาวะของประชาชนในพื้นที่ดังกล่าว 56 ตัวอย่าง พบสารหนูที่ตกค้างอยู่ในร่างกาย อยู่ระหว่าง 6.77-1,066 ไมโครกรัมต่อลิตร จากงานวิจัยดังกล่าวแสดงว่า สารหนูเป็นปัญหาต่อสุขภาพประชาชนในพื้นที่บริเวณดังกล่าว

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ho and McKay [35] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของดูดซับการของไอออนตะกั่ว (Lead (II) ions) บนถ่านหินพีต (Peat) โดยทำการทดลองแบบกะ และศึกษาผลกระทบของปัจจัยชนิดต่างๆ อาทิเช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนตะกั่ว ขนาดของถ่านหินพีต อุณหภูมิของสารละลาย และอัตราเร็วในการกวนสารละลาย วิเคราะห์ข้อมูลผลการทดลองด้วยสมการแบบจำลอง Pseudo-first order พบว่าข้อมูลสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 และมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน (Two-steps first order reaction mechanism) โดยในขั้นตอนแรกอัตราการดูดซับถูกควบคุมด้วยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม และขั้นตอนต่อมาถูกควบคุมด้วยการดูดซับทางเคมี

Öztürk and Köse [39] ได้ทำการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับไนไตรท์บน Sepiolite และ ถ่านกัมมันต์แบบผง (Powdered activated carbon; PAC) โดยใช้สมการแบบจำลองของ Pseudo-first order และสมการแบบจำลอง Pseudo-second order ในการวิเคราะห์ผลการทดลองของการดูดซับไนไตรท์บน Sepiolite และถ่านกัมมันต์แบบผง จากนั้นทำการพิจารณาหาค่าคงที่อัตราการดูดซับของทั้ง 2 แบบจำลอง และค่าความถูกต้อง ซึ่งจากผลของการทดลองพบว่า ข้อมูลผลการทดลองของการดูดซับไนไตรท์ด้วยสารดูดซับ Sepiolite และถ่านกัมมันต์แบบผง มีความสอดคล้องกับสมการแบบจำลอง Pseudo-second order

Ho and McKay [53] ได้ทำการเปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการดูดซับเพื่อใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ดูดซับในกระบวนการกำจัดสารพิษของสารดูดซับชนิดต่างๆ ซึ่งแบบจำลองที่ใช้มีสมการแบบจำลองของ Elovich สมการแบบจำลองของ Pseudo-first order และสมการแบบจำลอง Pseudo-second order จากงานวิจัยพบว่า สมการแบบจำลอง Pseudo-second order ในหลายงานวิจัยมีความสอดคล้องในการอธิบายขั้นตอนของกระบวนการดูดซับทางเคมีเป็นอัตราควบคุมการเกิดปฏิกิริยา

Azizian [41] ได้ทำการพิสูจน์แบบจำลองการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับของแบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order โดยพิจารณากระบวนการดูดซับ และกระบวนการคายซับของสาร A ในสารละลาย ดังสมการ (2-48)



เมื่อ k_a คือค่าคงที่อัตราการดูดซับ และค่า k_d คือค่าคงที่ของอัตราการคายซับและ * แทนพื้นที่บริเวณผิวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งสามารถเขียนอัตราการดูดซับและอัตราการคายซับได้ดังนี้

$$r_a = k_a C(1-\theta) \quad (2-49)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (2-50)$$

เมื่อ θ คือ Fraction of covered surface ซึ่งมีค่าระหว่างศูนย์ถึงหนึ่ง ($0 \leq \theta \leq 1$) และ C คือความเข้มข้นของสารที่เวลาใดๆ จากสมการทั้ง 2 (สมการ (2-49) และ (2-50)) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปอัตราปฏิกิริยารวมได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d \quad (2-51)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1-\theta) - k_d \theta \quad (2-52)$$

ในกระบวนการดูดซับสารหนูจากน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่าที่ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ ปริมาณสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์จะมีปริมาณลดลง ดังนั้นจึงเขียนสมการได้ดังนี้

$$C = C_0 - \beta \theta \quad (2-53)$$

เมื่อค่า C_0 คือค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ และ C คือค่าความเข้มข้นของสารหนูที่เวลาใดๆ และค่า β สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของปริมาณสารดูดซับ (W_c) ความสามารถในการดูดซับสารหนูที่มากที่สุด (Maximum capacity, q_m) น้ำหนักของโมเลกุลของสารดูดซับ (M_{As}) และปริมาตรของสารละลาย (V) ดังสมการ (2-54)

$$\beta = \frac{W_c q_m}{M_{As} V} \quad (2-54)$$

เมื่อทำการแทนค่าสมการ (2-53) ลงในสมการที่ (2-52) จะได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta \theta)(1-\theta) - k_d \theta \quad (2-55)$$

สมการที่ (2-55) เรียกว่า สมการทั่วไป (General equation) ซึ่งใช้เป็นสมการหลักในการพิสูจน์แบบจำลองของจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนู

1. Pseudo-first order

ในการพิสูจน์แบบจำลองของ Pseudo-first order ได้มีการตั้งสมมติฐานว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูมีค่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับเทอมของ $\beta \theta$ ($C_0 \gg \beta \theta$) จนสามารถละทิ้งเทอมของ $\beta \theta$ ได้ ดังนั้นจากสมการที่ (2-55) จะสามารถเขียนได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1-\theta) - k_d \theta \quad (2-56)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta \quad (2-57)$$

นิยามให้

$$f = k_a C_0 \quad (2-58)$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \quad (2-59)$$

แทนค่าลงในสมการที่ (2-57) จะได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1 \theta \quad (2-60)$$

ทำการอินทิเกรตจาก $\theta = 0$ ถึง $\theta = \theta$ และ $t = 0$ ถึง $t = t$ จะได้ว่า

$$\int_0^{\theta} \left(\frac{d\theta}{f - k_1 \theta} \right) = \int_0^t dt \quad (2-61)$$

$$\ln \left(1 - \frac{k_1}{f} \theta \right) = -k_1 t \quad (2-62)$$

จากนิยามเมื่อจัดให้อยู่ในรูป $\frac{k_1}{f}$ จะได้ว่า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{k_1}{f} = \frac{k_a C_0 + k_d}{k_a C_0} \quad (2-63)$$

จากนิยาม $K = k_a/k_d$ จะได้ตั้งสมการ (2-64)

$$\frac{k_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad (2-64)$$

ที่สภาวะสมดุล $\frac{d\theta}{dt} = 0$ ดังนั้นค่า θ ที่สภาวะสมดุล ในสมการที่ (2-60) สามารถจัดรูปได้ตั้งสมการที่ (2-65)

$$\frac{1}{\theta_e} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad (2-65)$$

แทนค่า สมการ (2-64) และ (2-65) ลงในสมการ (2-62) จะได้ว่า

$$\ln\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -k_1 t \quad (2-66)$$

จากนิยาม $\frac{\theta}{\theta_e} = \frac{q}{q_e}$ ดังนั้นสมการ (2-66) สามารถเขียนได้ตั้งสมการ (2-67) ซึ่งมีรูปแบบสมการเหมือน

แบบจำลอง Pseudo-first order

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (2-67)$$

2. Pseudo-second order

ในการพิสูจน์แบบจำลองของ Pseudo-second order ได้มีการตั้งสมมติฐานว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูมีค่าไม่สูงมาก จนสามารถละทิ้งเทอมของ $\beta\theta$ ได้ ดังนั้นในสมการที่ (2-55) จึงต้องคิดเทอมของ $\beta\theta$ ดังนั้นจากสมการที่ (2-55) จะสามารถเขียนได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \beta \theta^2 - (\beta k_a \theta + C_0 k_a \theta + k_d \theta) + k_a C_0 \quad (2-68)$$

นิยาม $K = k_a/k_d$ จะเขียนสมการได้ว่า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \beta \theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right) k_a \theta + k_a C_0 \quad (2-69)$$

หรือ

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \quad (2-70)$$

โดยที่

$$a = k_a \beta \quad (2-71)$$

$$b = -\left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right) k_a \quad (2-72)$$

$$f = k_a C_0 \quad (2-73)$$

ทำการอินทิเกรตจาก $\theta = 0$ ถึง $\theta = \theta$ และ $t = 0$ ถึง $t = t$ จะได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\int_0^\theta \left(\frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} \right) = \int_0^t dt \quad (2-74)$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[\ln \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} - \ln \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right] = t \quad (2-75)$$

โดยกำหนดให้

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \quad (2-76)$$

$$\gamma = b - \lambda \quad (2-77)$$

$$\xi = b + \lambda \quad (2-78)$$

$$\ln \frac{\gamma}{\xi} = \tau \quad (2-79)$$

แทนค่าลงในสมการที่ (2-75) จะได้ตั้งสมการ (2-80)

$$\ln \left(\frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) - \tau = \lambda t \quad (2-80)$$

ดังนั้น

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \quad (2-81)$$

เมื่อคิดที่จำกัดขอบเขต Boundary condition $t = 0$ และ $t = \infty$

ที่ Boundary condition $t = 0$ จากสมการที่ (2-81) จะได้ว่า

$$\theta_0 = \frac{\xi e^\tau - \gamma}{2a(1 - e^\tau)} \quad (2-82)$$

จากสมการเมื่อคิดในรูปของคณิตศาสตร์มีค่าเท่ากับ 0 ดังนั้น $\theta_0 = 0$ เมื่อ $t = 0$

ที่ Boundary condition $t = \infty$ (ที่สภาวะสมดุล) จากสมการที่ (2-81) จะได้ว่า

$$\theta_e = \frac{\xi}{2a} \quad (2-83)$$

หรือ

$$\theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (2-84)$$

สมการที่ (2-84) คือสมการ Langmuir isotherm

จากสมการที่ (2-79) และ (2-81) สามารถจัดรูปได้ว่า

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \quad (2-85)$$

เมื่อ x มีค่าน้อยมาก ดังนั้น $e^x \approx 1 + x$ และกำหนดให้ $\lambda t = x$ ดังนั้น

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma \lambda t}{2a(2\lambda - \gamma \lambda t)} \quad (2-86)$$

ที่ $t = 0$ ค่า Coverage fraction มีค่าเท่ากับศูนย์ ($\theta_0 = 0$) แทนค่าสมการ (2-83) ลงในสมการ (2-86) จะ

ได้ตั้งสมการที่ (2-87)

ไม่วารณิใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\theta \approx \frac{\theta_c \gamma \lambda t}{(2\lambda - \gamma \lambda t)} \quad (2-87)$$

เขียนจัดรูปสมการ (2-87)

$$\frac{t}{\theta} = -\frac{2}{\gamma \theta_c} + \frac{1}{\theta_c} t \quad (2-88)$$

แทนค่า $\theta = \frac{q}{q_m}$ และ $\theta_c = \frac{q_c}{q_m}$ ลงในสมการที่ (2-88) จะได้ว่า

$$\frac{t}{q} = -\frac{2}{\gamma q_c} + \frac{1}{q_c} t \quad (2-89)$$

กำหนดให้ค่า k_a มีค่าเท่ากับ $-\frac{\gamma}{2q_c}$ จะได้ว่า

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_a q_c^2} + \frac{1}{q_c} t \quad (2-90)$$

จากสมการที่ (2-90) เป็นสมการที่มีรูปแบบของสมการ Pseudo-second order

Urbano และคณะ [42] ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับและไอโซเทอร์มของ การดูดซับ สารหนูด้วย Novel polymerclay nanocomposite ion exchange resin โดยในกระบวนการดูดซับสาร หนู (As(V)) ได้ศึกษาผลกระทบของปัจจัยทางด้านเวลา ความเข้มข้นเริ่มต้น และค่า pH ซึ่งจากผลการวิจัย พบว่า ค่า pH ที่เหมาะสมคือที่ค่า pH 3-6 จากนั้นในงานวิจัยได้นำข้อมูลมาศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูด ซับ โดยใช้สมการแบบจำลอง Pseudo-first order แบบจำลอง Pseudo-second order แบบจำลอง Elovich และ แบบจำลอง Intra-particle diffusion จากผลงานวิจัยพบว่า ข้อมูลมีความสอดคล้องกับ แบบจำลอง Pseudo-second order ที่ pH 6 และความเข้มข้นเริ่มต้น 5 และ 50 mg/L จากแบบจำลอง Intra-particle diffusion และความสัมพันธ์ของบอยด์ (Boyd relationship) แสดงว่าในกระบวนการดูดซับ สารหนู ขั้นตอนควบคุมอัตราการดูดซับ คือขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่าข้อมูลของ ผลการวิจัยสอดคล้องกับแลงเมียร์ไอโซเทอร์ม ซึ่งจากงานวิจัยนี้ได้มีการนำเอาแบบจำลอง Intra-particle diffusion มาใช้ในการพิจารณากลไกการดูดซับ และขั้นตอนการควบคุมอัตราการดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมี

1. เปลือกหอยนางรม
2. สารอาร์เซนิกไตรออกไซด์ (Arsenic trioxide, As_2O_3) เกรดวิเคราะห์ของบริษัท Ajax Finechem pty Ltd.
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) เกรดวิเคราะห์ของบริษัท Ajax Finechem pty Ltd.
4. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เกรดวิเคราะห์ของบริษัท QReC
5. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide, KI)
6. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate, $KMnO_4$)

3.1.2 อุปกรณ์

1. เตาเผา (Furnace) ยี่ห้อ Barnstead Thermolyne รุ่น 1400 Furnace
2. เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS 7
3. แท่งแม่เหล็ก (Magnetic)
4. เครื่องชั่งแบบดิจิตอล ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DRAGON 204
5. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 200 250 และ 1,000 ml
6. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 500 และ 2,000 ml
7. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 100 150 และ 250 ml
8. ปิเปต (Volumetric pipette หรือ Transfer pipette) ขนาด 25 ml
9. กระดาษกรอง (Filter paper) ยี่ห้อ Whatman ขนาด No.1 เส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิเมตร
10. แท่งแก้ว (Stirring rod)
11. กรวยกรองแก้ว (Glass funnel)
12. เครื่องมือวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) ยี่ห้อ Hanna instrument รุ่น HI 98107
13. ขวดสีขาเก็บสารตัวอย่าง ขนาด 60 ml
14. เครื่องตรวจวัดรังสี UV- Visible

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมสารดูดซับ

การเตรียมสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมเป็นสารดูดซับทำได้โดยนำเปลือกหอยนางรมไปล้างให้สะอาดแล้วตากแดดจนแห้ง บด และคัดขนาด จากนั้นนำเปลือกหอยนางรมที่มีขนาดไม่เกิน 200 ไมโครเมตรไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C ในอากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ศึกษาองค์ประกอบของ สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมด้วยวิธีวิเคราะห์ X-ray fluorescence (XRF) ด้วยเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer Philips model PW2400

3.2.2 การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

น้ำเสียสังเคราะห์ที่มีสารหนูความเข้มข้น 1,000 ppm เตรียมโดยเติมสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 50 กรัมต่อลิตร ปริมาณ 20 ml ลงในสารอาร์ซีนิกไตรออกไซด์ 1.320 กรัม จากนั้นเติมน้ำกลั่นประมาณ 500 ml กวนสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนสารละลายใส จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนสารละลายมีปริมาตรรวม 1,000 ml

3.2.3 การศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อการดูดซับสารหนู

เจือจางน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้น 1,000 ppm ด้วยน้ำกลั่น จนมีความเข้มข้น 100 ppm จากนั้นปรับค่า pH ของสารละลายให้เป็น 5 7 9 และ 11 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ใส่สารดูดซับ 0.3 กรัมลงในสารละลายแต่ละขวด จากนั้นกวนด้วยเครื่องกวนสารละลาย และเก็บตัวอย่างปริมาณ 15 ml ที่เวลาต่างๆ จากนั้นกรองแยกสารดูดซับออกจากสารตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณ สารหนูด้วยวิธีการไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

3.2.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารหนูที่มีต่อความสามารถในการดูดซับของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

เจือจางน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm ด้วยน้ำกลั่น ปรับค่า pH ของสารละลายที่ pH 11 จากนั้นใส่สารดูดซับ 0.3 กรัมลงในสารละลาย กวนด้วยเครื่องกวนสารละลาย เก็บสารตัวอย่างที่เวลาต่างๆ ปริมาณ 15 ml จากนั้นกรองแยกสารดูดซับออกจากสารตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูด้วยวิธีการไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

3.2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่าง

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ใช้การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ซึ่งมีลักษณะเป็น อินดิเคเตอร์ในตัวเอง ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารหนู ซึ่งมีวิธีวิเคราะห์โดยนำสารตัวอย่างใส่ลงในขวดรูปชมพู่ เติมกรดไฮโดรคลอริกต่อน้ำในสัดส่วน 1:1 ปริมาณ 0.5 ml จากนั้นหยดสารละลายโพแทสเซียมไอโอดัดเข้มข้น 0.001 โมลาร์ 2-3 หยด แล้วนำไปไทเทรตกับโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่มีความเข้มข้น 50 ppm จนสารตัวอย่างเกิดสีชมพู คือ จุดยุติ (End Point) ปริมาณสารหนูสามารถคำนวณได้จากสมการ (2-47)

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

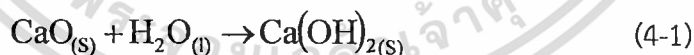
4.1 การศึกษาองค์ประกอบของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

เมื่อนำเปลือกหอยนางรมบดที่มีขนาดไม่เกิน 200 ไมโครเมตรไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C ในอากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และวิเคราะห์สารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมด้วยวิธี X-ray fluorescence (XRF) ได้ผลดังตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 องค์ประกอบของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่วิเคราะห์ด้วยวิธี XRF

CaO (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SrO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	Cl (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Tot (%)
97.0	0.4	0.9	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	100.0

จากผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRF ดังตารางที่ 4-1 พบว่าสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม มีส่วนประกอบหลักคือ แคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 97.0 แสดงว่าสารแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอยนางรม มีการสลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์ และเมื่อนำสารดังกล่าวมาทดลองการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่า แคลเซียมออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำ และเกิดการฟอร์มตัวอยู่ในรูปแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ 4-1 [5] ซึ่งพบว่าสารสังเคราะห์จาก เปลือกหอยดังกล่าวสามารถดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ได้



4.2 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับสารหนู

4.2.1 ค่า pH ของน้ำเสียสังเคราะห์

ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูที่ค่า pH ของน้ำเสียสังเคราะห์ ที่ 5 7 9 และ 11 ซึ่งคำนวณจากสมการที่ (2-19) ดังตารางที่ 4-2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-2 ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือก หอยนางรมที่ ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm และที่ค่า pH 5 7 9 และ 11

ค่า pH	ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์
5	35.71
7	52.01
9	52.08
11	57.85

จากตารางที่ 4-2 จะเห็นว่าประสิทธิภาพในการดูดซับสารหนูของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่ค่า pH 5 7 9 และ 11 มีค่าเท่ากับ 35.71% 52.01% 52.08% และ 57.85% ตามลำดับ จากค่าประสิทธิภาพดังกล่าวจะเห็นได้ว่าที่ค่า pH 5 ประสิทธิภาพ การดูดซับสารหนูมีค่าน้อยที่สุด ส่วนที่ค่า pH 7 และ 9 ประสิทธิภาพการดูดซับมีค่าใกล้เคียงกัน ในขณะที่ที่ค่า pH 11 พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับมีค่าสูงสุด จากค่า pH ที่มีผลต่อชนิดของสารหนู (หัวข้อที่ 2.5) พบว่าที่ค่า pH 5 7 และ 9 นั้น สารหนูจะเสถียรอยู่ในรูปของ H_3AsO_3 ซึ่งเป็นสารที่มีประจุเป็นกลาง (Neutral molecule) ในขณะที่ค่า pH 11 สารหนูจะเสถียรอยู่ในรูปของ $H_2AsO_3^-$ ซึ่งเป็นรูปแบบของสารที่มีประจุลบหนึ่ง (Monovalent anion) และจากคุณสมบัติของสารแคลเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าค่า pH ที่ทำให้ประจุรวมของ พื้นผิวเป็นศูนย์ (Zero point of charge, ZPC) มีค่าประมาณ 12 [31] ซึ่งในการทดลองใช้ค่า pH ที่มีค่าน้อยกว่าค่าดังกล่าว ทำให้สภาพพื้นผิวของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมมีลักษณะเป็นขั้วบวกในน้ำเสียสังเคราะห์ ดังนั้นประสิทธิภาพของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีค่า pH 11 จึงมีค่าสูงสุด เนื่องจากที่ระดับ pH ดังกล่าว สารหนูเสถียรอยู่ในลักษณะของสารที่มีประจุลบมากกว่าสารหนูในลักษณะของ สารที่มีประจุเป็นกลางในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่ค่า pH 5 7 และ 9 และสำหรับ pH 5 พบว่าประสิทธิภาพ การดูดซับมีค่าต่ำสุด เนื่องจากค่า pH ดังกล่าวเป็นค่า pH ในช่วงเป็นกรด จึงทำให้สารแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็น องค์ประกอบหลักในสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม เกิดการละลายในกรดบางส่วน ทำให้ สูญเสียสารดูดซับที่ใช้ในการดูดซับ ดังนั้นประสิทธิภาพการดูดซับที่ pH ดังกล่าวจึงมีค่าลดลง

4.2.2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์

การศึกษาหาผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นต่อการดูดซับสารหนู ทำการทดลองที่ค่า pH 11 ที่ ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm พบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm มีประสิทธิภาพในการดูดซับเท่ากับ ร้อยละ 57.85 62.20 62.35 63.13 67.44 และ 68.75 ตามลำดับ เนื่องจากความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นในสารละลายและความเข้มข้นที่ผิวหน้าของสารดูดซับมีค่ามากขึ้น ทำให้เกิดแรงผลักดันเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของสารหนูมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสารหนูเพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ดังตารางที่ 4-3

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

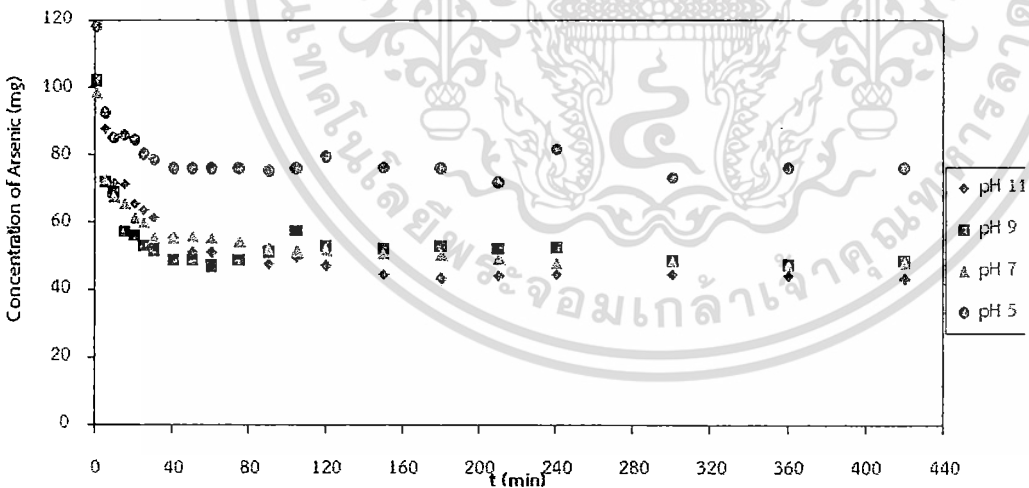
ตารางที่ 4-3 ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือก หอยนางรม ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm ที่ค่า pH 11

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู (ppm)	ประสิทธิภาพการดูดซับสารหนู ในน้ำเสียสังเคราะห์
100	57.85
120	62.20
140	62.35
160	63.13
180	67.44
200	68.75

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารหนู

4.3.1 ผลของค่า pH ที่มีผลต่อการดูดซับสารหนู

จากการทดลองการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้น 100 ppm ปริมาณสาร 1 ลิตร ใช้สารดูดซับปริมาณ 0.3 กรัม ที่ค่า pH 5 7 9 และ 11 จากผลการทดลอง สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย ที่เวลาต่างๆ ได้ ดังรูปที่ 4-1



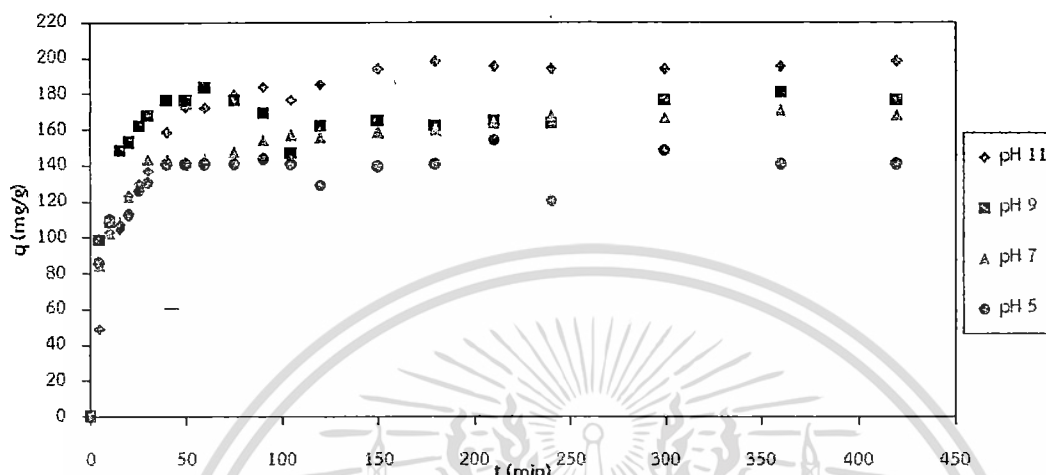
รูปที่ 4-1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย ณ เวลาต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm และที่ค่า pH ของสารละลาย 5 7 9 และ 11

จากผลการทดลองในรูปที่ 4-1 พบว่าเมื่อเติมสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ ในช่วงแรกความเข้มข้นของสารหนูจะลดลงอย่างรวดเร็ว กราฟมีความชันมาก และจากนั้นอัตราการลดลงของความเข้มข้นของสารหนูจะค่อยๆ น้อยลง จนกระบวนการดูดซับ เข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นช่วงที่ความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์คงที่ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น

จากผลการทดลองในรูปที่ 4-1 สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม (q) ได้ดังรูปที่ 4-2



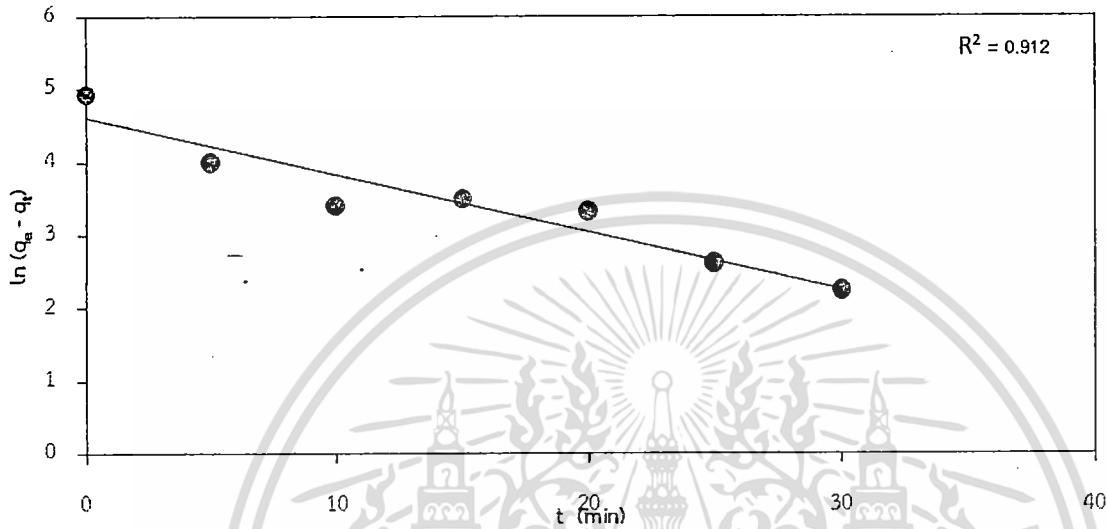
รูปที่ 4-2 กราฟความสามารถในการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ณ เวลาต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm และที่ค่า pH ของสารละลาย 5 7 9 และ 11

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม (q) ดังรูปที่ 4-2 พบว่า ในช่วงแรกของกระบวนการดูดซับจะมีการดูดซับอย่างรวดเร็ว จากนั้นความสามารถในการดูดซับจะค่อยๆ ลดลง และเข้าสู่สมดุลในที่สุด ซึ่งในช่วงแรกพื้นที่บริเวณผิวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชัน (Active site) ที่ยังว่างอยู่ในปริมาณมากทำให้ การดูดซับสารหนูเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้การดูดซับสารหนูที่เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วยังเป็นผลมาจากการแพร่ผ่านของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ไปยังพื้นผิวของสารดูดซับซึ่งเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสีย กับความเข้มข้นของสารหนูที่บริเวณผิวของสารดูดซับยังสูงอยู่ จากนั้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นพบว่า อัตราเร็วในการดูดซับจะค่อยๆ ลดลง เป็นผลมาจากพื้นที่ว่างของบริเวณผิวของสารดูดซับมีปริมาณลดลง และความแตกต่างของปริมาณสารหนูที่บริเวณผิวของสารดูดซับกับความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่าลดลง ทำให้สารหนูใน น้ำเสียสังเคราะห์แพร่ผ่านไปยังพื้นผิวของสารดูดซับได้ลดลง และเมื่อระบบเข้าสู่สมดุลความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียจะคงที่

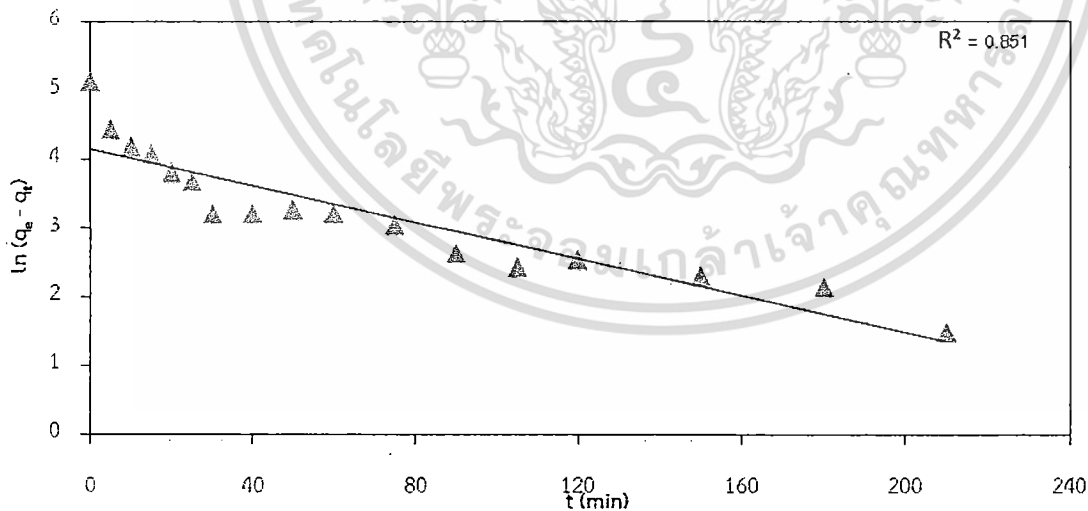
ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสมการอัตราการดูดซับ จากแบบจำลองการดูดซับ 2 แบบ คือแบบจำลอง Pseudo-first order rate equation (สมการที่ (2-21)) และแบบจำลอง Pseudo-second order rate equation (สมการที่ (2-24)) เพื่อหาค่าคงที่ของการดูดซับ

แบบจำลอง Pseudo-first order rate equation

จากรูปแบบเชิงเส้นของ Pseudo-first order rate equation (สมการที่ (2-22)) เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t จากนั้นพิตกราฟด้วยเส้นตรง ดังรูปที่ 4-3 ถึง 4-6

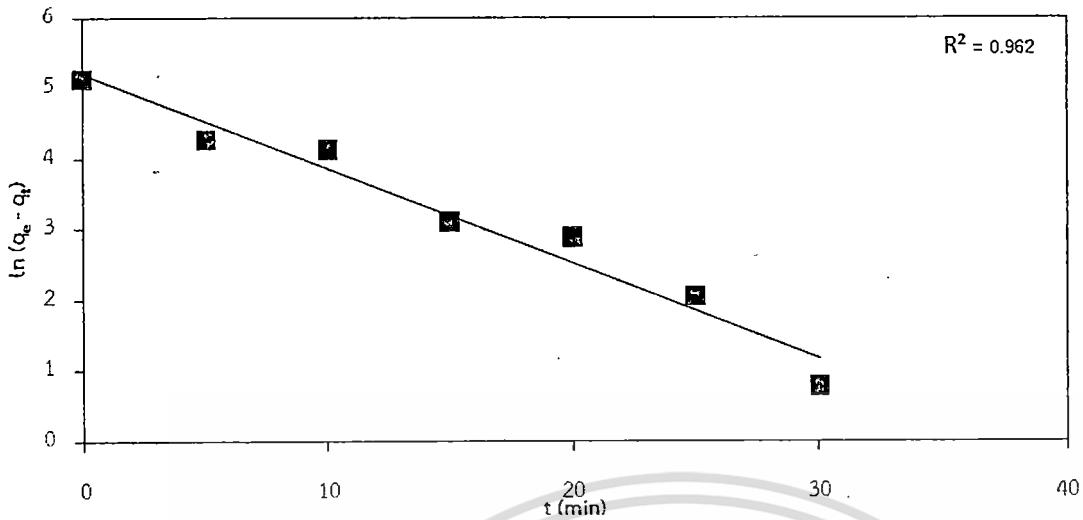


รูปที่ 4-3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 5

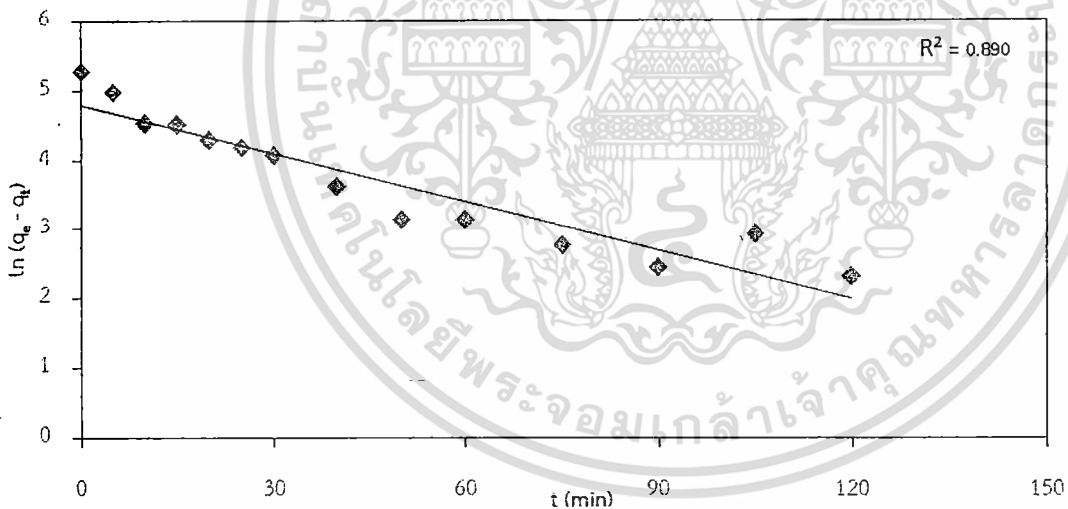


รูปที่ 4-4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 9

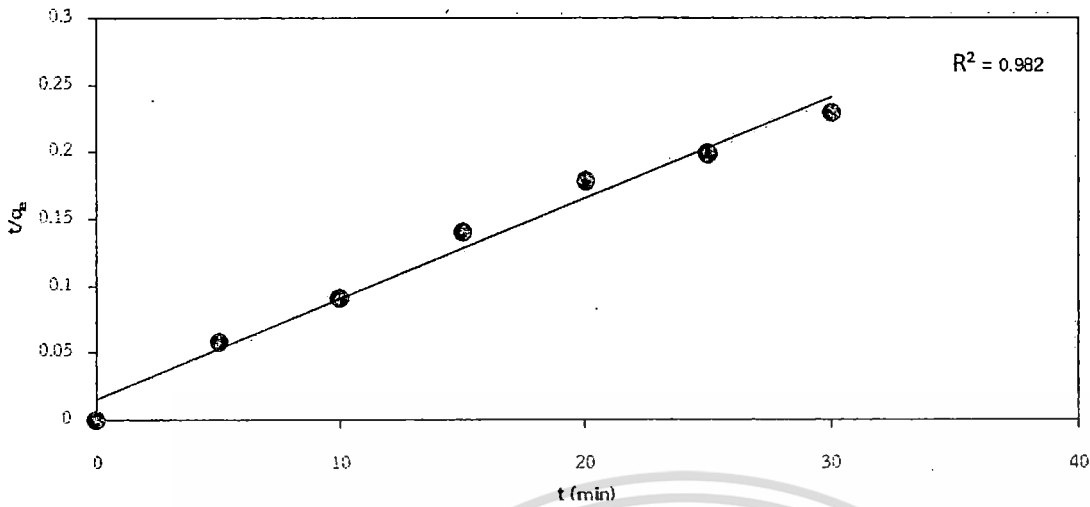


รูปที่ 4-6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 11

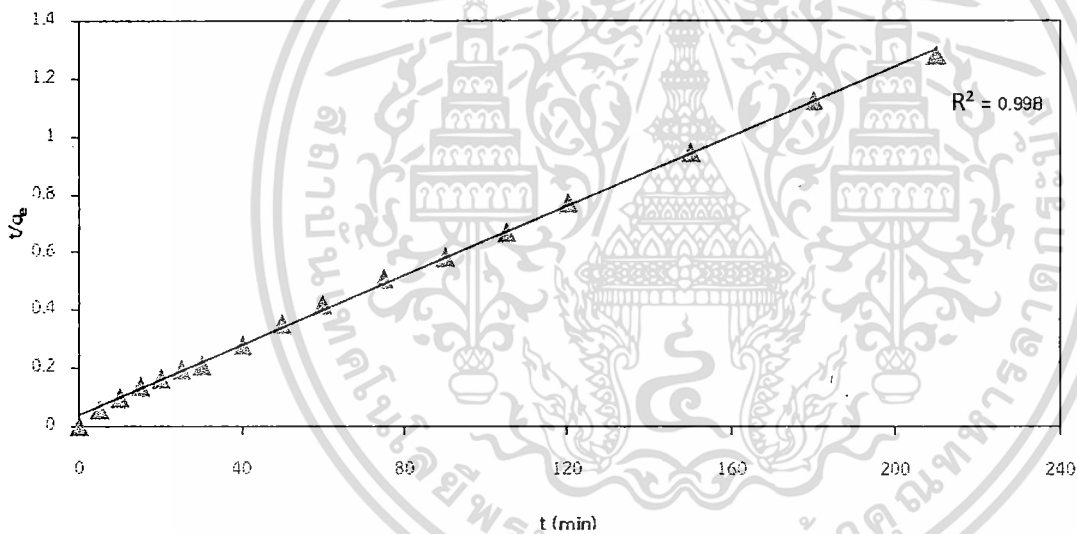
แบบจำลอง Pseudo-second order rate equation

จากรูปแบบเชิงเส้นของ Pseudo-second order rate equation (สมการที่ (2-27)) เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง t/q_e กับ t จากนั้นพิตกราฟด้วยเส้นตรง ดังรูปที่ 4-7 ถึง 4-10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

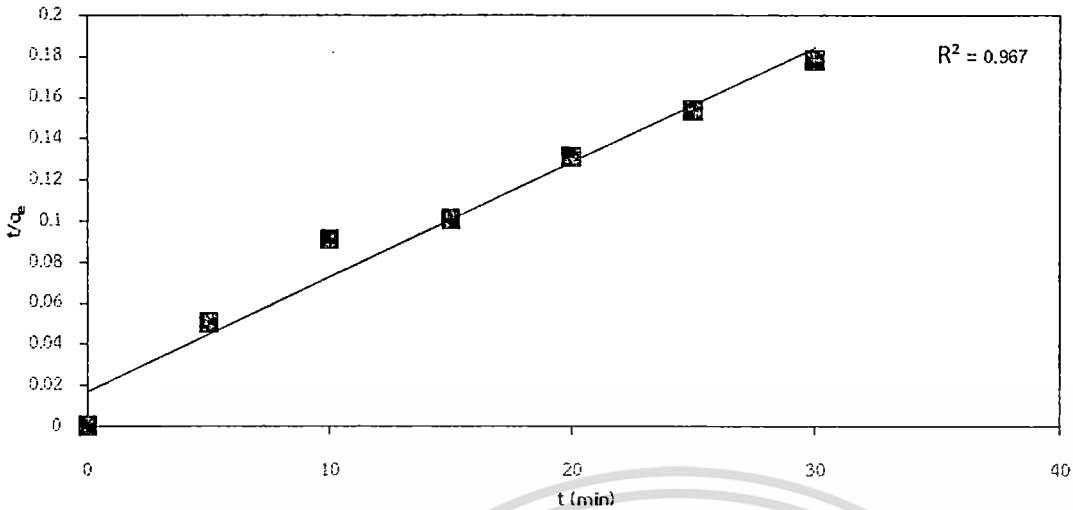


รูปที่ 4-7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของ การดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 5

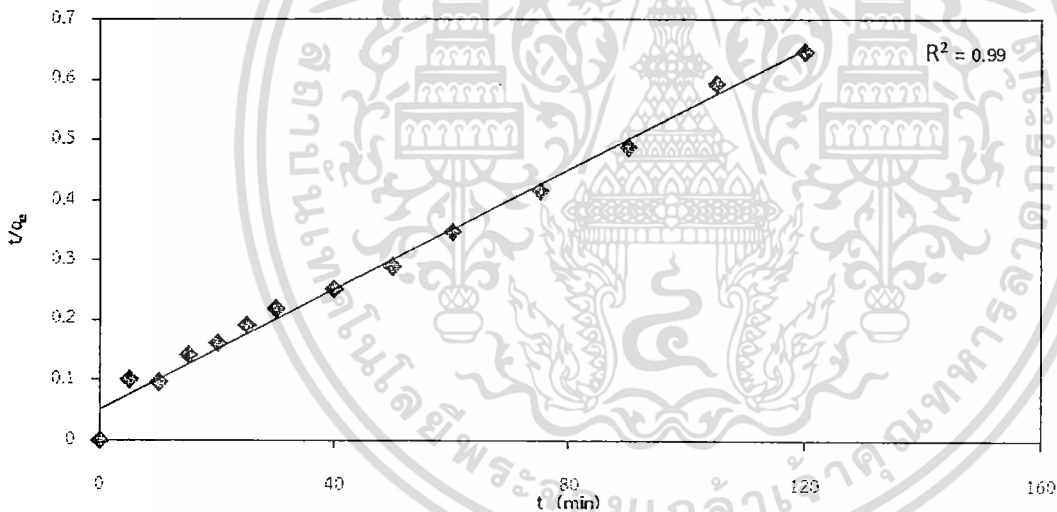


รูปที่ 4-8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของ การดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของ การดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 9



รูปที่ 4-10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของ การดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 11

เมื่อนำข้อมูลการทดลองมาวาดกราฟตามสมการแบบจำลองทั้ง 2 แบบ จากนั้นทำการฟิตข้อมูลด้วยเส้นตรง ดังรูปที่ 4-3 ถึง 4-10 และคำนวณค่าคงที่อัตราการดูดซับ (k_a) ค่า q_e และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ได้ดังตารางที่ 4-4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-4 แสดงค่าคงที่อัตราการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ค่า pH 5 7 9 และ 11

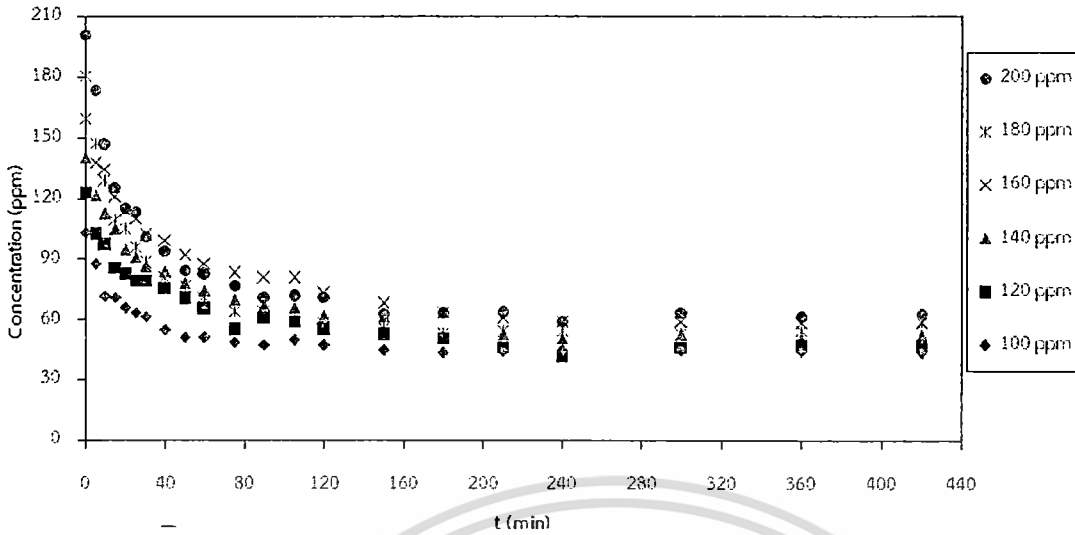
pH	q_e (exp.*)	Pseudo- first order			Pseudo-second order		
		q_e (cal.**)	k_a (min^{-1})	R^2	q_e (cal.**)	k_a (min^{-1})	R^2
5	140.02	100.34	0.079	0.91	133.33	0.0038	0.98
7	169.53	63.99	0.013	0.85	166.67	0.0010	1.00
9	170.57	181.94	0.135	0.96	178.57	0.0018	0.97
11	195.54	120.94	0.023	0.89	200	0.0005	0.99

*exp. คือ ค่าที่ได้จากการทดลอง **cal. คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณตามสมการแบบจำลอง

จากตารางที่ 4-4 เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าความสามารถในการดูดซับสารหนูที่สภาวะสมดุล (q_e) ที่ได้จากการทดลอง กับค่าความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุลด้วยวิธีคำนวณพบว่า ค่าที่คำนวณได้จากสมการแบบจำลอง Pseudo-second order มีแนวโน้มใกล้เคียงกับค่าที่ได้ จากการทดลองมากกว่า ค่าที่คำนวณได้จากสมการแบบจำลอง Pseudo-first order นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของข้อมูลการทดลองที่วาดกราฟตามแบบสมการของแบบจำลอง Pseudo-second order พิดกับเส้นตรงมากกว่า ข้อมูลการทดลองที่วาดกราฟตามแบบสมการของแบบจำลอง Pseudo-first order จากผลดังกล่าว แสดงว่า ข้อมูลผลการทดลองการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม สอดคล้องกับสมการแบบจำลอง Pseudo-second order มากกว่า

4.3.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูที่มีต่อความสามารถในการดูดซับของ สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

จากการทดลองการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ทำการทดลองที่ปริมาณสาร 1 ลิตร ใช้สารดูดซับปริมาณ 0.3 กรัม ที่ค่า pH 11 โดยทำการศึกษาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูที่ 100 120 140 160 180 และ 200 ppm จากผลการทดลอง สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย ที่เวลาต่างๆ ได้ดังรูปที่ 4-11

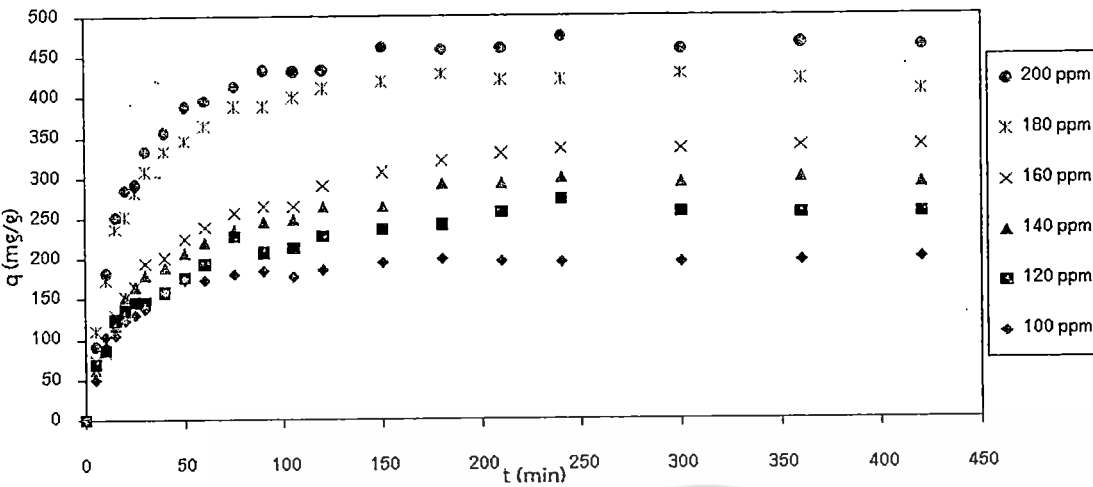


รูปที่ 4-11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย ณ เวลาต่างๆ ที่ค่า pH 11 และที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4-11 พบว่าเมื่อเติมสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมลงในสารละลาย ความเข้มข้นของสารหนูจะลดลงตามเวลา ซึ่งในช่วงแรกความเข้มข้นของสารหนูจะลดลงอย่างรวดเร็ว จากนั้นอัตราการลดลงของความเข้มข้นของสารหนูจะค่อยๆ น้อยลง จนในที่สุดความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายจะคงที่ ซึ่งเป็นช่วงที่เข้าสู่สภาวะสมดุล นอกจากนี้พบว่า เมื่อค่า ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูเพิ่มขึ้น มีแนวโน้มว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์จะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้น ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารหนูบริเวณผิวของสารดูดซับ กับความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ จะเพิ่มมากขึ้นทำให้มีแรงผลักดันเพิ่มขึ้น และสารหนูจะสามารถแพร่เข้าไปในรูพรุน และเกิดการดูดซับเพิ่มขึ้น

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ดังรูปที่ 4-12 พบว่า ในช่วงแรกของกระบวนการดูดซับจะมีการดูดซับอย่างรวดเร็ว จากนั้นอัตราการดูดซับจะค่อยๆ ลดลง และเข้าสู่สภาวะสมดุลในที่สุด เพราะในช่วงแรกของการดูดซับ บริเวณผิวของสารดูดซับยังมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถดูดซับสารหนูว่างอยู่เป็นจำนวนมาก และเนื่องจากผลของความแตกต่างของปริมาณสารหนูที่บริเวณผิวของสารดูดซับกับความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่ามาก ทำให้สารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์แพร่ผ่านไปยังพื้นผิวของสารดูดซับได้เร็ว และเกิดการดูดซับสารหนูอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลาแรก จากนั้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้น อัตราการดูดซับจะลดลง เป็นผลมาจากพื้นที่ว่างในการดูดซับสารหนูมีจำนวนลดลง และความแตกต่างของปริมาณสารหนูที่บริเวณผิวของสารดูดซับกับความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่าลดลง ทำให้สารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์แพร่ผ่านไปยังพื้นผิวของสารดูดซับได้ลดลง และเมื่อระบบเข้าสู่สมดุลความเข้มข้นของสารหนูในน้ำเสียจะคงที่

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

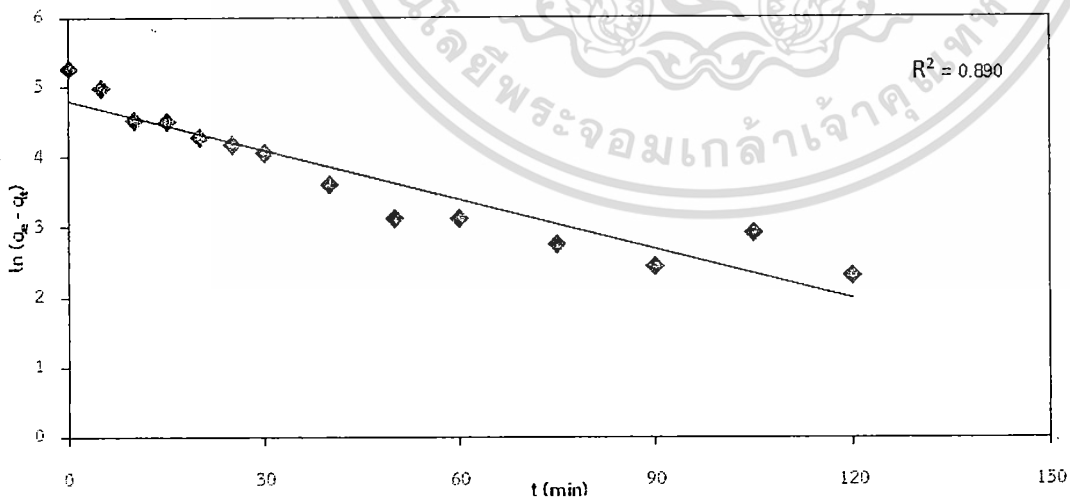


รูปที่ 4-12 กราฟความสามารถในการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ณ เวลาต่างๆ ที่ pH 11 และที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสมการอัตราการดูดซับจากแบบจำลองการดูดซับ 2 แบบ คือ แบบจำลอง Pseudo-first order rate equation (สมการที่ (2-21)) และแบบจำลอง Pseudo-second order rate equation (สมการที่ (2-24)) เพื่อหาค่าคงที่ของการดูดซับ.

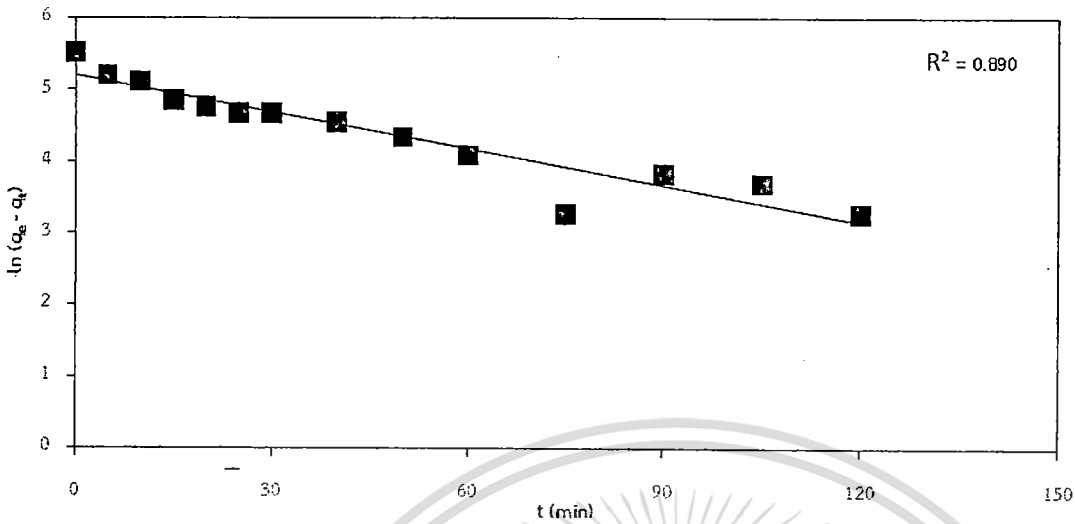
แบบจำลอง Pseudo-first order rate equation

จากรูปแบบเชิงเส้นของ Pseudo-first order rate equation (สมการที่ (2-22)) เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t พล็อตกราฟด้วยเส้นตรง ดังรูปที่ 4-13 ถึง 4-18

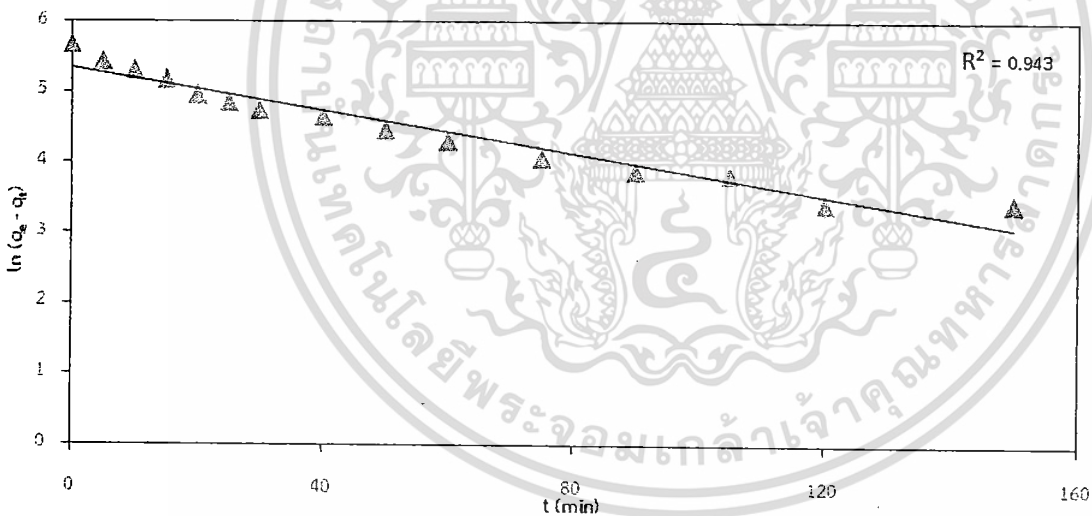


รูปที่ 4-13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

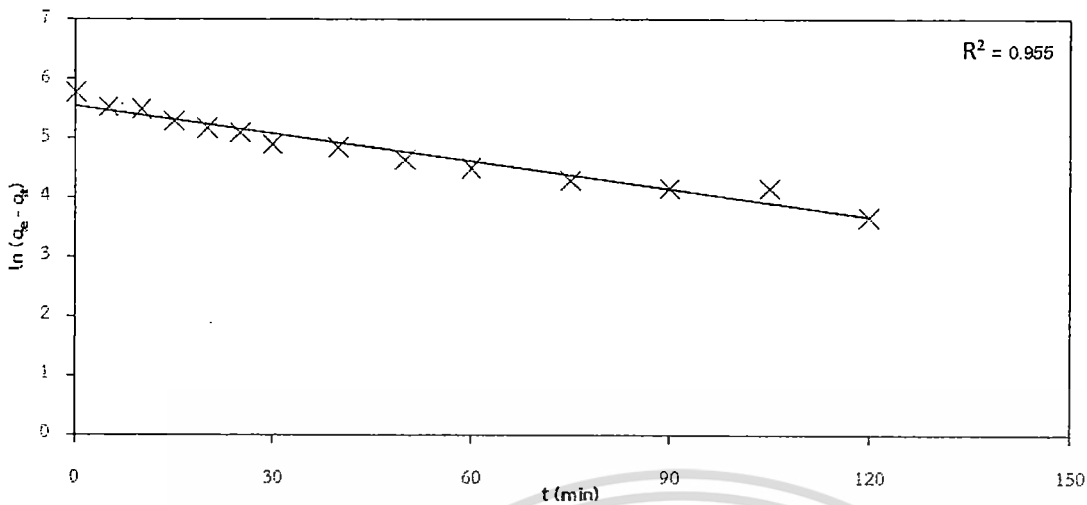


รูปที่ 4-14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 120 ppm

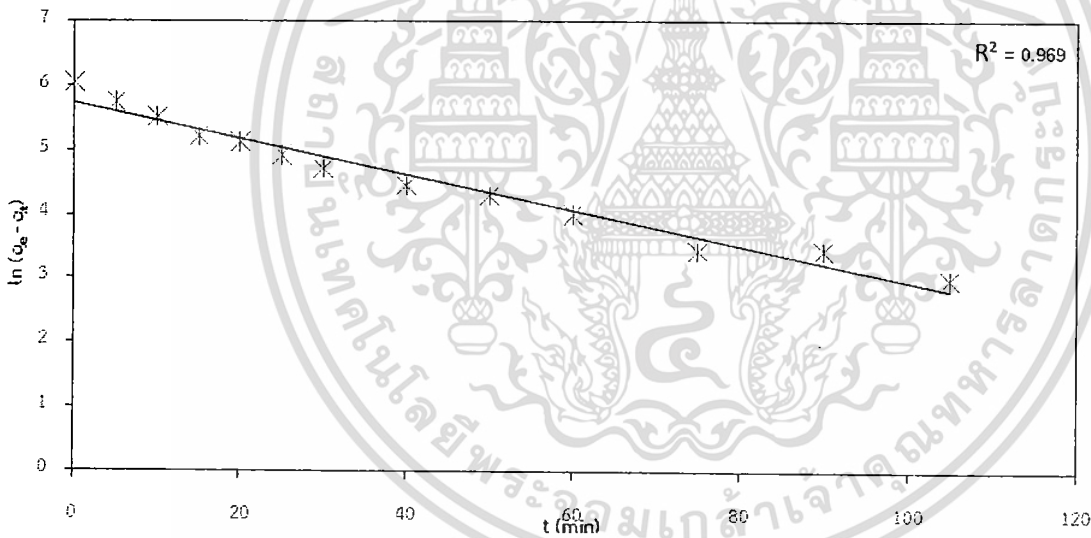


รูปที่ 4-15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 140 ppm

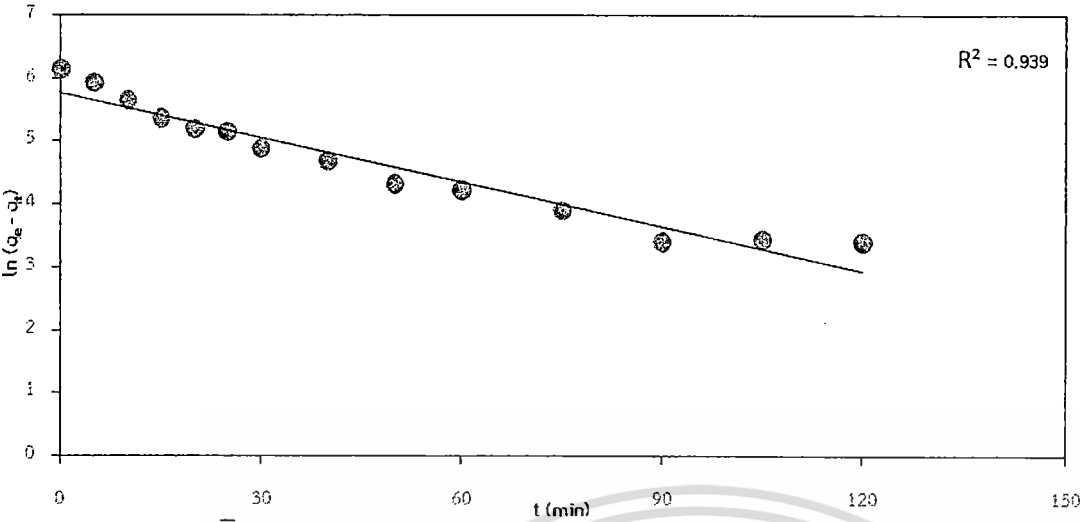
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 160 ppm



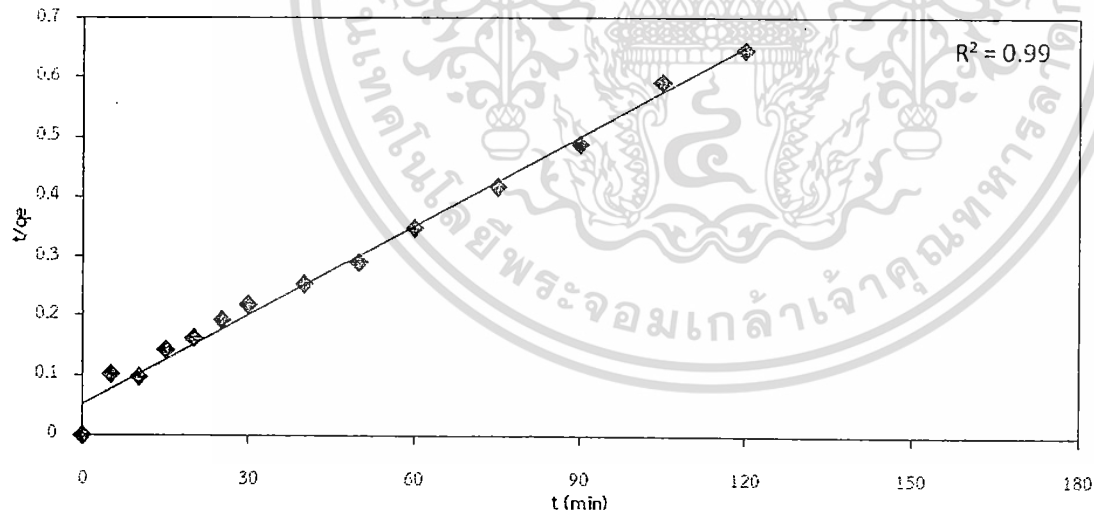
รูปที่ 4-17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 180 ppm



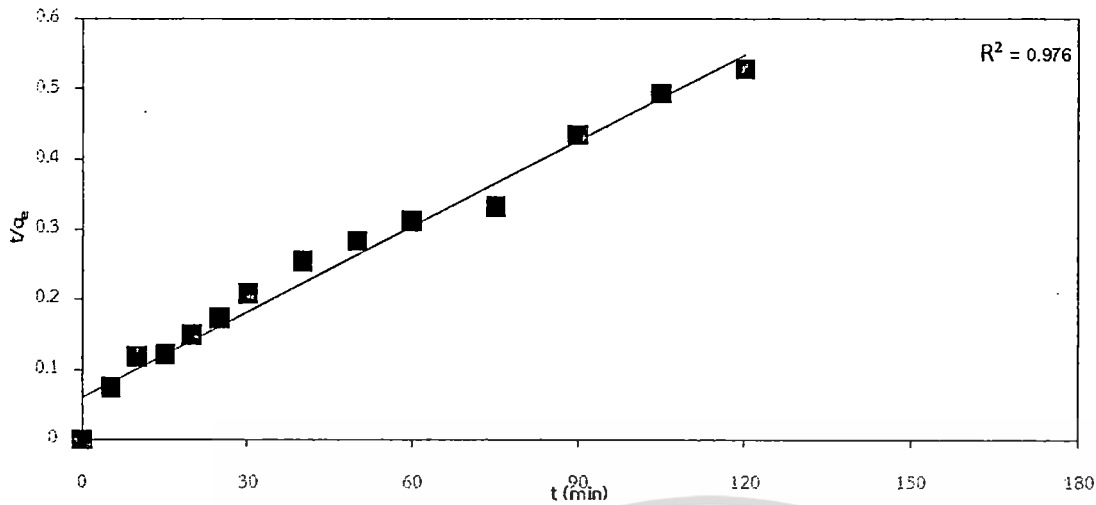
รูปที่ 4-18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-first order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm

แบบจำลอง Pseudo-second order rate equation

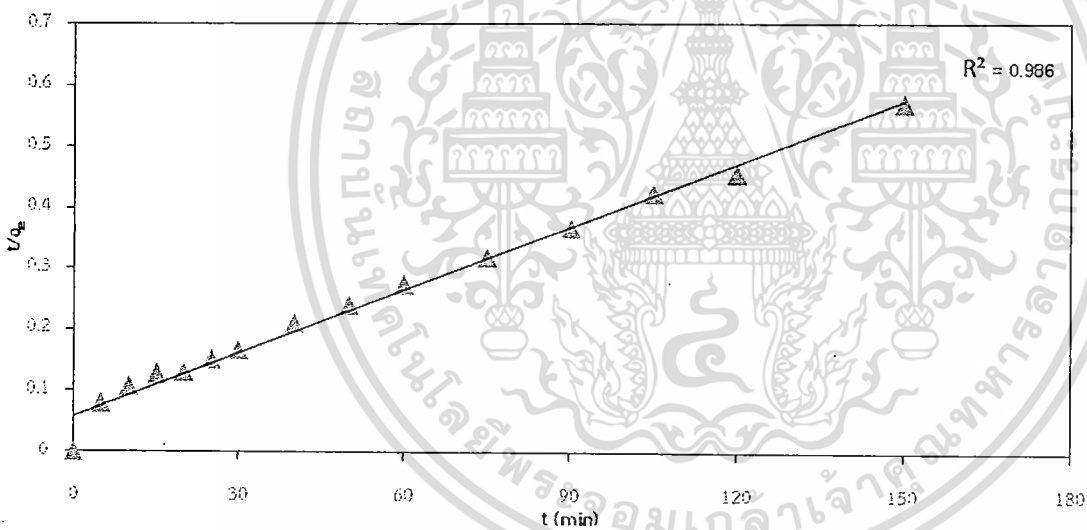
จากรูปแบบเชิงเส้นของ Pseudo-second order rate equation (สมการที่ (2-27)) เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟระหว่าง t/q_e กับ t และพิตกราฟด้วยเส้นตรง ดังรูปที่ 4-19 ถึง 4-24



รูปที่ 4-19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm

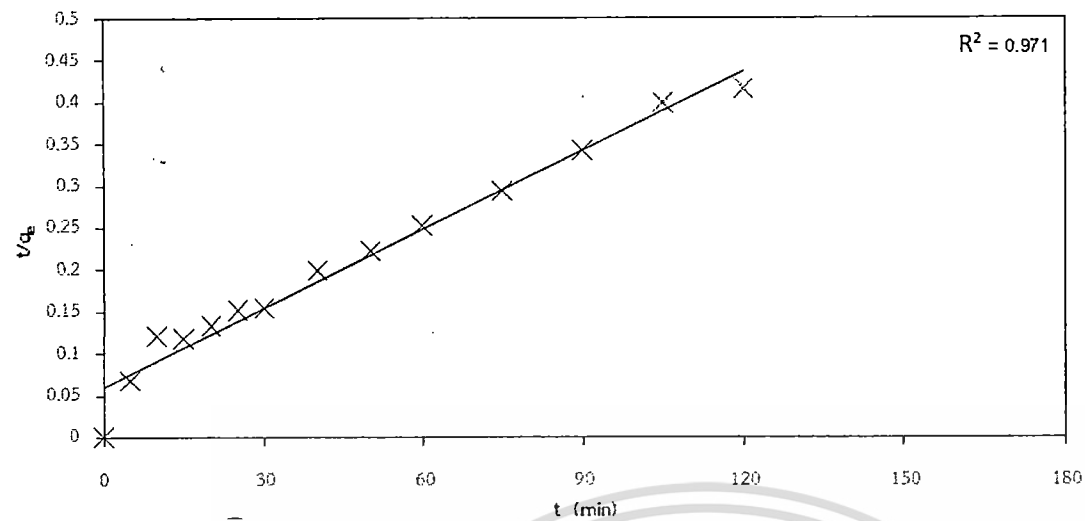


รูปที่ 4-20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 120 ppm

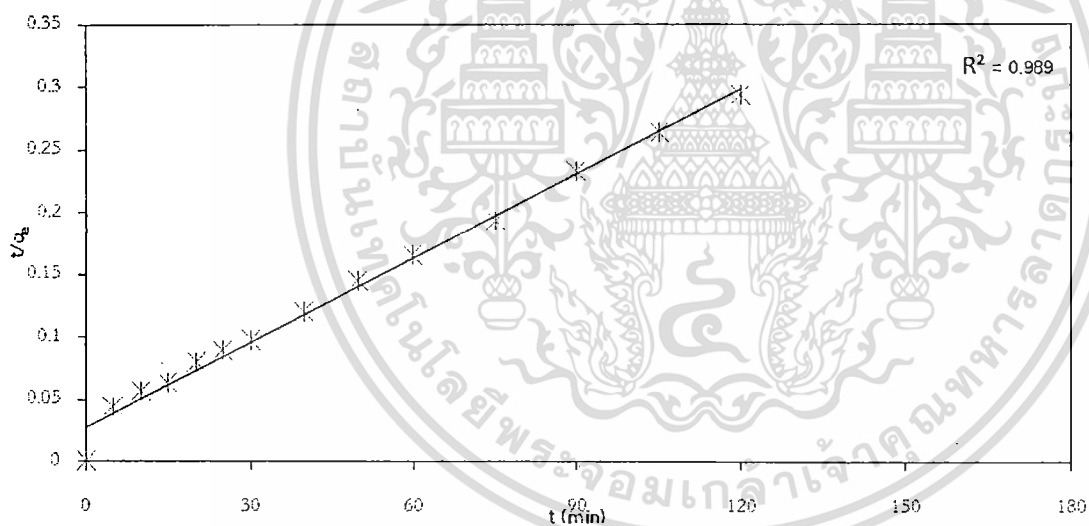


รูปที่ 4-21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 140 ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

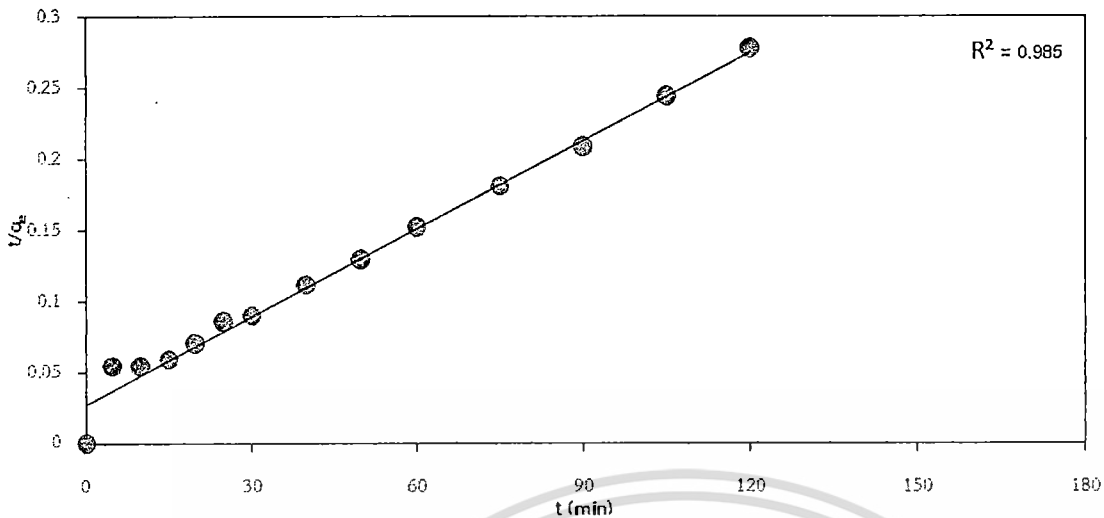


รูปที่ 4-22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 160 ppm



รูปที่ 4-23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 180 ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-24 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง t/q_e กับ t ของแบบจำลอง Pseudo-second order ของการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ppm

จากแบบจำลองทั้ง 2 แบบ เมื่อนำข้อมูลการทดลองมาวาดกราฟและทำการฟิตข้อมูลด้วยเส้นตรง ดังรูปที่ 4-13 ถึง 4-24 สามารถคำนวณค่าคงอัตราการดูดซับ (k_a) ค่า q_e และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ได้ดังตารางที่ 4-5

ตารางที่ 4-5 แสดงค่าคงที่อัตราการดูดซับของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ค่า pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm

Concentration (ppm)	q_e (exp.*)	Pseudo- first order			Pseudo-second order		
		q_e (cal.**)	k_a (min^{-1})	R^2	q_e (cal.**)	k_a (g/mg min)	R^2
100	195.54	120.94	0.0233	0.89	200.00	0.00048	0.99
120	252.92	184.20	0.0173	0.89	243.90	0.00028	0.98
140	294.13	210.92	0.0151	0.94	294.12	0.00019	0.99
160	328.02	256.83	0.0157	0.96	322.58	0.00016	0.97
180	419.28	304.72	0.0278	0.97	434.78	0.00019	0.99
200	461.67	317.44	0.0236	0.94	476.19	0.00016	0.99

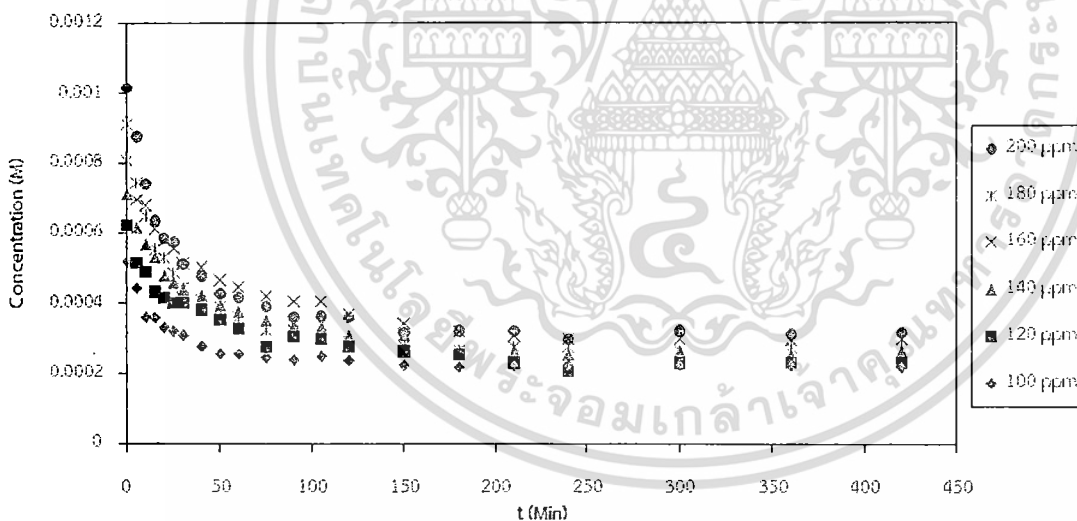
*exp. คือ ค่าที่ได้จากการทดลอง **cal. คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณตามสมการแบบจำลอง นั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4-5 เมื่อตรวจค่าความถูกต้องจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ พบว่ากราฟของสมการแบบจำลอง Pseudo-second order สอดคล้องกับสมการเส้นตรงมากกว่า กราฟของสมการแบบจำลอง Pseudo-first order นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ที่คำนวณได้จากแบบจำลองทั้ง 2 แบบ กับค่าความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลองที่สภาวะสมดุล พบว่าค่าที่คำนวณจากสมการแบบจำลอง Pseudo-second order มีแนวโน้มใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง มากกว่าค่าที่คำนวณจากสมการแบบจำลอง Pseudo-first order แสดงว่า ข้อมูลผลการทดลองสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order มากกว่า นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าคงที่ อัตราการดูดซับที่คำนวณได้จากสมการ Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ พบว่าค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.00024 g/mg min

4.4 การหาค่าคงที่อัตราการดูดซับด้วยวิธี “Extended geometric method”

ในการศึกษาหาค่าคงที่อัตราการดูดซับด้วยวิธี “Extended geometric method” สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้สมการหาค่าคงที่อัตราการดูดซับที่ประยุกต์ใช้กับแบบจำลองของไอโซเทอร์มแบบ แลงเมียร์ (สมการที่ (2-39) และ (2-40)) จากผลการทดลอง ที่ค่า pH 11 สามารถนำมาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้น (Molar) กับเวลา (min) ได้ดังรูปที่ 4-25

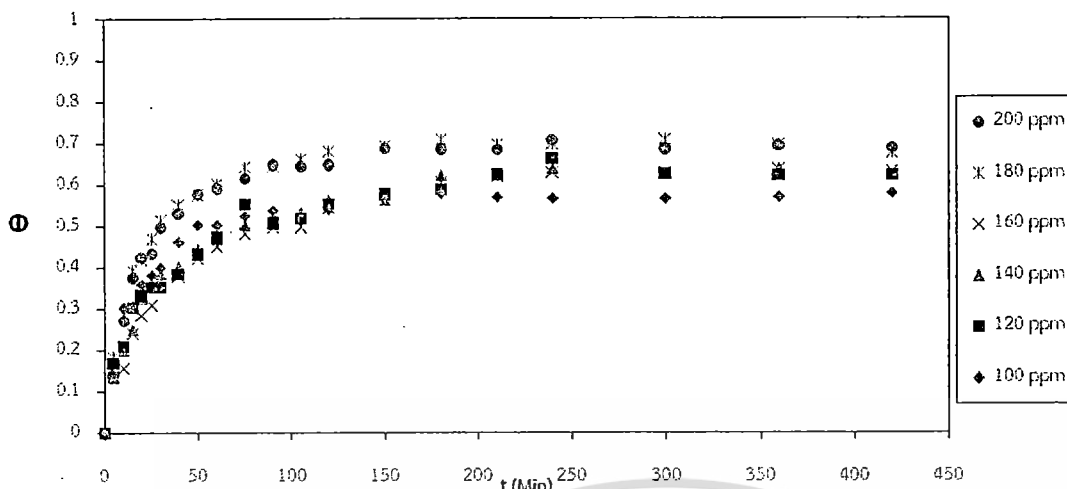


รูปที่ 4-25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น (Molar) กับ t (min) ของการดูดซับ สารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11

4.4.1 การหาค่า k_0

ในการหาค่า k_0 (หัวข้อที่ 2.11.3) หาได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t ในช่วงแรกที่มีความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t มีลักษณะเป็นเส้นตรง (รูปที่ 2-1) เมื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองมาหาค่า θ (Fraction of covered surface) โดยหาจากปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับส่วนด้วยความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู สามารถวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t ได้ดังรูปที่ 4-26

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t ที่ค่า pH 11 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm

จากรูป 4-26 สามารถหาค่า k_0 จากค่าความชันของกราฟในช่วงแรก ที่ความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับ t มีลักษณะเป็นเส้นตรง ดังตารางที่ 4-6

ตารางที่ 4-6 แสดงค่า k_0 ของความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู (ppm)	ค่า k_0 (1/min)
100	0.030
120	0.021
140	0.016
160	0.015
180	0.030
200	0.023

4.4.2 การหาค่าคงที่อัตราการดูดซับ (k_a) ของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์

จากค่า k_0 ในตารางที่ 4-6 สามารถคำนวณหาค่า k_a ได้จากสมการที่ (2-30) โดยที่ค่า β

$= \frac{W_c q_m}{M_{As} V}$ (สมการที่ (2-34)) ซึ่งจากการคำนวณจะได้ค่า β เท่ากับ 1.09×10^{-3} (M) และสามารถคำนวณค่า

k_a จะได้อ้างอิงตารางที่ 4-7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-7 แสดงค่า k_a ของความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู (ppm)	ค่า k_a (1/M min)
100	78.92
120	45.91
140	30.44
160	23.98
180	40.49
200	29.07

จากการคำนวณด้วยวิธี “Extended geometric method” และสมการแบบจำลอง Pseudo-second order เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าคงที่ของอัตราการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ได้ผลดังตารางที่ 4-8

ตารางที่ 4-8 เปรียบเทียบค่า k_a จากวิธี “Extended geometric method” และค่า k_a จากแบบจำลอง Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ

ความเข้มข้นเริ่มต้นของ สารหนู (ppm)	ค่า k_a (1/M min)	ค่า k_a (g/mg min)	ค่า k_a จาก Pseudo-second order (g/mg min)
100	78.92	0.00032	0.00048
120	45.91	0.00018	0.00028
140	30.44	0.00012	0.00019
160	23.98	0.00010	0.00015
180	40.49	0.00016	0.00019
200	29.07	0.00012	0.00015

เมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการดูดซับที่คำนวณได้จากวิธี “Extended geometric method” ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ พบว่าค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.00017 g/mg min

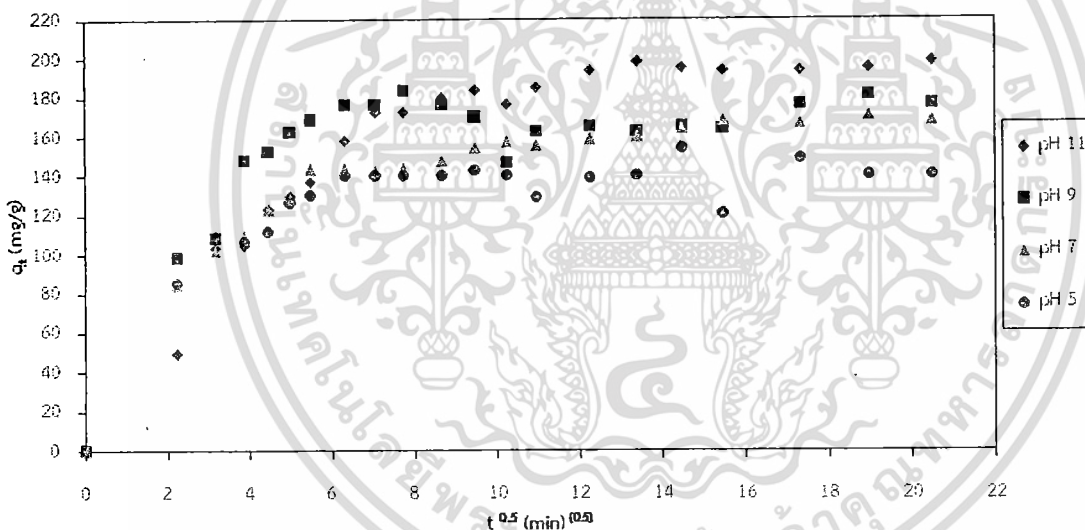
จากตารางที่ 4-8 พบว่าค่าคงที่อัตราการดูดซับของทั้ง 2 วิธี มีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ จากสมการที่ (2-55)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ © 2015 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้ (2-55) ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

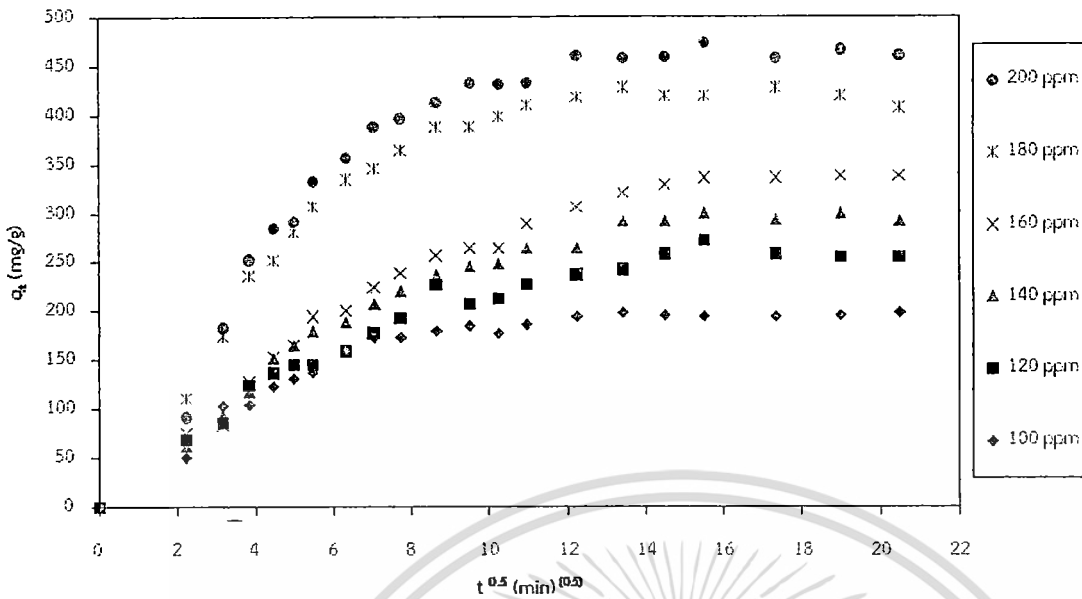
เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า C_0 กับค่า $\beta\theta$ หากค่า $C_0 \gg \beta\theta$ จนสามารถละทิ้งเทอม $\beta\theta$ ได้ ผลของการทดลองจะเป็นไปตามสมมติฐานของแบบจำลอง Pseudo-first order แต่ในงานวิจัยนี้เมื่อทำการคำนวณค่า $\beta\theta$ แล้ว พบว่าค่าดังกล่าวมีค่าไม่ต่างจากค่า C_0 มากนัก ทำให้ไม่สามารถตัดเทอมของ $\beta\theta$ ที่ทิ้งได้ ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันอีกทางหนึ่งได้ว่า การดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมมีความสอดคล้องกับสมมติฐานของแบบจำลองของ Pseudo-second order มากกว่า

4.5 การศึกษากลไกการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สมการแบบจำลอง Intraparticle diffusion (หัวข้อ 2.12 และสมการที่ (2-41)) ในการศึกษากลไกการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยนำข้อมูลการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ จะได้กราฟที่มีค่าความชันเป็น k_i โดยที่ค่า k_i เป็นค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ผ่านของสารหนู ไปยังสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมดังรูปที่ 4-27 และ 4-28



รูปที่ 4-27 กราฟ Intraparticle diffusion ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ pH 5 7 9 และ 11



รูปที่ 4-28 กราฟ Intraparticle diffusion ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm

จากรูปที่ 4-27 และ 4-28 พบว่า สามารถแบ่งช่วงกราฟได้เป็นกราฟเส้นตรง 3 ช่วง โดยแต่ละช่วงมีค่าความชันต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ของแบบจำลอง Intraparticle diffusion แบบที่ 2 (หัวข้อ 2.12) แสดงว่า กระบวนการดูดซับในการทดลองนี้น่าจะเป็นกระบวนการดูดซับหลายขั้นตอน ซึ่งในการทดลองนี้ปรากฏขั้นตอนกระบวนการดูดซับ 3 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรก กราฟมีค่าความชันมาก อัตราการแพร่ของสารหนูน่าจะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์ม ในขณะที่ช่วงที่ 2 จะมีลักษณะเป็นช่วงที่มีความชันลดลง อัตราการแพร่ของสารหนูน่าจะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนของการแพร่ภายในรูพรุน และขั้นที่ 3 กราฟมีลักษณะขนานแกนนอน (ความชันเป็นศูนย์) ซึ่งน่าจะเป็นช่วงที่การแพร่ของสารหนูเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล [45, 46, 48] ดังนั้น จึงสามารถอธิบายขั้นตอนการดูดซับ สารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเริ่มจากการเคลื่อนที่ของสารหนูจากสารละลายแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของของเหลวไปที่ผิวภายนอกของ สารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม จากนั้นสารหนูเกิดการแพร่เข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม และเกิดการดูดซับสารหนูภายในรูพรุนของสารดูดซับตามลำดับ นอกจากนี้สามารถหาค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของสารหนู จากรูปที่ 4-27 และ 4-28 ได้ดังตารางที่ 4-9 และ 4-10 ตามลำดับ

ตารางที่ 4-9 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ppm ที่ค่า pH 5 7 9 และ 11

pH	k_i (mg/g-min ^{-0.5})		
	k_{i1}	k_{i2}	k_{i3}
5	35.34	16.03	0.07
7	25.39	2.58	0.25
9	37.02	15.55	0.08
11	26.14	4.56	0.18

ตารางที่ 4-10 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ของสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม ที่ pH 11 และค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100 120 140 160 180 และ 200 ppm

ความเข้มข้นเริ่มต้น (ppm)	k_i (mg/g-min ^{-0.5})		
	k_{i1}	k_{i2}	k_{i3}
100	26.14	4.56	0.18
120	28.03	13.34	0.64
140	32.12	11.24	0.23
160	32.87	13.68	1.13
180	55.18	16.03	0.00
200	63.47	16.14	0.21

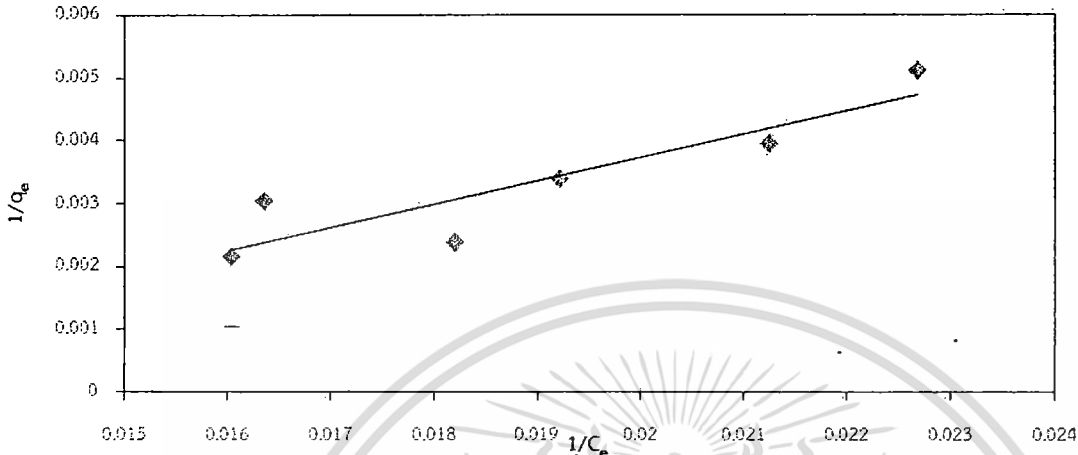
จากตารางที่ 4-9 และ 4-10 พบว่า ค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ผ่านของสารหนูในชั้นแรก (k_{i1}) มากกว่าชั้นที่สอง (k_{i2}) และชั้นที่สาม (k_{i3}) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูเพิ่มมากขึ้น ค่าคงที่อัตราเร็วของการแพร่ผ่านสารหนูในชั้นแรกและชั้นที่สองมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น น่าจะเป็นผลมาจากแรงผลักดันของสารหนูที่เพิ่มขึ้น ตามความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนูที่เพิ่มขึ้น

4.6 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับสารหนู

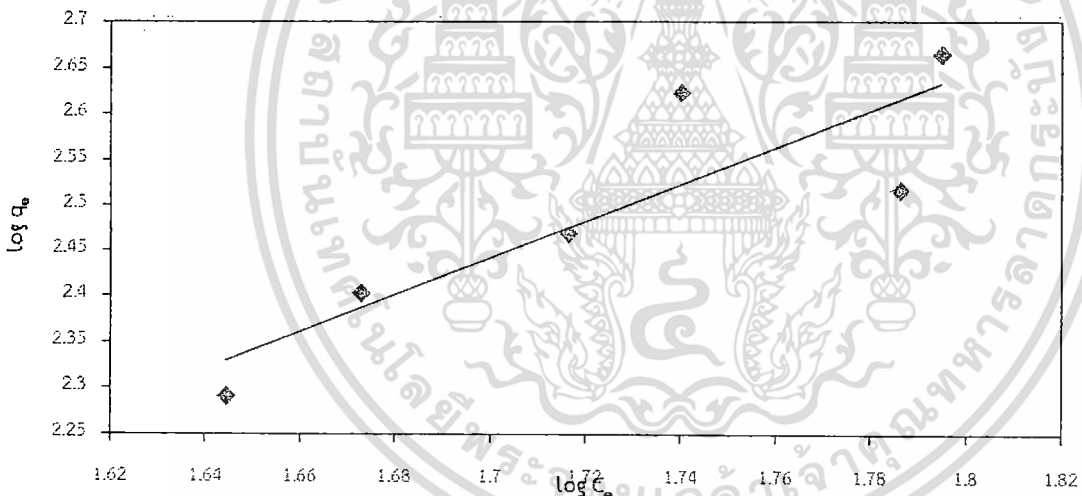
ในงานวิจัยนี้ ศึกษารูปแบบการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยใช้สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับ 2 แบบ คือ สมการไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (สมการที่ (2-42)) และสมการไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิช (สมการที่ (2-45))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำผลการทดลองมาคำนวณตามสมการเส้นตรงของสมการแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ (สมการที่ (2-43)) และสมการเส้นตรงของสมการแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิช (สมการที่ (2-46)) ได้ผลดังรูปที่ 4-29 และ รูปที่ 4-30 ตามลำดับ



รูปที่ 4-29 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม



รูปที่ 4-30 ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรุนดลิชของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

จากรูปที่ 4-29 และ 4-30 สามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองไอโซเทอร์ม การดูดซับ ทั้ง 2 แบบ ดังตารางที่ 4-11 โดยที่ค่าความถูกต้องของไอโซเทอร์ม พิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ที่มีค่าใกล้เคียง 1 มากที่สุด

ตารางที่ 4-11 แสดงค่าพารามิเตอร์ไอโซเทอร์มของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วย สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
K_L [L/mg]	q_m [mg/g]	R^2	K_F [L/g]	$1/n$	R^2
0.01	270.27	0.81	9.51	2.26	0.76

จากตารางดังกล่าว พบว่าข้อมูลของการทดลองสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่าสมการการดูดซับแบบฟรุนดลิช ดังนั้นอธิบายได้ว่า การดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมมีแนวโน้มเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวที่บริเวณผิวด้านนอกของสารดูดซับ นอกจากนี้จากแบบจำลองของแลงเมียร์ สันนิษฐานว่าบริเวณพื้นผิวที่เกิดการดูดซับมีลักษณะเหมือนกันหมด (Homogeneous site) ไม่มีการทำปฏิกิริยาระหว่างสารดูดซับ (No significant interaction among adsorbed species) และอัตราเร็วในการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับแปรผันตรงกับแรงผลักดัน ต่อหนึ่งหน่วยเวลาและพื้นที่ [39]

จากผลการทดลองที่สอดคล้องกับแบบจำลองของไอโซเทอร์มการดูดซับแบบแลงเมียร์ สามารถนำมาทำนายลักษณะของการดูดซับด้วยการพิจารณาจากค่าคงที่การแยกตัว (R_L) (สมการที่ (2-44)) คำนวณได้ผลดังตารางที่ 4-12 จากการคำนวณค่าคงที่การแยกตัวพบว่า ค่าดังกล่าวมีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงถึงสถานการณ์การดูดซับที่ดี [25]

ตารางที่ 4-12 แสดงค่าคงที่การแยกตัวของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ในการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

ความเข้มข้นเริ่มต้น (ppm)	R_L
100	0.500
120	0.454
140	0.417
160	0.385
180	0.357
200	0.333

4.7 การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารดูดซับชนิดต่างๆ

จากผลการทดลองพบว่า สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมสามารถทำการดูดซับสารหนูในปริมาณมากที่สุด (Maximum adsorption capacity, q_m) มีค่าเท่ากับ 285.71 มิลลิกรัมของสารหนูต่อกรัมของสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม (mg/g) ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับสารดูดซับชนิดอื่นๆ ได้ผลดังตารางที่ 4-13

ตารางที่ 4-13 แสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสารหนูของสารดูดซับชนิดต่างๆ

ชนิดสารดูดซับ	ช่วงความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/L)	ช่วง pH	q_m (mg/g)	เอกสารอ้างอิง
Copper (II) oxide nanoparticles	0.5-1.0	3.6-11.6	1.10	[54]
Char-carbon	193.3-992.0	2.2	89.00	[55]
Activated carbon	193.3-992.0	5.4	29.90	[55]
Amorphous Iron hydroxide (HFO)	0-60	9	28.00	[56]
Goethite	0-60	9	22.00	[56]
$Fe_x(OH)_y$ -Montmorillonite	0-60	9	13.00	[56]
Ti_xH_y -Montmorillonite	0-60	9	13.00	[56]
Oxisol	10-1000	5.5	2.60	[57]
Gibbsite	10-1000	5.5	3.60	[57]
Goethite	10-1000	5.5	7.50	[57]
สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม	100	5	154.57	งานวิจัยนี้
สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม	100	7	170.92	งานวิจัยนี้
สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม	100	9	181.18	งานวิจัยนี้
สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม	100-200	11	270.27	งานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4-13 เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสารหนู ด้วยสาร
 สังกะสีจากเปลือกหอยนางรม กับสารดูดซับชนิดต่างๆ พบว่าที่ค่า pH 5 สารสังเคราะห์จากเปลือกหอย
 นางรมมีความสามารถในการดูดซับสารหนู เท่ากับ 154.57 mg/g มีค่ามากกว่า สารดูดซับ Oxisol
 Gibbsite Goethite และ Activated carbon ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับ สารหนูเท่ากับ 2.60 3.60
 7.50 และ 29.90 mg/g ตามลำดับ ที่ค่า pH 9 สารสังเคราะห์จาก เปลือกหอยนางรมมีความสามารถในการ
 ดูดซับสารหนู เท่ากับ 181.18 mg/g ซึ่งมีความมากกว่า สารดูดซับ Amorphous Iron hydroxide (HFO)
 Goethite $Fe_x(OH)_y$ -Montmorillonite และ Ti_xH_y -Montmorillonite ที่มีความสามารถในการดูดซับสารหนู
 เท่ากับ 28.00 22.00 13.00 และ 13.00 mg/g ตามลำดับ นอกจากนี้ที่ค่า pH 11 สารสังเคราะห์จากเปลือก
 หอยนางรมมีความสามารถในการดูดซับสารหนู เท่ากับ 270.27 mg/g มากกว่าสารดูดซับ Copper (II) oxide
 nanoparticles ที่มีค่าเท่ากับ 1.10 mg/g จากตารางดังกล่าว พบว่าสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมที่ค่า
 pH 11 มีความสามารถในการดูดซับสารหนูได้ดีที่สุด แต่ในการปฏิบัติการจริง ควรทำที่ค่า pH 7 ถึงแม้ว่า
 ที่ค่า pH ดังกล่าวจะมีความสามารถในการดูดซับสารหนูเท่ากับ 170.92 mg/g ซึ่งน้อยกว่าความสามารถในการ
 ดูดซับสารหนูที่ค่า pH 11 แต่ที่ค่า pH 7 ซึ่งมีลักษณะเป็นกลาง สามารถทำการปรับระบบให้อยู่ในช่วง pH
 ดังกล่าวได้ง่าย ไม่ส่งผลเสียต่อระบบ และสภาพแวดล้อมที่มีปัญหาเนื่องมาจากการกัดกร่อนของสภาวะที่เป็น
 กรด หรือเบส

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดสารหนูออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม โดยทำการทดลองแบบกะ เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการใช้สารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม นำมาดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ จากนั้นหาประสิทธิภาพของสารดูดซับ และทำการศึกษาคินิติกไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์ของกระบวนการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับดังกล่าว ซึ่งจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ ดังนี้ –

1. เมื่อทำการเผาเปลือกหอยนางรมที่อุณหภูมิ 700 °C ในอากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมด้วยวิธี X-ray fluorescence พบว่าสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมมีส่วนประกอบของ แคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 97 ซึ่งสารดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำจากนั้นจะเกิดการฟอร์มตัวอยู่ในรูปแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่บริเวณผิวของสารดูดซับ

2. สารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมสามารถดูดซับสารหนูได้ โดยพบว่าที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่ค่า pH 11 มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารหนูมากที่สุด ซึ่งสารสังเคราะห์จาก เปลือกหอยนางรมมีประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูเท่ากับ 57.85% และเมื่อความเข้มข้นของสารหนูเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น

3. จากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ ทั้งผลกระทบของค่า pH และผลของความเข้มข้นตั้งต้นของสารหนูที่มีผลต่อกระบวนการดูดซับ พบว่าการดูดซับสารหนูด้วยสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม สอดคล้องกับแบบจำลอง Pseudo-second order มากกว่าแบบจำลอง Pseudo-first order

4. จากการคำนวณหาค่าคงที่อัตราการดูดซับด้วยวิธี “Extended geometric method” พบว่า มีอัตราการดูดซับโดยเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 0.00017 g/mg min ซึ่งเมื่อนำผลการคำนวณค่าคงที่อัตราการดูดซับที่ได้จากวิธีดังกล่าว มาทำการเปรียบเทียบกับผลการคำนวณหาค่าคงที่อัตราการดูดซับด้วยแบบจำลองการดูดซับของ Pseudo-second order ซึ่งมีอัตราการดูดซับโดยเฉลี่ยเท่ากับ 0.00024 g/mg min พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้จากการคำนวณเปรียบเทียบผลของค่า $\beta\theta$ กับค่าความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0) พบว่าค่าของความเข้มข้นเริ่มต้น และค่า $\beta\theta$ มีค่าไม่ต่างกันมาก แสดงว่าเทอมของ $\beta\theta$ มีผลต่ออัตราการดูดซับ ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันอีกทางหนึ่งได้ว่า การดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม มีความสอดคล้องกับสมมติฐานของแบบจำลองของ Pseudo-second order

5. จากการศึกษากลไกของการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม พบว่าในการทดลองนี้ กระบวนการดูดซับประกอบด้วย 3 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกอัตราการแพร่ของสารหนูน่าจะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์ม ขั้นตอนที่ 2 อัตราการแพร่ของสารหนูน่าจะถูกควบคุมด้วยขั้นตอนของการแพร่ผ่านภายในรูพรุน และขั้นที่ 3 น่าจะเป็นช่วงที่การแพร่เริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นจึงสามารถอธิบายขั้นตอนการดูดซับสารหนูในน้ำเสียสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง โดยเริ่มจากการเคลื่อนที่ของสารหนูจากสารละลายแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของของเหลวไปที่ผิวภายนอกของสารดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม จากนั้นสารหนูเกิดการแพร่เข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับดังกล่าว และเกิดการดูดซับสารหนูภายในรูพรุนของสารดูดซับ ตามลำดับ

6. จากการศึกษาชนิดของไอโซเทอมการดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมพบว่าค่าไอโซเทอมสอดคล้องกับสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ มากกว่าสมการการดูดซับแบบฟรุนดลิช ดังนั้นอธิบายได้ว่า การดูดซับสารหนูด้วยสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรมจะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ที่บริเวณผิวด้านนอกของสารดูดซับ นอกจากนี้จากแบบจำลองดังกล่าว สันนิษฐานว่าบริเวณพื้นผิวที่เกิดการดูดซับมีลักษณะเหมือนกันหมด ไม่มีการทำปฏิกิริยาระหว่าง สารถูกดูดซับด้วยกัน และอัตราเร็วในการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับแปรผันตรงกับแรงผลักดัน ต่อหนึ่งหน่วยเวลาและพื้นที่

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการดูดซับ
2. ควรศึกษาการดูดซับสารหนูชนิดอื่น เช่น สารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +5 (Pentavalent compounds) เพราะในธรรมชาติ สารหนูไม่ได้เสถียรอยู่ในรูปที่มีเลขออกซิเดชัน +3 เท่านั้น
3. ควรศึกษาลักษณะของสารดูดซับที่ส่งผลต่อกลไกการดูดซับ และอัตราการดูดซับ เช่น ขนาดของรูพรุน ลักษณะพื้นผิว และขนาดของสารดูดซับ เป็นต้น
4. ควรทำการศึกษากระบวนการคายซับของสารหนูในสารสังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Shama,V.K. and M.Sohn. 2009. "Aquatic arsenic: Toxic, speciation, transformations, and remediation." *Environment International*. 35 : 743-759.
- [2] อานนท์ ทรงศิริกุล. 2537. "ผลกระทบจากน้ำท่วมต่อการตกค้างของสารหนูในบ่อน้ำผิวดิน ที่อำเภอรัตนบุรี จังหวัดนครราชสีมา ภาคใต้ของประเทศไทย." **ปริญญาานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยมหิดล.**
- [3] เจนวิทย์ วงษ์ศานูนและคณะ. 2554. "ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับความเสี่ยงที่จะได้รับสารหนูจากการบริโภคดินที่ปนเปื้อนโดยไม่ได้ตั้งใจของประชาชนในพื้นที่อำเภอด่านช้าง จังหวัดสุพรรณบุรี." **วารสารวิชาการมหาวิทยาลัยกรุงเทพ**. 10 (2) : 81-95.
- [4] วิจิตรา วงศ์พร้อมรัตน์ และ ชัชพล สุวรรณประภา. 2552. "การดูดซับอออนของโลหะหนักในน้ำเสียโดยตัวดูดซับจากเปลือกหอยนางรม." **ปริญญาานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.**
- [5] Miller, T.C. 1960. "A STUDY OF THE REACTION BETWEEN CALCIUM OXIDE AND WATER." **NATIONAL LIME ASSOCIATION**
- [6] ชัชนันท์ สุชากุลวิรัฐ, ชูติศรณ์ วัฒนาศรีสกุล และนภาดาว สบายใจ. 2554. "การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับโลหะแคดเมียมในน้ำเสียโดยใช้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม". **ปริญญาานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.**
- [7] นนทชัย เพิ่มพงศาเจริญ, ปวีณา พลนวน และ วิทวัส คุณานิช. 2553. "การศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยนางรม." **ปริญญาานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.**
- [8] Marie, E.M. 1990. "An Uptake on Arsenic Clinics in Laboratory Medicine". 10 : 459-472.
- [9] Elder, J.F. 1988. "Metal Biogeochemistry in Surface Water System." **US.Geological Survey Circular.**
- [10] Willson, F.H. and D.B. Hawkin. 1987. "Arsenic in Stream Sediments and Groundwater (Fairbank Area Alaska)." **Environ.Geo.** 2 : 195-202.
- [11] เกษม จันท์จรูญพงษ์. 2519. "ธรณีเคมีของสารหนูและการใช้ประโยชน์ในการสำรวจแร่." **ข่าวสารธรณีวิทยา**. 12 : 36-43.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Boyle, R.W. and I.R. Jonasson. 1973. "The Geochemistry of Arsenic and Its Use as an Indicator Element in Geochemistry Prospecting." *J.Geochem Explor.* 2 : 272-279.
- [13] พีรดา ภักดีพิน. 2548. "การหาอัตราส่วนรูปลักษณ์ของสารหนู As(III) ต่อ As(V) ในน้ำ." **วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเคมี, มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์.**
- [14] ศิริพร สิงห์ทอง และคณะ. 2547. "การศึกษาสถานการณ์โลหะหนักในน้ำบริโภคในพื้นที่เสี่ยงต่อสารหนูของประเทศไทย." **สำนักโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม.**
- [15] ชัยวัฒน์ อาจแก้ว ภาณุ ตำนวนิชกุล และ สุนิสา สมิธากร. 2548. "การดูดซับสารหนูโดยใช้ชานอ้อย." **วารสารการประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติครั้งที่ 10.** 17(2) : 26-31
- [16] มาลี ลิขิตชัยกุล. 2542. "การศึกษาปริมาณสารหนูในน้ำ ตะกอน และดิน จังหวัดเพชรบุรี." **วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.**
- [17] ละออง วุฒิพันธุ์. 2550. "การดูดซับสารหนูของดินลูกรัง หินปูนฝุ่น ปูนขาว และเถ้าลอยในดินที่ปนเปื้อนสารหนู." **วารสารสงขลานครินทร์ วทท. 29 (ฉบับพิเศษ 2) : 401-411.**
- [18] วิมลรรศานา อุทธะอ่อน. 2548. "การบำบัดสารหนูด้วยการดูดซับ" **ปริญญาานิพนธ์หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.**
- [19] Mohan, D. and C.U. Pittman Jr. 2007. "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review." *Journal of Hazardous Materials.* 142 : 1-53.
- [20] Burguera, M. and J. Burguera. 1997. "Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples." *Talanta.* 44(9) : 1581-1604.
- [21] ปารมี เพ็งปรีชา. "มารู้จักสารหนูกันเถอะ". **วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี : 47-53**
- [22] Choong, T.S.Y. et al. 2007. "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview." *Desalination.* 217(1-3): p. 139-166
- [23] Johnston, R. and H. Heijnen. "Safe Water Technology for Arsenic Removal."
- [24] Jong, T. and D.L. Parry. 2003. "Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs." *Water Research.* 37(14) : 3379-3389.
- [25] วีรนุช หลาง และคณะ. 2009. "แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับและการคายสารหนูในดินปนเปื้อนด้วยเส้นใยไรโซวิทที่เจริญและถูกตรึงในเม็ดโคโคซาน." *Environment and Natural Resource.* 7(2) : 82-97.
- [26] SuZuki.M. 1990. "Adsorption Engineering." Tokyo : Elsevier.Inc.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [27] เกวลี ชันร์ชัยภูมิ, จุฬารัตน์ ขนไทย และ จุฬารัตน์ เลิศคุณาสรรค์. 2551. “การศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับโครเมียม (III) โดยใช้ไคโตซาน และไคโตซานที่ปรับปรุงโครงสร้างด้วยกลูตาออลดีไฮด์”. **ปริญญานิพนธ์หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.**
- [28] CASTELLAN, G.W. 1964. **PHYSICAL CHEMISTRY. ADDISON-WESLEY SERIES IN CHEMISTRY. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC.**
- [29] ชุตินา สัมหนักดี และพรพิมล พัดภู. 2544. “การดูดซับทองแดงและแคดเมียมในน้ำชะละลายจากกากตะกอนโดยใช้ไคโตซาน.” **ปริญญานิพนธ์หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.**
- [30] Escudero, C. et al. 2009. “Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads.” **Journal of Hazardous Materials.** 164(2-3) : 533-541.
- [31] Atesok, G., P. Somasundaran, and L.J. Morgan. 1988. “Adsorption properties of Ca²⁺ on Na-kaolinite and its effect on flocculation using polyacrylamides.” **Colloids and Surfaces.** 32(0) : 127-138.
- [32] Lü, J. et al. 2013. “Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent.” **Powder Technology.** 233(0) : 146-154.
- [33] Sverjensky, D.A.. 1994. “Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory.” **Geochimica et Cosmochimica Acta.** 58(14) : 3123-3129.
- [34] QUI, H. et al. 2009. “Critical review in adsorption kinetic models.” **Journal of Zhejiang University SCIENCE A.** 10(5) : 716-724.
- [35] Ho, Y.S. and G. McKay. 1999. “The sorption of lead(II) ions on peat.” **Water Research.** 33(2) : 578-584.
- [36] Lagergren S. 1891 **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** Vol. 24. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens : Hanlingar.
- [37] Malana, M.A., R.B. Qureshi, and M.N. Ashiq. “Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism.” **Chemical Engineering Journal.** 172(2-3) : 721-727.
- [38] Y.S.Ho. 2006. “Review of second-order model for adsorption system.” **J.Hazard.Mater.** 136 : 681-689.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [39] Neşe, Ö. and K. T. Ennil. 2008. "A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon." **Desalination**. **223**(1-3) : 174-179
- [40] Y.S.Ho and G.MCKAY. 1999. "Pseudo-second order model for sorption processes." **Process Biochemistry**. **34** : 451-465.
- [41] Azizian, S., M. Haerifar, and J. Basiri-Parsa. 2007. "Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Frundlich kinetic." **Chemosphere**. **68** : 2040-2046.
- [42] Urbano, B.F., et al. "Equilibrium and kinetic study of arsenic sorption by water-insoluble nanocomposite resin of poly[N-(4-vinylbenzyl)-N-methyl-d-glucamine]-montmorillonite." **Chemical Engineering Journal**. **193-194**(0) : 21-30.
- [43] กัญทิลา ขำวิจิตราภรณ์ และ มจรุส ไกรเลิศศิลป์. 2552. การกำจัดโลหะหนักแคดเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้ถ่านกระดุกหมูที่กระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์. **ปริญญาบัณฑิตสาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.**
- [44] Malash, G.F. and M.I. El-Khaiary. "Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models." **Chemical Engineering Journal**. **163**(3) : 256-263.
- [45] Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang. 2009. "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics." **Chemical Engineering Journal**. **153**(1-3) : 1-8.
- [46] Srivastava, V.C., et al. 2006. "Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA." **Journal of Hazardous Materials**. **134**(1-3) : 257-267.
- [47] Ofomaja, A.E. "Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust." **Bioresource Technology**. **101**(15) : 5868-5876.
- [48] โกวิทย์ ปิยมงคล และคณะ. 2551. "จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากโรงงานชุบโลหะโดยใช้โคโคซานเรซิน." **วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ**. **18**(1) : 68-79.
- [49] Faust, S.D. and O.M. Aly. 1987. "*Adsorption Processes for Water Treatment*." **Butterworth: Stoneham**. : 217-225
- [50] Zawani Z, Luqman Chuah A, and Thomas S.Y. Choong. 2009. "Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the
- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ผ่านการคัดลอกมาเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKS-AC).” **European Journal of Scientific Research**. . 37(1) : 63-71.

- [51] Elouear, Z., et al. .2008. “*Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock.*” **Journal of Hazardous Materials**. 156(1-3) : 412-420.
- [52] Yoon, G.-L., et al. 2003. “Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell.” **Waste Management**. 23(9) : 825-834.
- [53] Ho, Y.S. and G. McKay. 1998. “A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents.” **Process Safety and Environmental Protection**. 76(4) : 332-340.
- [54] Goswami, A., P.K. Raul, and M.K. Purkait. “Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles.” **Chemical Engineering Research and Design**. 90(9) : 1387-1396.
- [55] Pattanayak, J., et al. 2000. “A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents.” **Carbon**. 38(4) : 589-596.
- [56] Lenoble, V., et al. 2002. “Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides.” **Journal of Colloid and Interface Science**. 255(1) : 52-58.
- [57] Ladeira, A.C.Q. and V.n.S.T.C. Ciminelli. 2004. “Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents.” **Water Research**. 38(8) : 2087-2094.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Arsenite Adsorption on the Adsorbent Synthesized from Oyster Shells

P. Khownpurk* and W. Chandra-ambhon

School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
 Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Corresponding author: E-mail pichnipa.k@gmail.com

ABSTRACT

Arsenic is toxic to environment and human health. The toxicity of As(III) is more than that of As(V). In this work, synthesized oyster shell powder was used as an adsorbent to remove As(III) from synthetic contaminated water. The adsorbent was prepared by calcining oyster shell at 700 °C in air for 8 hours and characterized by using XRD, XRF and BET techniques. The result showed that calcining oyster shell at 700 °C in air for 8 hours caused calcium carbonate, the main component in oyster shells, to transform into calcium oxide. Adsorption isotherm and kinetics of As(III) adsorption on the adsorbent synthesized from oyster shell were determined from batch tests. The effect of pH and initial As(III) concentration on adsorption efficiency were investigated. The result showed that at the initial concentration of 100 ppm, the highest efficiency was obtained at pH 11. Furthermore, the adsorption of As(III) increased with increasing its initial concentration. Langmuir and Freundlich isotherms were used to describe the equilibrium data. It was found that the data were best fit with Langmuir isotherm with maximum monolayer adsorption capacity of 270.27 mg/ g. For kinetics study, pseudo-first order and pseudo-second order models were applied. It was found that the experimental data more correlated with pseudo-second order model than pseudo-first order one. The average adsorption rate was approximately 0.00024 g/mg min

Keywords: Adsorption, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics and Oyster shell synthesis.

I. INTRODUCTION

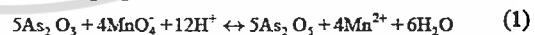
Arsenic is a heavy metal ion which causes skin, lung, bladder and kidney cancer, etc. The toxicity of As(III) is more than that of As(V). Adsorption is an effective technique for arsenic removal from contaminated water. This work aims to study As(III) removal by using an

adsorbent synthesized from oyster shell powder. The effect of pH and initial concentration of As(III) on adsorption performance were investigated. Pseudo-first order and pseudo-second order models were applied to study the kinetic adsorption. Langmuir and Freundlich isotherm models were used to determine adsorption behavior.

II. MATERIAL AND METHOD

The adsorbent was prepared by calcining oyster shell powder (particle size = 150-250 micron) at 700 °C in air for 8 hours and characterized by using XRD, XRF and BET techniques.

The adsorption experiments were performed in a batch reactor. Firstly, As₂O₃ was dissolved in deionized water in order to obtain 1,000 ppm of As(III) solution. After that this As(III) solution was diluted into 100-200 ppm with volume of 1,000 ml. The initial pH of solution was adjusted to be 5-11 by using 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solution. Then, 0.3 g of synthesized oyster shell powder was added into 1 L of As(III) solution and stirred. Finally, samples were taken at appropriate time interval. The As(III) concentration of samples were determined by titrating with potassium permanganate (KMnO₄) as the following equation.

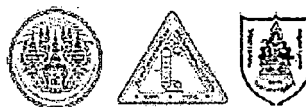


III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Characterization of Adsorbent

The prepared adsorbent was characterized by using XRD (XRD, XRD 6 100), XRF (X-ray fluorescence spectrometer Philips model PW2400) and BET (BELSORP MAX) techniques. The properties of adsorbent synthesized from oyster shell are shown in Table 1. As seen in Table 1, the main composition of the adsorbent is CaO. The specific area of the adsorbent is approximately 16 m²/g. The XRD result (not shown in this paper) showed that calcining oyster shell at 700 °C in air for 8 hours

The 4th TChE International Conference 2014
"Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"
Chiang Mai, Thailand, December 18-19, 2014



caused calcium carbonate, the major component in oyster shells, to transform into calcium oxide.

Table 1 The Properties of adsorbent synthesized from oyster shell

Properties	
Particle size	150-250 μm
Specific volume	3.6294 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$
Specific surface area	15.797 m^2/g
Total pore volume	0.018455 cm^3/g
Mean pore diameter	4.673 nm
The Compositions of adsorbent (%W/W)	
CaO	97.0
MgO	0.9
SiO ₂	0.4
Na ₂ O	0.5
SO ₃	0.5
P ₂ O ₅	0.2
Cl	0.1
Fe ₂ O ₃	0.1
Al ₂ O ₃	0.1
SrO	0.1
K ₂ O	0.1

2. Effect of pH on Adsorption Performance

The effect of variation of initial solution pH (5-11) on the adsorption of As(III) is present in Figure 1. The figure shows the change of As(III) concentration as a function of time. Figure 1 illustrates that there is a rapid drop of aqueous phase concentration within first 30 min. The rapid drop of As(III) concentration was due to more available active sites on sorbent. After 30 min As(III) concentration slowly decreased with time because of the decreasing of available active sites. Finally, As(III) concentration approach equilibrium at around 210 min. The maximum As(III) removal efficiency was observed at pH 11 with 57.85% efficiency.

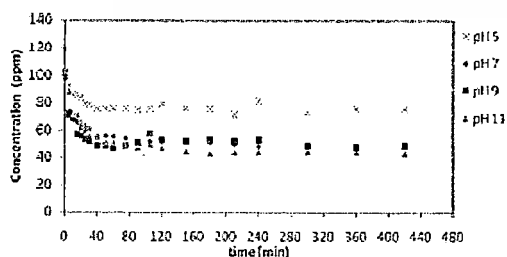


Figure 1 Concentration of As(III) in solutions with time at pH 5-11.

3. Effect of Initial Concentration on Adsorption Performance

The results of experiments are shown in Figure 2. This plot shows the relation of As(III) concentration over time at pH 11 for each initial concentrations of 100-200 ppm. The concentration of As(III) rapid dropped within 30 min because of vacant adsorbent sites and solute concentration gradient were still high. Later, the As(III) concentration slowly decreased due to the decrease in number of available adsorption sites and As(III) concentration. The adsorption reached equilibrium at approximately 150 min. Furthermore, the percent removal of As(III) at equilibrium increased from 57.85% to 68.75% as the initial concentration increased from 100 to 200 ppm. The increase in initial concentration increased the removal percent of As(III). The result indicates that when the initial As(III) concentration increased, the mass transfer driving force became larger, hence resulting in higher adsorption of As(III) on the adsorbent synthesized from oyster shell.

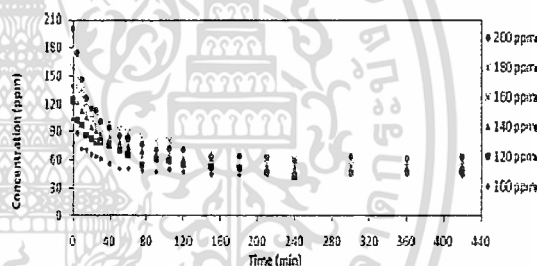


Figure 2 Concentration of As(III) in solutions with time at concentration 100-200 ppm.

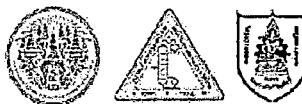
4. Kinetics Study

In order to study the kinetics of adsorption, pseudo-first order [1] and pseudo-second order [2] models were investigated to describe the As(III) adsorption onto adsorbent synthesized from oyster shell. The equations of those models were as the following.

$$\text{Pseudo-first order: } \frac{dq_t}{dt} = k_{a1}(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\text{Pseudo-second order: } \frac{dq_t}{dt} = k_{a2}(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

where q_t and q_e are the amount of As(III) adsorbed at time t and equilibrium (mg/g), respectively. The k_{a1} and k_{a2} are adsorption rate constants of pseudo-first order (l/min) and pseudo-second order (g/mg min), respectively.



The result of kinetics study (not shown in this paper) showed that the application of the pseudo-first order was not correlated with the adsorption of As(III). The poorly fitted kinetics profile was proven by the q_e values calculated from the model which were considerably lower than the ones obtained from experimental results. In the contrary, q_e values predicted from pseudo-second order model showed good agreement with the experimental q_e values. In addition, the experimental data correlated with pseudo-second order ($R^2 > 0.99$) than the other one. The result indicates that the As(III) removal by using adsorbent synthesis from oyster shell was better described by pseudo-second order than pseudo-first order. The average adsorption rate constant which was calculated from pseudo-second order is 0.00024 g/mg min.

5. Adsorption Isotherm Study

The adsorption isotherm was used to describe the adsorption behavior. Langmuir isotherm [3, 4] and Freundlich isotherm [3, 5] were investigated. The models were showed as follows.

$$\text{Langmuir isotherm: } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich isotherm: } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

where C_e is equilibrium concentration (mg/L). K_L is Langmuir equilibrium adsorption constant. Freundlich adsorption constants, K_F and $1/n$ are related to adsorption capacity and intensity of adsorption, respectively.

The results of adsorption isotherm study (not shown in this paper) showed that the experimental data correlated with Langmuir isotherm than Freundlich isotherm. The result demonstrated that As(III) adsorption on the adsorbent synthesized from oyster shell should be monolayer adsorption with maximum adsorption capacity of 270.27 mg/g.

IV. CONCLUSION

The present investigation shows that the highest efficiency of As(III) adsorption on the adsorbent synthesized from oyster shell was obtained at pH 11. The percent of As(III) removal increased with increasing initial concentration of As(III). The adsorption behavior of the adsorbent was best described by the Langmuir adsorption isotherm with the maximum monolayer capacity (q_m) of approximately 270.27 mg/g. The experimental data correlated with pseudo-second order model more than pseudo-first order one with the average adsorption rate constant of 0.00024 g/mg min.

V. REFERENCES

- [1] Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. ed. K.S. Vetenskapsakademiens. Vol. 24. Hanlingar, 1891, pp. 1-39
- [2] Ho, Y.S. and MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 1999, 451-465.
- [3] Sener, S. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 2008, 207-214.
- [4] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 2008, 337-346.
- [5] Tian, Y., Wu, M., Lin, X., Huang, P. and Huang, Y. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 2011, 10-16.

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นางวลัยรัตน์ จันทร์อัมพร.....

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล.

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วศ.บ.	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์	2541
วศ.ม.	วิศวกรรมปิโตรเคมี	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2545
Ph.D.	Chemical Engineering	The University of Manchester (United Kingdom)	2550

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)..... Solid oxide fuel cells.....

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2544	ทุนพัฒนาอาจารย์ เพื่อศึกษาระดับปริญญาโท	รัฐบาลไทย
2546	ทุนรัฐบาล ก.พ. เพื่อศึกษาต่อระดับปริญญาเอก	รัฐบาลไทย

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. W. Wongpromrat, H. Thaikhan, **W. Chandra-ambhorn**, S. Chandra-ambhorn, "Chromium Vaporisation from AISI 441 Stainless Steel Oxidised in Humidified Oxygen", Oxidation of Metals, 79(2013)529-540.
2. S. Chandra-ambhorn, T. Somphakdee, **W. Chandra-ambhorn**, "Characterisation and Pickling Behaviour of Thermal Oxide Scale on Low Carbon Steel Produced from a Thin Slab", Materials Science Forum, 696(2011)156-161.
3. S. Chandra-ambhorn, S. leamsupapong, V. Thanateponake, and **W. Suksamai**, "Effect of Coiling Temperature on the Formation and Pickling Behaviour of Tertiary Scale on Hot-rolled Carbon Steel Strip", Key Engineering Materials, 410-411(2009)669-676.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้