

การกำจัดทองแดงจากกากตะกอนอุตสาหกรรมโดยใช้เฟอริกซัลเฟต



ขนิษฐา กนกกาญจนา  
อัมภารี รณชัยมงคล



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน **43894**  
วัน, เดือน, ปี **17 ต.ค. 2545**

b.....  
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชา เคมี  
คณะ วิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2544

Removal of Cu from industrial sewage sludge using ferric sulfate



A Special Project Submitted in Partial fulfillment of the  
Requirement for the Degree of Bachelor of Science  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang  
2001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


หัวข้อโครงการพิเศษ การกำจัดทองแดงจากกากตะกอนอุตสาหกรรมโดยใช้เฟอร์ริกซัลเฟต

โดย จินิษฐา กนกกาญจนา  
อัมภารี วัฒนชัยมงคล

ภาควิชา เคมี


อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ชมพูนุท ไชยรักษ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้นำโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

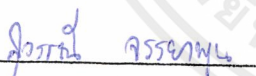
  
\_\_\_\_\_  
(ผศ.ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

หัวหน้าภาค


คณะกรรมการโครงการพิเศษ

  
\_\_\_\_\_  
(ผศ. คณิตา ตั้งคณานุกรักษ์)

ประธานกรรมการ

  
\_\_\_\_\_  
(ดร. สุวรรณีย์ จรรยาพูน)

กรรมการ

  
\_\_\_\_\_  
(ดร. ชมพูนุท ไชยรักษ์)

กรรมการ

คณบดีของภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การกำจัดทองแดงจากกากตะกอนอุตสาหกรรมโดยใช้เฟอร์ริกซัลเฟต
นักศึกษา	ชนิษฐา กนกกาญจนา อัมภาวี รัชชยมงคล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ชมพูนุท ไชยรักษ์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2544

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ทำการศึกษาการกำจัดทองแดงออกจากกากตะกอนอุตสาหกรรมโดยใช้เฟอร์ริกซัลเฟต เฟอร์ริกซัลเฟตทำให้เกิดสภาวะกรด และเฟอร์ริกไอออนออกซิไดซ์สารประกอบทองแดงด้วยเหตุผลดังกล่าวทำให้ทองแดงละลายน้ำได้มากขึ้น จากการศึกษาปริมาณโลหะหนักชนิดต่างๆ ในกากตะกอนที่ได้จากศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม (แสมดำ) โดยใช้ Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) พบว่า มีปริมาณทองแดง (Cu) มากเป็นอันดับ 4 ส่วนปริมาณเหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) และสังกะสี (Zn) มีปริมาณมากซึ่งอาจจะมีผลรบกวนการกำจัด Cu ออกจากกากตะกอนได้ และเมื่อทำการศึกษา Cu ในรูปต่างๆ โดยการสกัดตามลำดับส่วน พบว่า Cu อยู่ในรูปคาร์บอนเนตเด่นชัดที่สุด

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมทำโดยแปรผันปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมได้แก่ 0, 0.5, 1.5, 3.0 และ 5.0 g-Fe/l โดยให้ความเข้มข้นกากตะกอนคงที่ 2% w/v วัดปริมาณทองแดงและค่าพีเอชทุกวันเป็นเวลา 5 วัน พบว่าปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสมคือ 1.5 g-Fe/l และทดลองแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน ได้แก่ 0.5, 1.0, 2.0 และ 5.0 %w/v โดยให้ปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตคงที่ที่เหมาะสมจากการทดลองคือ 1.5 g-Fe/l วัดปริมาณ Cu และค่าพีเอชทุกวันเป็นเวลา 5 วัน พบว่า ความเข้มข้นกากตะกอนที่เหมาะสมคือ 2.0 %w/v จากการศึกษา Cu ในรูปคาร์บอนเนตหลังทำการเติมเฟอร์ริกซัลเฟต และทำในสภาวะที่เหมาะสม พบว่า Cu ในรูปของคาร์บอนเนตลดลง

ในการทดลองกำจัด Cu เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต และใช้สภาวะที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับเมื่อไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต พบว่า เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตสามารถชะทองแดงออกมาได้ 34% ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าการไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟตอยู่ 7 %

**Special Project Title**      **Removal of Cu from industrial sewage sludge using ferric sulfate**  
**Name**                              Kanittha Kanokkanjana  
    Amparee Ronnachaimongkol  
**Special Project Advisor**      Dr. Chompoonut Chaiyaraksa  
**Department**                      Chemistry  
**Academic Year**                    2001

### Abstract

In this special project, a removal of Copper (Cu) from an industrial sewage sludge by using ferric sulfate was studied. Ferric sulfate could cause acid condition and ferric ion could oxidize copper compound so with these two reasons Cu was more soluble and could be removed from sludge. By studying the amount of various metals in the sludge from GENCO by using Atomic Adsorption Spectrophotometry (AAS), it was found that the amount of Cu was the fourth. The amount of Fe, Ni and Zn were high so they could interfere the removal of Cu from the sludge. Various forms of Cu were determined by sequential extraction method, it was found that the dominant form was carbonate.

The optimum condition to remove Cu was studied by varying the amount of ferric sulfate as followed 0 , 0.5, 1.5, 3.0 and 5.0 g-Fe/l by fixing the sludge concentration at 2% w/v. The amount of Cu and its pH were determined everyday for 5 days. It was found that 1.5 g-Fe/l was the optimum amount. The optimum condition was studied further by varying the sludge concentration as followed 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 %w/v using the optimum amount of ferric sulfate which was 1.5 g-Fe/l. The amount of Cu and its pH were determined everyday for 5 days. It was found that the optimum sludge concentration was 2%w/v. Carbonate form of Cu was decrease after adding optimum amount of ferric sulfate and optimum sludge concentration.

The result of Cu removal removed when comparing between adding and no adding ferric sulfate was that Cu could be removed when adding ferric sulfate 7% more than when no adding ferric sulfate. By adding ferric sulfate, Cu could be removed 34%.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่ายด้วยกัน ซึ่งผู้จัดทำโครงการได้รับความอนุเคราะห์ซึ่งใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ดร. ชมพูนุท ไชยรักษ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือต่างๆ ในการดำเนินงานโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ. คณิตา ตั้งคณานุรักษ์ ดร. สุวรรณิ จรรยาพูน และอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ทุกท่านที่กรุณาให้คำแนะนำมาตลอด

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ฝ่ายธุรการ ภาคเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความร่วมมือและอำนวยความสะดวกจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

นอกเหนือจากบุคคลที่ได้กล่าวมาแล้วยังมีบุคคลอีกหลายท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ และให้กำลังใจจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จ ทางผู้จัดทำโครงการใคร่ขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขนิษฐา กนกกาญจนา

อัมภารี รณชัยมงคล

มีนาคม 2545

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูปภาพ	ซ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ฅ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักเกณฑ์ที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 ที่มาของกากตะกอนอุตสาหกรรม	4
2.2 การศึกษาการกำจัดโลหะหนักจากกากตะกอน	10
2.3 การศึกษาปริมาณ โลหะในตะกอน โดยการสกัดตามลำดับส่วน (Sequential extraction technique)	14
2.4 Sequential Extraction Procedure	25
2.5 การชะละลายทางชีวภาพ	26
2.6 อะตอมมิก แอบซอร์ปชัน สเปกโทรโฟโตเมทรี	31
<b>บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย</b>	
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้	33
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	33
3.3 แหล่งที่มาของตะกอน	34
3.4 การดำเนินการทดลอง	34
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์</b>	
4.1 ปริมาณโลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน	42

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 การหาปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method	43
4.3 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัด Cu จากกากตะกอน	45
4.4 การเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดทองแดงเมื่อเติมและไม่เติม เฟอร์ริกซัลเฟต	53
<b>บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ</b>	
5.1 สรุปผลการศึกษา	55
5.2 ข้อเสนอแนะ	55
<b>ภาคผนวก</b>	
ภาคผนวก ก กากตะกอนอุตสาหกรรม	56
ภาคผนวก ข สารละลาย	58
ภาคผนวก ค ข้อมูลผลการวิจัย	60
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	65

## สารบัญตาราง

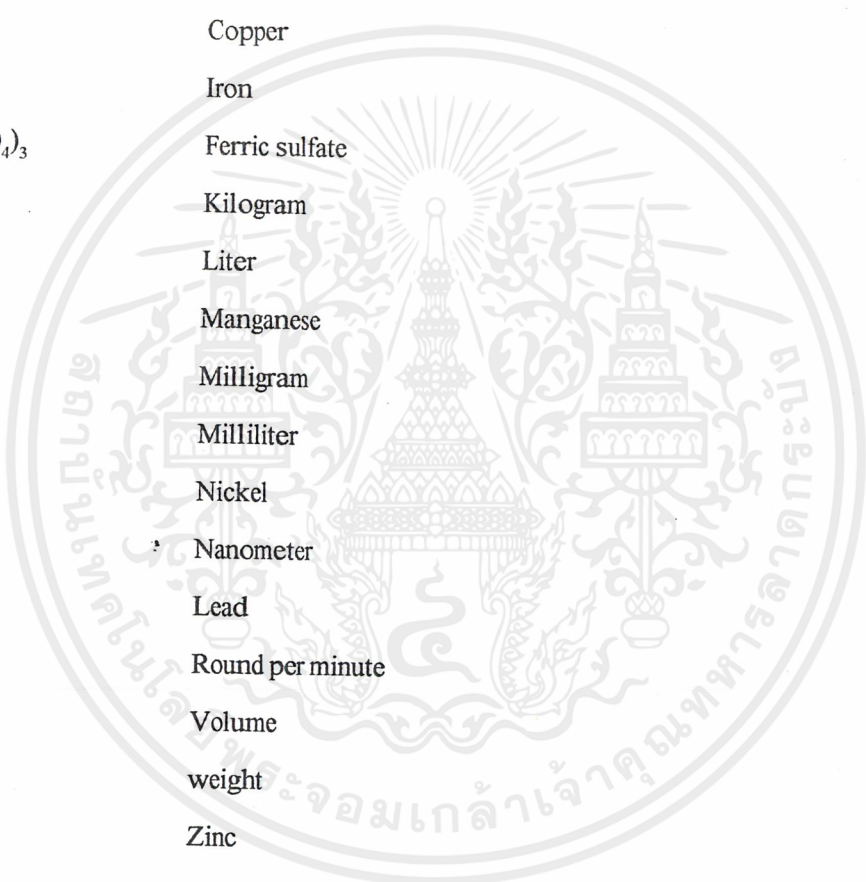
ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงประสิทธิภาพการชะละลายโลหะหนักจากกากตะกอน	13
2.2 แสดงสารสกัดที่แตกต่างกันที่ใช้สกัดโลหะในรูปต่างๆ	24
3.1 แสดงสารละลายที่ใช้ในการสกัด Cu ในรูปต่างๆ	36
3.2 แสดงการแปรผันความเข้มข้นกากตะกอนและปริมาณเหล็กที่เติมในกากตะกอน	40
4.1 แสดงปริมาณโลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน	42
4.2 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method (mg/kg)	43
ค-1 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method (mg/kg และปริมาณ %)	60
ค-2 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟตที่เติม	60
ค-3 แสดงปริมาณทองแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟต	61
ค-4 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟตที่เติม	61
ค-5 แสดงค่า pH ของกากตะกอน เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน	62
ค-6 แสดงปริมาณทองแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน	62
ค-7 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน	63
ค-8 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method เมื่อเติมเฟอริกซัลเฟต 1.5 g-Fe/l	63
ค-9 แสดงปริมาณทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติมเฟอริกซัลเฟต	64
ค-10 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติมเฟอริกซัลเฟต	64

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ	6
2.2 แสดงขั้นตอนการกำจัดกากสารพิษ	8
2.3 แสดงขั้นตอนการจัดการกากอุตสาหกรรมของศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม บางขุนเทียน	9
4.1 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method (ปริมาณ%)	44
4.2 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟตที่เติม	45
4.3 แสดงปริมาณความเข้มข้นทองแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณ เฟอริกซัลเฟตที่เติม	47
4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับ pH กากตะกอน เมื่อเติมเฟอริกซัลเฟต ต่างกันตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงวันที่ 4	48
4.5 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน	50
4.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นทองแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันความ เข้มข้นกากตะกอน	51
4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับ pH กากตะกอน เมื่อมีความเข้มข้น กากตะกอนต่างกัน ตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงวันที่ 4	52
4.8 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติม เฟอริกซัลเฟต	53

สัญลักษณ์และคำย่อ

คำย่อ	ความหมาย
AAS	Atomic absorption spectrophotometer
Cd	Cadmium
conc.	Concentrate
Cu	Copper
Fe	Iron
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ferric sulfate
kg	Kilogram
L	Liter
Mn	Manganese
mg	Milligram
ml	Milliliter
Ni	Nickel
nm	Nanometer
Pb	Lead
rpm	Round per minute
v	Volume
w	weight
Zn	Zinc
µg	Microgram
%	เปอร์เซ็นต์
°C	องศาเซลเซียส
ลบ.ม.	ลูกบาศก์เมตร



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

การพัฒนาอุตสาหกรรมทำให้เกิดน้ำเสียที่จะต้องบำบัด เมื่อทำการบำบัดแล้วจะเกิดกากตะกอนเป็นจำนวนมากซึ่งจะมีกลิ่น เชื้อโรค และ โลหะหนักปนเปื้อนสูง จึงเป็นปัญหาสำคัญในการจัดการ เมื่อทำการกำจัด โลหะหนักออกสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในพื้นที่เกษตรกรรมได้ (Blais, 1992 ; Stover, 1976) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาวิธีการบำบัดเพื่อลดปริมาณ โลหะหนักในกากตะกอน

การกำจัดปริมาณ โลหะหนักออกจากกากตะกอนที่มีการศึกษามาแล้วนั้น มีทั้งการบำบัดทางเคมีและทางชีวภาพ การบำบัดทางชีวภาพโดยใช้แบคทีเรีย เป็นกระบวนการออกซิเดชันโดยจุลินทรีย์ ทำให้โลหะหนักอยู่ในรูปที่ละลายน้ำ แบคทีเรียที่ใช้ได้แก่ *Thiobacillus ferrooxidans* และ *Thiobacillus thiooxidans* (Tyagi และ Couillard, 1988) sulfur-oxidizing bacteria และ iron-oxidizing bacteria (Blais *et al.*, 1992) การออกซิไดซ์ของจุลินทรีย์จะทำให้เกิดสภาพกรดโดยไม่ต้องเติมสารเคมี แต่มีข้อจำกัดคือจุลินทรีย์สามารถเจริญได้ในสภาวะที่เหมาะสมเท่านั้น

การบำบัดทางเคมีสามารถทำได้หลายวิธี โดยใช้สารเคมีที่ต่างกันออกไป แต่มีหลักการคล้ายคลึงกัน คือ ทำให้เกิดสภาพกรดเพื่อให้โลหะหนักอยู่ในรูปที่สามารถละลายน้ำได้ ตัวอย่างเช่น การใช้คลอรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ คลอรีนจะถูกออกซิไดซ์เป็นกรดไฮโดรคลอริก (Olver *et al.*, 1975) นอกจากนี้ยังมี การใช้กรดซัลฟูริก ( $H_2SO_4$ ) เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกเอซิด (EDTA) ไนโทลไทรอะซิติกเอซิด (NTA) (Jenkins *et al.*, 1981 ; Lo *et al.*, 1990 ; Tyagi และ Couillard, 1988 ; Blais *et al.*, 1992) ซึ่งจะทำให้ pH ของกากตะกอนลดลง แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้กรดปริมาณมากเพื่อปรับ pH ของกากตะกอน และสุดท้ายต้องใช้น้ำปริมาณมากเพื่อที่ปรับ pH ของกากตะกอนให้เป็นกลาง ซึ่งเป็นวิธีที่เสียค่าใช้จ่ายมาก

งานวิจัยนี้เป็นการกำจัด โลหะหนักออกจากกากตะกอนอุตสาหกรรมโดยวิธีทางเคมี ซึ่งใช้ Ferric sulfate เป็น oxidizing reagent ซึ่งจะเกิดความเป็นกรดกับกากตะกอน ทำให้ pH ของกากตะกอนลดลง และสามารถเกิดการออกซิไดซ์กากตะกอนด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาปริมาณ โลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน และปริมาณ Cu ในรูปต่างๆ
2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัด Cu ในกากตะกอน เมื่อใช้ Ferric ion เป็น Oxidizing reagent
3. เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด Cu ในกากตะกอน เมื่อเติมและไม่เติม Oxidizing reagent

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. หาปริมาณ โลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน ได้แก่ Cd , Cu , Fe , Mn , Ni , Pb และ Zn โดยการย่อยด้วย  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  วิเคราะห์ด้วย Atomic absorption spectrophotometer
2. หาปริมาณ Cu จากกากตะกอน ในรูปที่แลกเปลี่ยนได้ (exchange) รูปที่ดูดซับ (adsorption) รูปของสารประกอบอินทรีย์ (organic) รูปคาร์บอเนต (carbonates) รูปซัลไฟด์ (sulfide) และในรูปที่เหลือ (residues) โดย Sequential extraction method
3. หาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัด Cu ออกจากกากตะกอน โดยการหาปริมาณ Ferric ion และความเข้มข้นกากตะกอนที่เหมาะสม
  - 3.1 หาปริมาณ Ferric ion ที่เหมาะสม โดยให้ความเข้มข้นกากตะกอนคงที่ 2 %w/v และแปรผันปริมาณ Ferric ion ดังนี้คือ 0, 0.5 , 1.5 , 3.0 , 5.0 g-Fe/L-wet sludge
  - 3.2 หาความเข้มข้นกากตะกอนที่เหมาะสม โดยใช้ปริมาณ Ferric ion ที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.1 และแปรผันความเข้มข้นกากตะกอนดังนี้ 0.5 , 1.0 , 2.0 , 5.0 %w/v โดยทั้งการทดลองที่ 3.1 และ 3.2 ทำการวัด pH ของสารละลาย และปริมาณ Cu ทุกวันเป็นเวลา 5 วัน
  - 3.3 หาปริมาณ Cu ในรูปที่เด่นชัดในกากตะกอนจากการทดลองข้อ 2 โดยเติมปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสมจากการทดลองข้อ 3.1
4. เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด Cu ในกากตะกอนเมื่อเติมและไม่เติม Oxidizing reagent โดยทำการทดลองในสภาวะที่เหมาะสม ที่ pH 3 วิเคราะห์หาปริมาณ Cu ทุกวันเป็นเวลา 7 วัน

#### 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบสถานะที่เหมาะสมของความเข้มข้นกากตะกอน ปริมาณเฟอริกซัลเฟต ค่าพีเอช และระยะเวลาในการกำจัดทองแดงจากกากตะกอนอุตสาหกรรม
2. ทราบประสิทธิภาพในการกำจัดทองแดงจากกากตะกอนอุตสาหกรรม
3. สามารถปรับเสถียรกากตะกอนให้ปลอดภัยไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างเหมาะสม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักเกณฑ์ที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ที่มาของกากตะกอนอุตสาหกรรม

ในแต่ละปีโรงงานชุบโลหะมีการระบายสารปนเปื้อนโลหะหนัก เช่น โครเมียม (Cr) นิกเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) ฯลฯ ที่ได้จากกระบวนการผลิต น้ำทิ้งเหล่านี้หลังผ่านระบบบำบัดแล้ว โลหะหนักจะเกิดรวมในรูปของตะกอน ซึ่งต้องนำไปฝังกลบให้ถูกต้องตามหลักวิชาการ ส่วนกากตะกอนโลหะหนัก กากขยะที่มีสารพิษเจือปน รวมทั้งสารเคมีเสื่อมคุณภาพจากกระบวนการผลิตของโรงงานต่างๆ ต้องนำมาทำลายฤทธิ์ และจัดการหาที่ฝังกลบ ซึ่งถ้าไม่มีการควบคุมที่ดีแล้วจะเกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมในอนาคตได้ ดังนั้นรัฐบาลจึงจัดตั้งศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม (แสมดำ) ขึ้น เพื่อใช้เป็นสถานที่จัดเก็บ รวบรวม บำบัด ทำลาย และปรับเสถียรของเสียที่เกิดขึ้นจากโรงงานอุตสาหกรรม แล้วใช้ศูนย์ฯ ราชบุรีเป็นหลุมฝังกลบ รองรับกากตะกอนที่ผ่านการบำบัดจากศูนย์ฯ แสมดำ

ศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม (แสมดำ) มีบริการและระบบบำบัดและทำลายฤทธิ์ 3 ระบบ ซึ่งมีความสามารถในการรองรับน้ำเสีย (Wastewater) กากตะกอน (Sludge) และของเสียอื่นๆ อาทิ กากตะกอนหรือวัสดุที่ปนเปื้อนสารพิษ ดังนี้

##### 2.1.1 ระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมชุบโลหะ

น้ำเสียจากโรงงานประเภทนี้มีความเป็นพิษสูง มีโลหะหนักปนเปื้อน เช่น ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) โครเมียม(III)ไอออน ( $Cr^{3+}$ ) นิกเกิล (Ni) ตะกั่ว (Pb) การบำบัดจะใช้วิธีแบบฟิสิกส์-เคมี โดยอาศัยกระบวนการตกตะกอน ซึ่งใช้สารเคมีเปลี่ยนโลหะหนักในรูปสารละลาย หรืออยู่ในสถานะของแข็งในน้ำเสีย สารเคมีดังกล่าวได้แก่ ปูนขาวหรือโซดาไฟ ทำปฏิกิริยากับโลหะหนักแล้วเปลี่ยนเป็นไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นของแข็งที่ตกตะกอนออกจากน้ำได้

ส่วนสารพิษประเภทไซยาไนด์ใช้กระบวนการอัลคาไลน์คลอรีเนชัน (Alkaline Chlorination) ซึ่งเป็นการออกซิไดซ์ไซยาไนด์ด้วยโซเดียมไฮโปคลอไรท์ หรือแคลเซียมไฮโปคลอไรท์ที่สถานะต่าง โดยเป็นวิธีที่นิยมใช้กันทั่วไปและค่อนข้างถูกกว่าวิธีอื่นๆ ในกระบวนการดังกล่าว คลอรีน (ในรูปโซเดียมไฮโปคลอไรท์) จะถูกเติมในน้ำเสียที่ปรับค่า pH ให้อยู่ระหว่าง 11.0 –

11.5 โดยการเติมปูนขาว คลอรีนจะทำปฏิกิริยากับ ไชยาไนต์อย่างสมบูรณ์ที่ค่า redox potential ประมาณ  $-220\text{ mv}$  ดังสมการ 2.1 ถึง 2.4

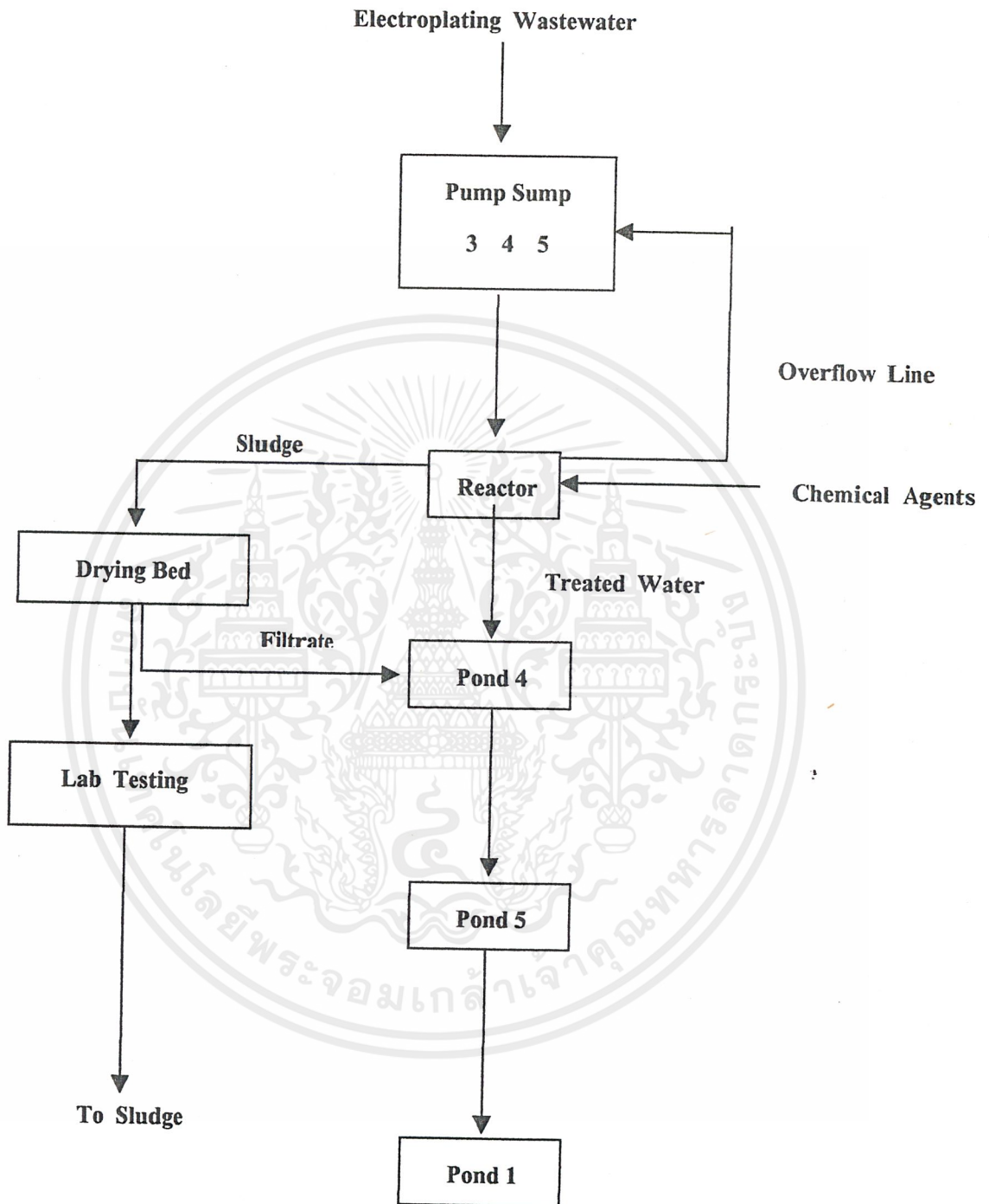


จากสมการข้างบนจะเห็นว่าสารพิษ ไชยาไนต์จะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่เป็นอันตรายโดยที่ปฏิกิริยา 2.1 เกิดขึ้นรวดเร็วมากและไม่ขึ้นกับ pH ส่วนปฏิกิริยา 2.2 เกิดที่ pH สูงๆ และปฏิกิริยา 2.3 จะเกิดเร็วที่ pH ปานกลาง

และน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยโครเมียมที่อยู่ในรูปของโครเมียม (+6) จะถูกรีดิวซ์เปลี่ยนเป็นโครเมียม (+3) ที่ไม่เป็นอันตรายโดยเติมโซเดียมเมตาซัลไฟด์ในน้ำเสียที่ปรับค่า pH ให้อยู่ระหว่าง 2.0 – 2.5 ด้วยกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ปฏิกิริยาจะสมบูรณ์ที่ค่า redox potential ที่  $-280\text{ mv}$  ดังสมการ 2.5



หลังจากนั้น โครเมียม (+3) ที่ได้จะถูกทำให้ตกตะกอนในสภาพด่าง (pH ประมาณ 10) ด้วยการเติมปูนขาว ดังขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียโดยสรุปได้แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ

ที่มา : บริษัท บริหารและพัฒนาเพื่อการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม จำกัด (มหาชน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

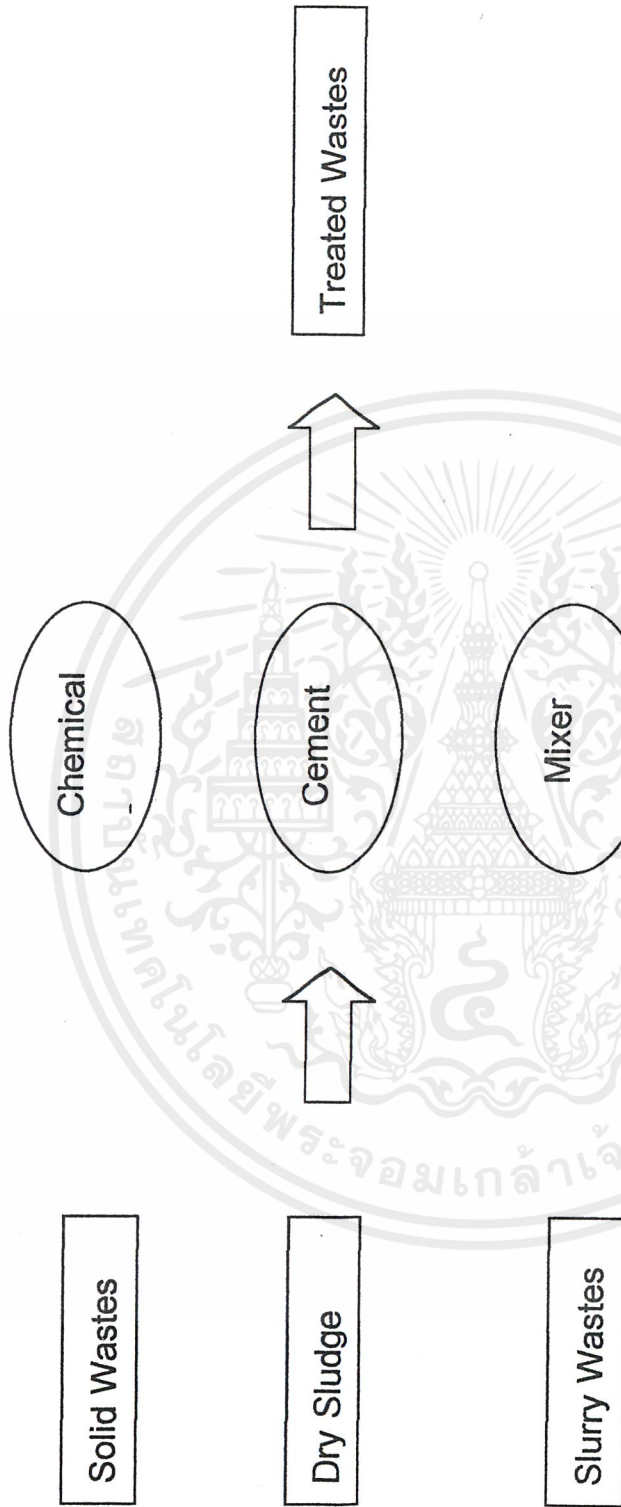
**2.1.2 ระบบบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมฟอกย้อม** น้ำเสียมีค่าตะกอนแขวนลอยสูง ค่าซีโอดีสูง มีสี และกลิ่นเหม็นเล็กน้อย จึงบำบัดด้วยกระบวนการ Coagulation และ Flocculation เป็นการรวมเอาตะกอนแขวนลอยในน้ำเสีย โดยใช้สารเคมี Coagulant เป็นตัวจับให้เกิด Floc ขนาดใหญ่ แล้วใช้สาร Flocculants เพิ่มขนาด Floc ให้จับกันใหญ่ขึ้น เพื่อให้ตกตะกอนได้เร็วขึ้น จึงแยกตะกอนแขวนลอยออกจากน้ำ และน้ำที่ผ่านการบำบัดจะถูกบำบัดต่อด้วยระบบชีวภาพ ซึ่งเป็นระบบบ่อบำบัดน้ำเสีย เพราะน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดจะยังคงมีค่าสารอินทรีย์ที่ละลายในน้ำอยู่

**2.1.3 ระบบทำลายฤทธิ์กากตะกอนหรือของแข็ง** กากของเสียนั้นจะแยกเป็น กากตะกอนไฮดรอกไซด์ กากปรอท และกากประเภทอื่นๆ

**2.1.3.1 การบำบัดกากตะกอนไฮดรอกไซด์** เป็นกากของโลหะหนักที่ทำปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อน โลหะหนัก ซึ่งกระบวนการบำบัดจะปรับสภาพให้กากมีความคงตัวเสถียรภาพขึ้น และมีความต้านทานต่อสภาพความเป็นกรดได้มากขึ้นด้วยวิธี Chemical Fixation โดยเติมสารเคมี Alkaline เช่น ปูนขาวในกากตะกอนเพื่อจับประจุของโลหะหนักต่างๆ ที่ปนเปื้อนในกากของเสียให้อยู่ในรูปเกลือไฮดรอกไซด์ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างระหว่าง 10.5-11.5 และเติมสารเคมีพวก Additive ขึ้นกับความเหมาะสมและคุณภาพของของเสียที่ได้รับ

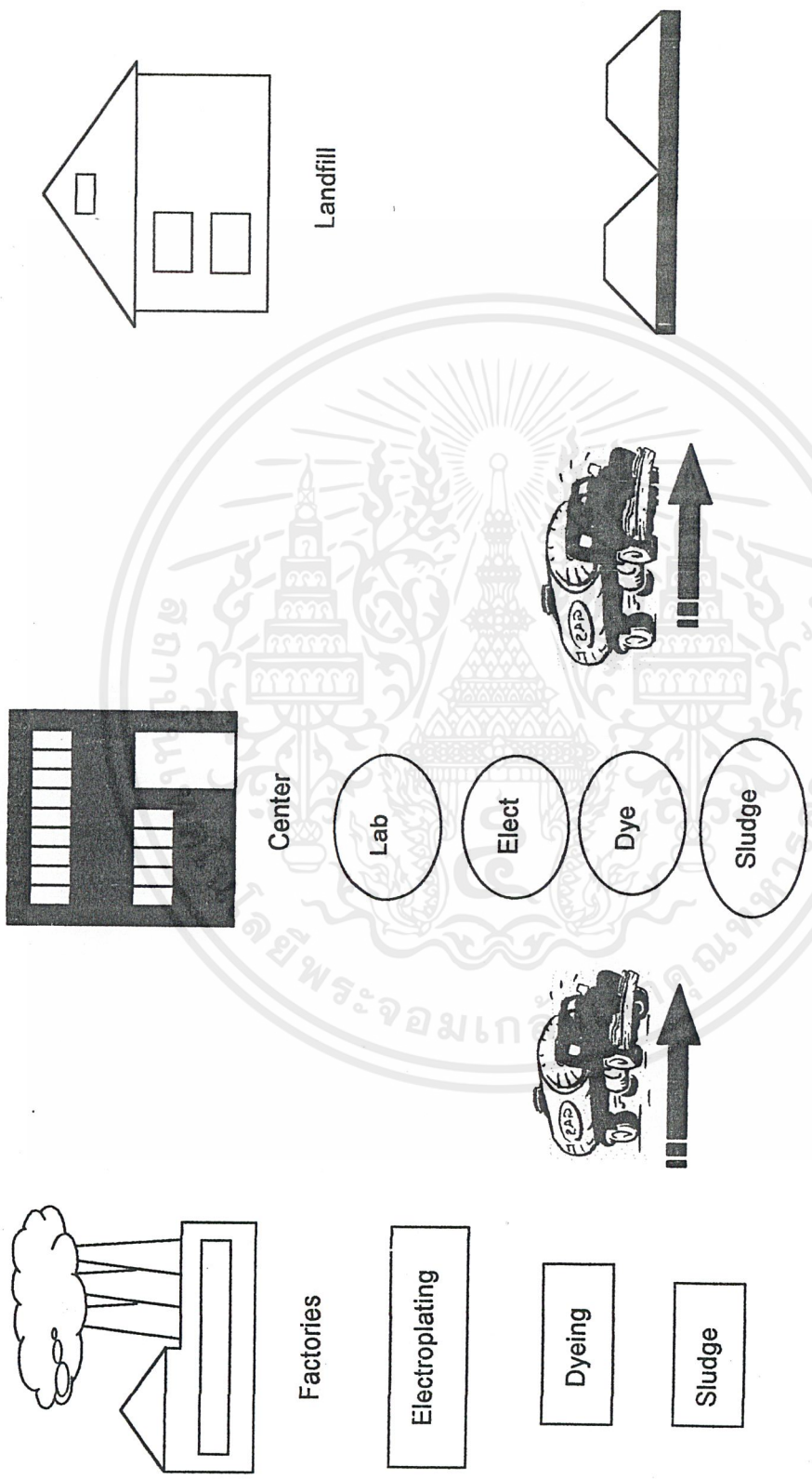
**2.1.3.2 การบำบัดกากปรอท** ทำในลักษณะเดียวกับกากตะกอนไฮดรอกไซด์ คือทำ Chemical Fixation และ Stabilization system โดยให้ปรอทหรือเกลือปรอททำปฏิกิริยากับกำมะถันให้อยู่ในรูปของปรอทซัลไฟด์ในสภาวะต่าง แล้วบำบัดต่อโดยการเติมสารเคมีเพื่อห่อหุ้มหรือเคลือบผิวของเนื้อกากปรอทที่ถูกทำลายฤทธิ์ทางเคมีขั้นต้นแล้ว ให้ยากต่อการสัมผัสหรือหลุดออกจากเนื้อสารเคมี ไปเกิดปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ในสภาวะที่ไม่เหมาะสม เรียกกระบวนการนี้ว่า Solidification ด้วยวิธี Cement-based Technique สารเคมีที่ใช้ คือ Portland cement โซเดียมซัลไฟด์ และสารเคมีอื่นๆ เพื่อให้เกิดการจับและผสมกับเนื้อกากปรอทได้ดี และมีความแข็งตัวสูง แล้วรวบรวมอยู่ในรูปของซีเมนต์ก้อน ดังขั้นตอนการกำจัดกากสารพิษในรูปที่ 2.2 กากของเสียที่ถูกทำลายฤทธิ์แล้วจะถูกนำไปฝังกลบยังหลุมฝังกลบต่อไป

**2.1.3.3 การบำบัดกากอื่นๆ** ต้องทำการวิเคราะห์ผลทางเคมี เพื่อหาวิธีการบำบัดที่เหมาะสมและถูกต้อง ขึ้นกับชนิด และส่วนประกอบของกากตะกอน ดังขั้นตอนการจัดการกากตะกอนอุตสาหกรรมของศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม แสมดำ ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการกำจัดกากสารพิษ

ที่มา : บริษัท บริหารและพัฒนาเพื่อการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม จำกัด (มหาชน)



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการจัดการกากอุตสาหกรรมของศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม บางขุนเทียน

ที่มา : บริษัท บริหารและพัฒนาเพื่อการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม จำกัด (มหาชน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 การศึกษาการกำจัดโลหะหนักจากกากตะกอน

การกำจัดโลหะหนักจากกากตะกอนโดยใช้คลอรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ ศึกษาโดย Olver *et al.* (1975) เพื่อช่วยกำจัดโลหะหนักในถังย่อยกากตะกอนแบบไม่ใช้ออกซิเจน ทำการทดลองโดยผ่านแก๊สคลอรีนไปยังกากตะกอนในถังระบบปิด คลอรีนจะถูกออกซิไดซ์เป็นกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งจะทำให้ pH ของกากตะกอนลดลง เป็นผลให้โลหะหนักทั้งในรูปสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ที่ยึดจับในกากตะกอนละลายได้ ผลการทดลองที่ได้จากการใช้คลอรีนเป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่า ความสามารถในการละลายของโลหะหนักแต่ละชนิดจะขึ้นกับค่าคงที่การละลาย (Solubility product constant :  $K_{sp}$ ) อาจอยู่ในรูปโลหะไฮดรอกไซด์หรือโลหะซัลไฟด์ ทั้งนี้จะขึ้นกับ ค่าพีเอช ปริมาณโลหะ และชนิดของโลหะที่พบในกากตะกอน ที่ pH 3.5 Zn และ Pb จะอยู่ในรูปไฮดรอกไซด์ที่ละลายได้ 100% ส่วน Cu และ Ni จะละลายได้เพียง 20-40%

การกำจัดโลหะหนักจากกากตะกอนโดยใช้กรดซัลฟูริก ( $H_2SO_4$ ) และ ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ศึกษาโดย Jenkins *et al.* (1981) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนัก Cd, Cr, Cu, Fe, Pb และ Zn พบว่าเมื่อใช้กรด  $H_2SO_4$  ทำให้ pH ของกากตะกอนลดลงเท่ากับ 2 ส่วนประสิทธิภาพการกำจัด Cr, Fe, Ni และ Zn มากกว่า 75% และประสิทธิภาพการกำจัด Cd และ Pb อยู่ในช่วง 30-70% ส่วน Cu น้อยกว่า 10%

การสกัดโดยใช้ EDTA ซึ่งเป็น Chelating agent ที่มีความเสถียรมาก พบว่าการกำจัด Cd, Cu และ Pb มีประสิทธิภาพค่อนข้างสูง ส่วนการกำจัด Cr, Fe, Ni และ Zn จะมีประสิทธิภาพต่ำ

การกำจัดโลหะหนักโดยใช้กรด  $H_2SO_4$ , ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) และ nitrilotriacetic acid (NTA) ศึกษาโดย Lo *et al.* (1990) เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดโลหะจากกากตะกอนอุตสาหกรรม ซึ่งทำการทดลองโดยการสกัดตามลำดับส่วน (Sequential extraction procedure) ในส่วนที่แลกเปลี่ยนได้ ส่วนที่ดูดซับได้ ส่วนสารประกอบอินทรีย์ ส่วนคาร์บอนเนตและส่วนโลหะซัลไฟด์ เมื่อเติม  $H_2SO_4$  (หรือ HCl หรือ  $HNO_3$ ) ลงในกากตะกอนเพื่อควบคุม pH ของกากตะกอนเท่ากับ 1.5, 2.0, 3.0 และ 4.0 ซึ่งจะทำให้โลหะหนักในกากตะกอนละลายออกมาได้ ทั้งนี้จะขึ้นกับความเข้มข้นกากตะกอน ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและ pH จากผลการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพการกำจัดจะสูงที่ pH 1.5 หรือ 2 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง แต่เมื่อ pH เพิ่มขึ้นเป็น 3 หรือ 4 ประสิทธิภาพการกำจัดลดลง เมื่อเติม EDTA และ NTA ลงไปจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะหนัก พบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักของสารแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน โดย EDTA จะกำจัด Pb ได้ดี ส่วน NTA จะกำจัด Cd และ Ni ได้ดี เมื่อคำนึงถึงราคา

ในการบำบัดแล้ว การใช้กรดต่อหน่วยน้ำหนักของโลหะหนักที่สกัดได้ในสภาวะที่ความเข้มข้นสูง จะมีราคาต่ำ ในขณะที่บำบัดด้วย EDTA จะมีราคาถูกเมื่อใช้กำจัดโลหะหนักที่มีความเข้มข้นต่ำ

Tyagi และ Couillard (1988) ได้ศึกษาการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ Cd, Cu และ Zn ออกจากกากตะกอน โดยใช้การบำบัดทางเคมี และกระบวนการชะละลายด้วยจุลินทรีย์ ซึ่งการบำบัดทางเคมีนั้นเป็นการบำบัดด้วย  $H_2SO_4$  จะทำให้ pH ของกากตะกอนลดลง จึงสามารถกำจัดโลหะหนักได้ ทั้งนี้ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนักจะขึ้นกับ pH ความเข้มข้นกากตะกอน ชนิดของโลหะ และเวลาในการเกิดสภาพกรด (length of acidification times) อัตราการละลาย และประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนักจะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาที่เกิดสภาพกรดเพิ่มขึ้น pH และความเข้มข้นกากตะกอนลดลง โดยทำการทดลองที่ pH 1.5-4 ความเข้มข้นกากตะกอน 5-45 %w/v พบว่า

- Zn มีประสิทธิภาพการกำจัด 93.75-60.76% ที่ pH 2 และความเข้มข้นกากตะกอน 0.5-4.5% แต่เมื่อ pH และความเข้มข้นกากตะกอนเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการกำจัดจะลดลง
- Pb มีประสิทธิภาพการกำจัด 86% ที่ pH 1.5 ความเข้มข้นกากตะกอน 0.5% โดยประสิทธิภาพการกำจัดจะลดลงเมื่อ pH และความเข้มข้นกากตะกอนเพิ่มขึ้น
- Cu มีประสิทธิภาพการกำจัด 86.95% ที่ pH 1.5 ความเข้มข้นกากตะกอน 5% การละลายของ Cu จะลดลงเมื่อ pH เพิ่มขึ้น และที่ pH ต่างกันความเข้มข้นกากตะกอนเพิ่มขึ้นการละลายของโลหะจะลดลง ซึ่งการละลายของ Cu จะใช้เวลานานกว่า Zn และ Pb

กระบวนการชะละลายด้วยจุลินทรีย์จะใช้ *Thiobacillus thiooxidans* และ *Thiobacillus ferrooxidans* เป็นจุลินทรีย์ชนิดออโตโทรฟ (autotrophs) ซึ่งได้รับ  $CO_2$  จากการสังเคราะห์อาหาร และจากการตรึง  $CO_2$  ในการออกซิเดชัน Fe(II) เป็น Fe(III) หรือจากการออกซิเดชันของธาตุซัลเฟอร์และรีดิวซ์สารประกอบซัลเฟอร์ไปเป็นซัลเฟต ทำการทดลองกับ *T. ferrooxidans* ซึ่งมี  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  เป็นแหล่งพลังงาน ที่ pH 2.5 ส่วน *T. thiooxidans* ซึ่งมี  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  เป็นแหล่งพลังงาน ที่ pH 4 พบว่า การลดลงของ pH ทำให้เกิดการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ไปเป็นซัลเฟตได้ โดย *T. ferrooxidans* สามารถออกซิไดซ์ซัลไฟด์ได้อย่างรวดเร็วและ pH จะลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อมีการผสมกันของ *T. ferrooxidans* และ *T. thiooxidans* ก็ทำให้ pH ลดลงอย่างรวดเร็วเช่นกัน ดังนั้นผลการชะละลายของโลหะหนักเมื่อใช้ *T. ferrooxidans* และ *T. thiooxidans* รวมกันจะได้มากกว่า 10% ของ *T. ferrooxidans* เพียงชนิดเดียว ประสิทธิภาพการกำจัด Cu ได้ถึง 75% เมื่อใช้จุลินทรีย์ทั้งสองชนิด และมีประสิทธิภาพ 65% เมื่อใช้ *T. ferrooxidans* เพียงชนิดเดียว

Blais et al. (1992) ศึกษาการกำจัดโลหะหนักจากกากตะกอนโดยการบำบัดด้วย  $H_2SO_4$  และการชะละลายด้วยจุลินทรีย์สองชนิด คือ sulfur-oxidizing และ iron-oxidizing bacteria ซึ่งทำการทดลองทั้งหมดสามชุดเพื่อเปรียบเทียบกัน พบว่าการประยุกต์ใช้ แบคทีเรียทั้งสองชนิดนี้

สามารถใช้กำจัดโลหะหนักจากกากตะกอนได้ โดยการชะละลายด้วยจุลินทรีย์จะช่วยลดปริมาณกรดที่ใช้ในการสกัด ซึ่งการชะละลายด้วยจุลินทรีย์นั้นจะใช้ sulfur และ ferrous sulfate เป็นอาหารสำหรับ sulfur-oxidizing และ iron-oxidizing bacteria ตามลำดับ การชะละลายด้วย sulfur-oxidizing bacteria จะชะละลายได้ดีกว่าการใช้กรดและ iron-oxidizing bacteria ส่วนการชะละลายด้วย iron-oxidizing bacteria จะชะละลาย Cd, Cu, Mn และ Zn ได้มากกว่าเมื่อใช้กรด แต่การชะละลาย Al, Cr, Ni และ Pb จะชะละลายได้น้อยกว่ากรด

จากการศึกษาการกำจัดโลหะหนักในกากตะกอน จะสรุปประสิทธิภาพการชะละลายของแคดเมียม (Cd) ทองแดง (Cu) และสังกะสี (Zn) โดยใช้วิธีการบำบัดและสภาวะในการบำบัดแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.1



Author	Method	pH	Sludge concentration (%)	Reaction time(h)	Elution percent (%)		
					Cd	Cu	Zn
Bloomfield and Pruden (1975)	Acetic acid	-	1	0.5	39	0	23
Hayes et al., (1979)	Nitric and hydrochloric acid	2	-	12	46	0	65
Jevkins et al., (1981)	Sulfuric acid	2.2	0.4	1	6	1	34
Blais et al., (1992)	Sulfuric acid	1.5	2.0±6.9	24	70	40	65
	Bioleaching (A)	2.0		120	80	70	80
	Bioleaching (B)	3.14±0.59		240	80	55	90
Watanabe et al., (1994)	Nitric acid	2	0.5-5	24	65	15	75
Ito et al., (1997)	Sulfuric acid	3	2	36	50	2	60
	Bioleaching (B)			(sludge retention time)	70	50	70

Bioleaching (A) จะใช้ sulfur และ sulfur oxidizing bacteria. Bioleaching (B) จะใช้ ferrous sulfate และ iron oxidizing bacteria

ที่มา : Ito (2000)

## ตารางที่ 2.1 สรุปประสิทธิภาพการชะละลายโลหะหนักจากกากตะกอน

## 2.3 การศึกษาปริมาณโลหะในตะกอนโดยการสกัดตามลำดับส่วน (Sequential Extraction Technique)

การสกัดตามลำดับส่วน (Sequential extraction technique) นิยมใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะในตะกอน โดยศึกษาสมบัติทางเคมีของโลหะและแร่ธาตุในดินตะกอน เพื่อให้มีความเข้าใจเคมีของดิน ซึ่งมีความสัมพันธ์ระหว่างโลหะและชนิดของตะกอน

วิธีสกัดตามลำดับส่วน คือ การเลือกสารสกัด (Reagent) ที่เหมาะสมในแต่ละลำดับส่วน ซึ่งการเลือกสารสกัดจะพิจารณาถึงเวลาที่ใช้สกัดเพื่อให้ปฏิกิริยาเคมีเข้าสู่สมดุล โดยมีปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการสกัด และลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างที่แตกต่างกันด้วย

### 2.3.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดตามลำดับส่วน

การสกัดตามลำดับส่วนนั้นลำดับการสกัดจะต้องมีการเรียงลำดับให้เหมาะสมเพื่อลดการเคลื่อนย้ายของสารละลายในแต่ละลำดับและความแตกต่างของไอออนที่สกัดให้มากที่สุด เพื่อป้องกันการสกัดที่ไม่สมบูรณ์ ผลกระทบของ pH และการดูดซับไอออนกลับเข้าไปใหม่ (readsorption) ดังนั้นการสกัดตามลำดับส่วนจึงมีปัจจัยที่ต้องควบคุม ดังนี้

#### 2.3.1.1 การกระจายตัว (Disaggregation)

การกระจายตัวของตะกอนอาจจะใช้ Ultrasonic หรือตัวบดไมโครเวฟ ทำให้ตะกอนกระจายตัว ซึ่งปริมาณการกระจายตัวขึ้นอยู่กับพลังงานที่ปลดปล่อยและระยะเวลาในการบำบัด นอกจากนี้การกระจายตัวของตะกอนต้องมีความเหมาะสมกับตัวอย่างตะกอนด้วย

#### 2.3.1.2 อัตราส่วนของตัวอย่างกับสารสกัด (Mixing of Sample and Leach)

ความแตกต่างของอัตราการสกัดจะขึ้นกับอัตราส่วนผสมของตัวอย่างกับสารสกัด จากการศึกษาการสกัดตะกอนด้วย  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\text{-HNO}_3$  และการสกัดดินด้วย Ditrilopentaacetic acid (DPTA) ซึ่งใช้การคนอย่างรวดเร็วให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับตะกอน การผสมกันของสารสกัดจะระอุภาคออกไปเล็กน้อยและยังหลีกเลี่ยงปัญหาชนิดและรูปร่างภาชนะ ความเร็วของเครื่องเขย่า ทั้งนี้เพื่อให้ตัวอย่างกระจายอนุภาคและช่วยขจัดสารเคลือบผิวของตัวอย่างด้วย ซึ่งวิธีนี้จะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารสกัดกับตะกอน ทำให้มั่นใจได้ว่าการสกัดเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

#### 2.3.1.3 ผลการเปลี่ยน pH ( Buffering Reactant Solution )

ปฏิกิริยาระหว่างสารสกัด (Extractant) กับตัวอย่าง มักจะเกิดหรือให้ไฮโดรเนียมไอออน ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ทำให้ pH ของระบบการสกัด (Extractant system) เปลี่ยน และจะมีผลกระทบกับความเข้มข้นของธาตุที่สกัด ดังนั้นเพื่อลดผลการเปลี่ยน pH ของระบบการสกัด สารสกัดที่ใช้ควรมี

ความจุ (capacities) และความเข้มข้น (intensities) สูง ดังนั้นสารสกัดที่จะมีผลต่อการเปลี่ยน pH (buffering capacities of reagent) อย่างเช่น HOAc-NaOAc ควรจะมีปริมาณเพียงพอสำหรับการสกัด ในครั้งแรก เพื่อละลาย  $\text{CaCO}_3$  ในตัวอย่างที่อิมตัวด้วยคาร์บอนเนต 0.5 กรัม ซึ่งมี  $\text{CaCO}_3$  68% เป็นผลให้ pH สุดท้ายเท่ากับ 5.5 เช่นเดียวกันกับการใช้  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Na-citrate สกัดตะกอนขนาดเล็ก (nodule material) 0.5 กรัม ที่มีแมงกานีส 44% ในรูป  $\text{MnO}_2$  ทำให้ pH เพิ่มขึ้นจาก 5.0 เป็น 5.2

#### 2.3.1.4 ความเข้มข้นของสารสกัด

จากการทดลองสกัดตัวอย่างที่มีการเติมโลหะ (Metal-spiked) พบว่ามีการสูญเสียโลหะไปสู่ตะกอน โดยการดูดซับ ซึ่งให้ผลของการปลดปล่อยโลหะจากรูปของแข็งต่ำกว่าความเป็นจริง ดังนั้นเพื่อลดความผิดพลาดจากการดูดซับระหว่างที่ทำการสกัด จึงใช้สารสกัด (Reactant) ที่มีความเข้มข้นสูงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ในการสกัดแต่ละครั้ง

#### 2.3.1.5 อุณหภูมิ

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการสกัดอีกปัจจัยหนึ่ง คือ อุณหภูมิ ซึ่งต้องปรับให้เหมาะสมกับสารสกัดแต่ละตัว

#### 2.3.1.6 ลำดับการสกัด

ลำดับการสกัดจะต้องมีการเรียงลำดับการสกัดให้ถูกต้อง เพื่อลดการปนเปื้อนระหว่างลำดับที่สกัดและลดผลกระทบอันเนื่องมาจากสารสกัดเองด้วย

#### 2.3.1.7 ระยะเวลาที่ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล

การสกัดอาศัยการสัมผัสกันของตะกอนกับสารสกัด ดังนั้นระยะเวลาที่ตะกอนสัมผัสกับสารสกัดต้องเพียงพอที่จะเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา โดยปกติการควบคุมสภาวะในการทดลองนั้นพบว่าผลจากองค์ประกอบของตัวอย่าง (composition effects) มีผลมากกว่า ผลทางจลนศาสตร์ (kinetic effect)

2.3.2 ชนิดสารสกัดของการสกัดตามลำดับส่วน (Sequential leaching) แบ่งเป็นกลุ่มได้ดังนี้

##### 2.3.2.1 กรด (Acids)

การสกัดจากตะกอนด้วยสารละลาย Non-oxidizing acid ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุบวก โดยเฉพาะบริเวณที่มีโปรตอนสูง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทโปรตอน เช่น  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  เป็นต้น

##### 2.3.2 สารละลายเกลือ (Electrolyte Solution)

สารละลายเกลือ เช่น  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  ที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0.1-1M จะแทนที่ประจุบวกที่บริเวณแลกเปลี่ยนประจุและบริเวณที่มีการดูดกลืนพันธะอย่างอ่อน ไม่มีผลเนื่องจาก

การเปลี่ยน pH ดังนั้น สารสกัดมีแนวโน้มที่จะรับ pH จากตะกอน และในบางกรณี pH ลดต่ำลง ซึ่งเป็นผลให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนแตกต่างกันตาม pH และการแทนที่ประจุที่สนใจด้วย

### 2.3.2.3 สารประกอบคีเลต (Chelating agents)

การเปลี่ยน ไอออนบวกไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อน หรือคีเลตนั้นเกิดจาก ส่วนประกอบของภาคตะกอนที่สามารถจะละลายของแข็ง ได้ที่ละน้อยเป็นสารประกอบคีเลต ทั้งนี้ อัตราการเกิดคีเลตขึ้นกับ ระยะเวลาการเกิดผลึก (Aging time) ขนาดของอนุภาคของแข็ง ธรรมชาติของสารประกอบทางเคมี pH ความเข้มข้นของสารสกัด และความเสถียรของคีเลต

ตัวอย่างสารประกอบคีเลตที่นิยมใช้ คือ EDTA และ DTPA เพราะว่ามีประสิทธิภาพมาก เป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้และมีช่วงกว้างของ polyvalent cations

### 2.3.3 การสกัดตามลำดับส่วนในรูปต่างๆ

เป็นการอธิบายรูปแบบการกระจายตัวในรูปต่างๆ ดังนี้

#### 2.3.3.1 รูปที่แลกเปลี่ยนได้ (Exchangeable Fraction)

รูปนี้ง่ายต่อการแลกเปลี่ยนกับสิ่งแวดล้อม, ผลของการแลกเปลี่ยนประจุบวกกับ โลหะจับตัวกันอย่างหลวมๆกับ mineral phase ของตะกอน ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

รูปนี้อาจแบ่งย่อยออกเป็น รูปที่ละลายน้ำ และรูปที่แลกเปลี่ยนประจุได้ ซึ่งประจุบวกที่ละลายน้ำจะละลายน้ำที่บริสุทธิ์ในตะกอน ที่ถูกสกัด โดยการชะตะกอนด้วยตัวทำละลาย (solvent) ที่มีขั้วและไม่มีขั้ว ซึ่งเป็นสาเหตุของการสูญเสียประจุซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนได้

ชนิดของสารสกัดสำหรับการสกัด โลหะในรูปที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ สามารถสรุปได้ดังนี้

1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  , pH7

1 N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (at ambient sediment pH under oxygen free conditions )

1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (deacrated) ,pH 2

5 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  , pH 8

1 M HCl

0.05 M  $\text{CaCl}_2$

0.2 M  $\text{BaCl}_2$ -thiethanolamine , pH 8.1

1 M  $\text{BaCl}_2$

0.5 M  $\text{MgCl}_2$

1 M  $\text{MgCl}_2$

LiCl-LiOAc , pH 8.2

Ethanolic LiCl-CoCl<sub>2</sub>

Ethanolic NaOAc-NaCl , pH 8.2

NaOAc , pH8.2

การแทนที่ประจุบวกที่แลกเปลี่ยนได้โดยใช้ NH<sub>4</sub>Cl หรือ NH<sub>4</sub>OAc ซึ่งพิจารณาการไม่ละลายของ CaSO<sub>4</sub> , CaCO<sub>3</sub> , BaCO<sub>3</sub> , BaSO<sub>4</sub> , MgCO<sub>3</sub> และ MgSO<sub>4</sub> เนื่องจาก NH<sub>4</sub>OAc ที่เป็นกลางทำให้เกิดการไม่ละลายของ Mn-oxyhydroxides และออกไซด์ของโลหะ Rhodes และ Krueger (1968) รายงานว่า NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ทำให้เกิดประจุบวกมากเกินไป ถ้าสกัดจาก Zeolitic และ Feldspathoid-type minerals และการใช้เกลือแอมโมเนียมมีผลต่อการไม่ละลายของสารอินทรีย์ในการสร้างสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนแอมโมเนียม

การใช้ BaCl<sub>2</sub> ทำให้ CaCO<sub>3</sub> ไม่ละลายซึ่งสามารถใช้ MgCl<sub>2</sub> แทน BaCl<sub>2</sub> ได้ เนื่องจากทั้ง BaCl<sub>2</sub> และ MgCl<sub>2</sub> ควรมีความเข้มข้นพอเหมาะ คือ 1 M MgCl<sub>2</sub> ใช้กับ NH<sub>4</sub>OAc เพื่อใช้พิจารณาการแลกเปลี่ยน Mn และ Cu เพราะอะซิเตตละลายได้บ้างในไฮดรอกไซด์

ความพยายามในการแทนที่ประจุบวกจากตำแหน่งแลกเปลี่ยนประจุกับ LiCl-LiOAc ที่ pH 8.2 ทำได้เพียงบางส่วน ส่วน Ethanolic LiCl - CoCl สามารถแลกเปลี่ยนได้อย่างสมบูรณ์แต่คาร์บอเนตไม่สามารถละลาย Bascomb(1964) รายงานว่า CaCO<sub>3</sub> ไม่ละลายเนื่องจากการใช้ NaOAc Rhodes และ Krueger (1968) เสนอผลการสกัดสามารถทำให้โครงสร้างประจุบวกไม่ละลายน้ำจากซิลิเกต Palemio และ Rhoades (1977) ใช้ ethanolic NaOAc - NaCl ที่ pH 8.2 เพื่อกำจัดประจุบวกที่แลกเปลี่ยนได้ ซึ่ง NaOAc อาจจะไม่อึดตัวถ้ามีการแข่งขันกับ ไอออนบวกสองและบวกสาม (di- and tri-valent cations)

Patchineelun (1975) เลือก ใช้ 0.2 M BaCl<sub>2</sub> - thiethanolamine solution ที่ pH 8.1 เพราะผลจาก Chelating effect และการเกิด metal- chloro -complexes ที่ละลายในสารละลาย

จากที่กล่าวที่มาแสดงให้เห็นว่ายังไม่มีการสกัดที่สมบูรณ์ที่จะให้ผลเป็นกลางและเชื่อถือได้ ที่กล่าวมาแล้วการสกัดยังมีจุดบกพร่องในการจัดการและการเตรียม

### 2.3.3.2 รูปคาร์บอเนต (Carbonate Fraction)

การตกตะกอนร่วมของโลหะกับคาร์บอเนตที่ยึดจับโลหะไว้อย่างมีประสิทธิภาพตามวิธีทางชีวภาพนั้นถ้ามีการเปลี่ยนแปลง pH ในน้ำทำให้คาร์บอเนตไม่ละลายน้ำ หรือโลหะเคลื่อนย้ายไปอยู่ในรูปอื่น ๆ ซึ่งใช้สารสกัดดังต่อไปนี้ในการสกัดในรูปคาร์บอเนต

acidic cation exchanger or buffered 1M NaOAc solution , pH 5

acidic cation exchange resin

0.4 M HOAc

1 M HOAc (remove some Fe and Mn oxides)

1 M NaOAc-HOAc , pH 5

1 M NaOAc-HOAc , pH 5 (cont.)

1 M HOAc + 0.6 M NaOAc 35 ml , 5 hrs

CO<sub>2</sub> —treatment of suspension

การดูดกลืนของ โลหะที่มีปริมาณน้อยใน Fe oxyhydroxides จะเพิ่มอย่างรวดเร็วที่ pH มากกว่า 5 ดังนั้นที่ pH 5 HOAc ควรจะละลายไอออนเฉพาะตัว (Specifically bound cations) ซึ่งขอบเขตการดูดกลืนของ Mn oxyhydroxides (จุดที่การดูดกลืนไอออนโลหะเพิ่มอย่างรวดเร็ว) ปรากฏที่ pH < 5.0 เนื่องจากการบำบัดโดยใช้ HOAc — NaOAc อาจจะทำจัดโลหะที่เกิดพันธะร่วมอย่างเหมาะสมจาก Mn oxyhydroxides

HOAc buffered ที่ pH 5 กับ NaOAc สามารถละลายคาร์บอเนตได้เพราะประสิทธิภาพและผลกระทบน้อย ซึ่งการใช้สารอนินทรีย์ที่เข้มข้น (Strong inorganic) หรือสารละลายอินทรีย์ที่ไม่มีความเป็นกรด (unbuffered weak organic acids) จะไม่เหมาะสมกับซิลิเกต โดยเฉพาะสารประกอบซิลิเกตของเหล็ก (Iron — rich phyllosilicates) และ ซีโอไลต์ (zeolites) จะละลายที่ pH ต่ำ Robbins (1984) พบว่าเพียง 0.38% ของอลูมิเนียมทั้งหมดและ 0.4% ของซิลิกาทั้งหมดถูกละลายโดยใช้ HOAc —NaOAc และในการศึกษา phillisite ความแรงของกรดที่ pH 5 ดังนั้นจึงมีประสิทธิภาพเพียงพอในการตกตะกอน CaCO<sub>3</sub> อย่างสมบูรณ์ในระยะเวลาสั้นๆ

อย่างไรก็ตามการใช้ NaOAc —HOAc ที่ pH 5 สามารถลดการละลายของซิลไฟต์และสารอินทรีย์จากตะกอน การใช้ NaOAc —HOAc เพื่อสกัด CaCO<sub>3</sub>-bound Ca ใน carbonate-rich sediments. Lyle (1984) พบว่า Fe Mn Cu Ni และ Zn ถูกสกัดจากตัวอย่างระหว่างการบำบัดด้วย HOAc-NaOAc การเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างโลหะกับคาร์บอเนตทำให้โลหะถูกดูดกลืนจากตะกอนซึ่งไม่อยู่ในรูปคาร์บอเนต

Robbins (1984) พบว่า 1.0 N NaOAc ละลาย CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O อย่างสมบูรณ์ Grossman และMillet (1961) รายงานว่า ความเข้มข้นของ organic carbon free Fe ในดิน ไม่แตกเปลี่ยนหลังจากใส่บัพเฟอร์เป็นเวลาหลายสัปดาห์ Nissenbaum (1972) Gupta และ Chen (1975) และ McLaren (1973) พบว่า ที่ pH ต่ำทำให้เกิดการแยกของออกไซด์เหล็กและแมงกานีส (Fe และ Mn oxides) ที่ pH 5 HOAc สามารถชะ carbonate-bound , sea salt , exchangeable และ sorbed cations จากตะกอน

การสกัดในรูปคาร์บอนนั้นต้องใช้เวลา และขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค ถ้าอนุภาคขนาดใหญ่จะใช้คาร์บอนเติมปริมาณมาก ใช้เวลานาน และต้องปรับ pH ด้วย

### 2.3.3.3 รูปสารอินทรีย์ (Organic Bound Fraction)

การสกัดในรูปนี้ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอินทรีย์ (organo-metal complexes) เมื่อ เริ่มย่อยจะเกิดการปล่อยโลหะลงสู่ น้ำ หรือ benthic organisms หลังการย่อยจะไม่พบโลหะ

การแยกโลหะที่อยู่ในสารอินทรีย์สามารถใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ NaOCl หรือ  $H_2O_2$  และการละลายโดยใช้  $Na_4P_2O_7$  โดยการแทนที่โปรตอนด้วย 0.5 M HCl โดยใช้การแข่งขันทางเคมี เช่น การใช้ 0.05 N EDTA หรือใช้ surfactant เพื่อช่วยในการกระจายตะกอน เช่น Sodium dodesyl sulphate , (SDS)

สารสกัดโลหะไอออนออกจากสารอินทรีย์ มีดังนี้

- ทำให้เป็นกรดด้วย 30%  $H_2O_2$  และตามด้วย 1 M  $NH_4OAc$
- ให้ความร้อน 30%  $H_2O_2$  และระเหยออกแล้วเจือจางด้วย 5% HCl

a) 0.1 M NaOH สำหรับชีวมิก

b) 30%  $H_2O_2$  + 1 N  $NH_4OAc$  สำหรับสารอินทรีย์และซัลไฟด์

$H_2O_2$

EDTA

HCl

0.1M NaOH

0.4 N Napyrophosphate ( $Na_2P_2O_7$ )

SDS , Sodium dodesyl sulfate

Organic solvents

0.1M NaOH/ $H_2SO_4$

สารลดแรงตึงผิว (surfactant) สามารถใช้ในการชะละลายที่ pH สูงๆ ได้ สารลดแรงตึงผิวมีประสิทธิภาพในการกระจายเมื่อส่วนของสารประกอบที่สนใจอยู่ในช่วงสารละลายที่มีบัฟเฟอร์ (phase boundary buffered surfactant solution) ที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดสารอินทรีย์ โดยใช้ fulvic acid มากกว่า humic acid ซึ่งสามารถเกิดฟล็อก (Floc) โดยใช้ไฟฟ้า ทั้ง fulvic acid และ humic acid ใช้พื้นที่ผิวมากในการดูดกลืนและกระจายตัว ส่วน fulvic acid ขึ้นอยู่กับ สารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน โลหะมากที่สุด สารละลายบัฟเฟอร์ที่มีความแรงของไอออนสูงจะช่วยให้ Flocculate clays และ Oxyhydroxides กระจายตัว โดยใช้ สารลดแรงตึงผิวช่วยป้องกันการปนเปื้อน

การใช้ Surfactant และ Sodium dodesyl sulfate (SDS) (gel electrophoresis grade) มีประสิทธิภาพดีกว่า iso-octyl ethoxylate ( Triton X —100) alcohol ethoxysulphate (Neodol 25-35 ) และ alcohol ethoxylate (Neodol 25-12 ) เพราะมีความบริสุทธิ์ , buffered surfactant solution มี pH เป็นเบสด้วยเกลือ โซเดียม และ  $H_2O_2$  เป็นสารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้เพราะมีประสิทธิภาพ ในการแตกพันธะสารอินทรีย์ส่วนการทำให้เป็นกรดด้วย  $H_2O_2$  มีข้อเสียดังนี้

- $H_2O_2$  ไม่ทำลาย refractory organic matter ในตัวอย่าง
- ตะกอนซิลไฟต์ถูกออกซิไดซ์
- เร่งการย่อยสลายโดยใช้  $MnO_2$  ด้วยการออกซิเดชันสารอินทรีย์
- Brown (1953) และ Martin (1954) พบว่า กรดออกซาลิกทำให้เกิด แคลเซียมออกซาลेटที่ไม่ละลายน้ำและตะกอน การไม่ละลายน้ำของ ออกซิไฮดรอกไซด์ พบ โดย Farmer และ Mitchell (1963) และ Jenne (1968)
- บัฟเฟอร์ สารอินทรีย์ หรือซิลไฟต์ ตกตะกอนเมื่อเป็นกรดมาก โดยบำบัดด้วย  $H_2O_2$  ทำให้ซิลิเกตไม่ละลายน้ำ
- การบำบัดโลหะโดยใช้  $H_2O_2$  ดังนั้น ถ้าต้องการใช้  $H_2O_2$  ในรูปกรด ต้องทำหลังจากการสกัด hydroxide fraction การใช้ EDTA และ HCl สามารถสกัดโลหะออกจากสารอินทรีย์และออกไซด์ได้ จึงใช้เป็นสารสกัดสำหรับ total non-detrital fraction

NaOH ยังใช้สกัด Metal-organic complexes NaOH ยังช่วยกระจายสารอินทรีย์ในระบบ pH buffer ด้วย

วิธีนี้มีประสิทธิภาพในการทำละลายสารอินทรีย์ที่เหลือ ( เช่น  $HNO_3$  ใช้แยกหรือรวมกับ HCl หรือ  $HClO_4$ ) แต่มักจะขาดความสมบูรณ์เพราะมีผลกระทบต่อ partial attack of silicate lattice

#### 2.3.3.4 รูปที่สามารถรีดิวซ์ได้ (Reducible Fraction)

Reducible Fraction หรือที่เรียกว่า oxyhydroxide bound fraction ในการตกตะกอนน้ำทะเลที่มีโลหะในรูปผลึกน้อย แต่มีผลึกในรูปเหล็กออกไซด์มาก เช่น goethite detrital magnetite ผลึกออกไซด์สกัดได้ยากกว่า non-crystalline oxyhydroxides สารสกัดไม่ควรใช้ซิลิเกต

Ferro-manganese oxyhydroxides สกัดได้ง่าย ส่วน fine-grained silicate fraction ย่อยได้ง่ายโดย authigenic minerals และการสกัดซิลิเกตได้ดีโดยใช้ potential oxyhydroxides extractants เป็นทางเลือกสุดท้ายของสารสกัด

สามารถแบ่งย่อยออกเป็น 3 ส่วนย่อยได้ดังแสดงในสารสกัดที่ใช้สกัดไอออนโลหะออกจาก reducible fraction การตกตะกอนร่วมของโลหะกับ hydrated oxides ของ Fe และ Mn เป็น

ที่รู้จักคือ ออกไซด์เหล่านี้มีตำแหน่งดูดซับสำหรับโลหะ กำจัดได้ง่ายโดยในรูปแบบ exchangeable ซึ่งในรูปแบบนี้สำคัญสำหรับโลหะหลายชนิด และพิจารณาไม่ได้ในสภาวะที่มีอากาศ ซึ่งทำให้เกิด reduction ของ Fe และ Mn oxides เป็นสาเหตุให้เกิดการละลายของโลหะที่เกี่ยวข้อง ภายใต้สภาวะนี้อาจเชื่อมกับส่วนของการตกตะกอนอื่นๆ (เช่น sulfide phase)

สารสกัดที่ใช้สกัดไอออนโลหะออกจาก reducible fraction มีดังนี้

a) Reducible phase ในส่วนที่ละลายได้ง่ายๆ เฉพาะ Mn oxides ใช้ 0.1 M  $\text{NH}_2\text{OH}$  + 0.01 M  $\text{HNO}_3$  ที่ pH 2 ( สกัดแมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์)

b) Reducible phase ในส่วนที่ละลายได้ปานกลางใช้ 0.2 M ammonium oxalate + 0.1 M oxalic acids ที่ pH 3 ( ผลึกของเหล็กออกไซด์) และ 1 N  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  + 25% HOAc

c) ส่วนที่ไม่ใช่ซิลิเกต จะใช้ Na-dithionite-citrate Oxalate buffer reagent และ 1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  - 25% HOAc

Acid ammonium oxalate มักใช้เป็นทางเลือกหนึ่งของ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  สำหรับการตกตะกอน Ferro-manganese oxyhydroxides Landa และ Gast (1973) รายงานว่าสารละลายนี้ละลาย oxyhydroxides ที่ไม่มีผลึกซิลิเกต หรือ crystalline goethite ในระดับสูง Health และ Dymond (1977) พบว่า oxyhydroxides มีความเฉพาะมากกว่า acidified hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) แต่มีปัญหาในการวิเคราะห์ เพราะ Ca และ Ba oxalate เกิดการตกตะกอน

Sodium dithionite-citrate buffer system ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Na-citrate- $\text{NaHCO}_3$  ที่ pH 7.3) ใช้กันมากในกลุ่มนักวิชาการที่ศึกษาเรื่องแร่สำหรับละลาย crystalline และ amorphous xyhydroxides แต่ไม่เหมาะในการใช้กับ pelagic sediments เพราะ Fe-rich layer silicates โดยเฉพาะ fine-grained authigenic nontronite  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  มีแนวโน้มที่จะปนเปื้อนกับ Zn และการสกัดสารละลายสามารถสูญเสียโลหะโดยการตกตะกอนของโลหะซัลไฟด์

Tessier (1979) พบวิธีการตกตะกอนปริมาณน้อยๆ โดยการเกิดซัลไฟด์เป็นผลมาจาก dithionite. Gupta และ Chen (1975) พบว่าการชะโดย dithionite-citrate ชะได้น้อยกว่า  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -HOAc ความแตกต่างนี้สูงที่สุดเมื่อเกิดเกลือซัลไฟด์ที่ไม่ละลายน้ำ

มีปัญหาจากการใช้ dithionite-citrate couple : (a) dithionite ปนเปื้อนด้วย Zn และความไม่บริสุทธิ์จากกระบวนการ chelation-extraction (b) การดูดตันของเตาเผาบ่อยๆ ในการวิเคราะห์สารละลายสกัด โดยใช้ Flame atomic absorption spectrophotometer เนื่องจากมีเกลือในสารละลายที่สกัดสูงมาก เพื่อลดปัญหานี้ต้องทำ chelating-extraction step ก่อนวิเคราะห์ acidified  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  buffer สามารถลด Mn-oxyhydroxide การ reduction Mn oxide ต้องใช้เวลานานกว่าจะเกิดการละลายอย่างสมบูรณ์

Chao (1972) และ Shuman (1982) สรุปว่า  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$  มีประสิทธิภาพเมื่อลดความเป็นกรดในการละลาย Mn ขณะกำจัด Fe การเพิ่มความเข้มข้น  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ในสารละลายที่สกัดจาก 0.1 M เป็น 1.0 M มีผลให้สกัดเหล็กได้มากขึ้น Framton และ Reisenauer (1978) พบว่า  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HOAc}$  มีประสิทธิภาพสูงกว่า  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HNO}_3$  ในการสกัดเหล็กถึง 10 เท่า

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{acid}$  สามารถละลาย calcite และ dolomite แต่ไม่ละลาย amphiboles, apatite, barite, celestite, feldspar, glauconitic, micas, pyroxenes, zeolite หรือ zircon ส่วน  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{HOAc}$  สกัด Si จากแร่ได้ในระดับต่ำ Al และ Si จากตะกอนแม่น้ำ และ Al จากดินที่ pH ต่ำ (ประมาณ 1.5) ดังนั้นการเพิ่มการตกตะกอน Fe-oxyhydroxide โดย  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -based extractants โดยลด pH เพียงอย่างเดียวทำให้ละลาย Fe-rich layer silicates จากเหตุผลทั้งหมดไม่ควรใช้สารสกัด pH ต่ำในการสกัดในรูปแบบนี้

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  buffer กับ Na-citrate มีความเหมาะสมมากกว่า  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}\cdot\text{acetate}$  เพราะมีความสามารถในการกำจัด Fe-oxyhydroxide fraction จากตัวอย่างส่วนใหญ่ได้มาก และ Mn ทั้งหมดจากตะกอนขนาดเล็ก (nodules) และตะกอน oxic

การใช้ citrate ป้องกันการจับตัวกับกรด หรือกับ aluminosilicate ได้ดี การลดการดูดซับกลับเข้าไปใหม่ของโลหะโดยกระบวนการสกัดเกิดการละลายของ amorphous และ poorly crystalline Fe-oxyhydroxide การลดการตกตะกอนของ oxalate และถ้าเติมในรูปของเกลือโซเดียม จะเกิดเป็นไอออนใน AAS ความเข้มข้นที่ดีที่สุดในการสกัดนี้คือ 0.1 N ที่ pH 5.0

### 2.3.3.5 รูปที่เหลือ (Residual Fraction)

หลังจากสกัดในรูปแบบต่างๆ ออกไปแล้วของแข็งที่เหลือส่วนใหญ่จะเป็นแร่ปฐมภูมิ และทุติยภูมิ ซึ่งมีโลหะในปริมาณน้อยในรูปผลึก ความเข้มข้นขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและลักษณะของพื้นที่ระบายน้ำ โลหะเหล่านี้จะเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาและไม่พบในสิ่งมีชีวิตในสภาพธรรมชาติ

ในรูปแบบนี้มีโลหะที่เป็น lattice sediment และ chemical resistant ความเข้มข้นเริ่มต้นควรบันทึกไว้เป็นพื้นฐานไว้ก่อนที่จะนำไปสู่ ภาพแวดล้อมอื่น วิธีที่ใช้ในการสกัดนี้ควรจะเหมือนวิธีการย่อยทั้งหมด

ตัวอย่างสารสกัดที่ใช้สกัด ไอออนของโลหะออกจากในรูปแบบที่เหลือ มีดังนี้

Neutron Activation (NAA)

HF-HClO<sub>4</sub>

HF-HNO<sub>3</sub>-HCl

HF-HNO<sub>3</sub>-fuming HNO<sub>3</sub>, 95°C

HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>

DDW-HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>

HF-HClO<sub>4</sub>-HCl

Conc.HNO<sub>3</sub> 120°C

Aqua regia-HF-Boric acid

HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>

การละลายอย่างสมบูรณ์ในรูปที่เหลืองต้องใช้การย่อยด้วยกรดเข้มข้น หรือรวมกับกรดเข้มข้น บางครั้งเกิดการละลายร่วมกับตะกอน มักมีการใช้ Teflon bomb technique ร่วมด้วย ซึ่งใช้ได้ดีในระบบปิด และช่วยเร่งการย่อยด้วย

ความแตกต่างของปริมาณโลหะหนักใน Crystal lattices ของแร่ทำให้การละลายของโลหะต่างกันโดยกระบวนการย่อยต่างกัน ดังนั้นต้องเลือกกระบวนการย่อยที่ทำลาย metalliferous minerals ในตะกอนได้สมบูรณ์

การใช้ HF-HNO<sub>3</sub>-HCl (หรือ HClO<sub>4</sub>) ร่วมกับ Bomb digestion procedure เป็นเทคนิคการย่อยที่เกิดปฏิกิริยากับ metalliferous minerals

การสกัดแต่ละชนิดไม่สมบูรณ์เพราะมีแนวโน้มที่จะสกัดได้น้อยกว่า (Under extract) หรือมากกว่าความเป็นจริง (over extract) จากส่วนที่สนใจ Pickering (1981) สรุปปฏิกิริยาสำหรับสารสกัดแต่ละชนิดได้ดังตารางที่ 2.2

EXTRACTANT TYPE	RETENTION MODE						
	Ion Exchange Sites	Surface adsorption	Precipitated (CO <sub>3</sub> , S, OH)	Co-ppctd. (amorphous hydrous oxides)	Co.ordinated to organics	Occluded (Crystalline hydrous oxides)	Lattice component (mineral)
Electrolyte	MgCl <sub>2</sub>						
Acetic acid (buffer)	HOAc	HOAc/OAc					
(reducing)	HOAc +	NH <sub>2</sub> OH					
Oxalic acid (buffer)	HOx +	NH <sub>4</sub> Ox				Light(UV)	
dil. Acid (cold)		0.4 m.	HCl				
Acid (hot)	HCl +	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> +	HClO <sub>4</sub>			
Mixture (+HF)		HCl +	HNO <sub>3</sub> +	HF			
Chelating Agents	EDTA	DTPA					
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>						
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+Na <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+citrate +	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				
Basic Solns.			(alk. ppts)		NaOH		
Fusion (+Acid leach)		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			NaF		

ตารางที่ 2.2 แสดงสารสกัดที่แตกต่างกันที่ใช้สกัดโลหะในรูปต่างๆ

ที่มา : เพ็ญใจ สมพงษ์ชัยกุล , 2532

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 Sequential Extraction Procedure

ในการศึกษารูปของ โลหะ ( forms of metals) ในกากตะกอนด้วยการสกัดตามลำดับส่วน (sequential extraction procedure) ซึ่งศึกษาโดย Stover *et al.* (1976) เพื่อแยกโลหะหนักในรูปที่ แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable) รูปที่ถูกดูดซับ (adsorption) รูปที่เกิดสารประกอบอินทรีย์ (organic bound) และรูปที่ตกตะกอนได้ (precipitation)

ในการทดลองสมมติให้กากตะกอนเหมือนดิน คงไว้ซึ่งโลหะหนักที่มีคุณสมบัติแลกเปลี่ยนไอออนบวก การดูดซับ การเกิดสารเชิงซ้อนและการตกตะกอน ในขั้นตอนของการแยกส่วนของโลหะหนักขึ้นอยู่กับ ความจำเพาะเจาะจงของสารสกัด (specificity of reagent) แต่ละตัวที่ใช้ได้กับรูปของโลหะเท่านั้น ในขั้นแรกจะใช้สารสกัดปกติเพื่อหาคุณสมบัติของโลหะในดินก่อน ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองจะนำไปประยุกต์ใช้กับการศึกษาโลหะในกากตะกอน

ผลการทดลองที่ได้จากการใช้สารสกัดแตกต่างกัน พบว่า EDTA สามารถสกัดโลหะในรูปคาร์บอเนต (carbonates) ได้มากกว่า 91 % สำหรับโลหะแต่ละตัวตามลำดับ ยกเว้น  $\text{CdCO}_3$  สกัดได้เพียง 68% และ EDTA ยังสามารถสกัดโลหะในรูปซัลไฟด์ (sulfides) ได้น้อยกว่า 10 % ยกเว้น PbS ที่สกัดได้ 29% ดังนั้น EDTA จึงเป็นสารสกัดที่ใช้สกัดโลหะในรูปคาร์บอเนตที่มีความจำเพาะมาก

พบว่า  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ละลายได้ 20% ในรูปโลหะคาร์บอเนตและ โลหะซัลไฟด์ ยกเว้น  $\text{PbCO}_3$  ที่ละลายได้ถึง 79% ในการทำให้โลหะตกตะกอนโดยใช้  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  นั้นมีการนำกลับมาใช้ใหม่น้อย เพราะ  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  เป็นสารสกัดตัวแรกในการสกัดสารอินทรีย์ที่อยู่ในกากตะกอน ซึ่งประกอบไปด้วยโลหะหนัก

ความเป็นไปได้ที่จะใช้โพแทสเซียมฟลูออไรด์ (KF) หรือ HOAc (acetic acid) ในการสกัดโลหะในรูปที่ถูกดูดซับ โดยทำการทดลองที่ pH 6.5 และความเข้มข้นของ KF เท่ากับ 0.5 M เพื่อสกัดสารอินทรีย์ที่มีค่าน้อยที่สุดและสกัด โลหะต่างๆ ออกจากกากตะกอน โดยสารสกัดที่ใช้ควรมีพื้นที่ในการดูดซับ สำหรับ KF ที่ใช้ในการตกตะกอนทั้งหมดสามารถนำกลับมาใช้ได้ไม่น้อยกว่า 1%

HOAc ใช้ในการสกัดที่จำเพาะกับโลหะในรูปที่ถูกดูดซับได้เพราะว่า HOAc สามารถละลายโลหะคาร์บอเนตได้ 7-13% และ โลหะซัลไฟด์บางตัวได้ 1-26% ดังนั้นดูเหมือนว่า KF จะเป็นสารสกัดที่ดีกว่าสำหรับการสกัดโลหะที่ถูกดูดซับจากกากตะกอน

ในการทดลองสารสกัดที่เลือกใช้แต่ละชนิดจะต้องคำนึงถึง ขั้นตอนในการทดลองแยกส่วนของโลหะในกากตะกอน ซึ่งขั้นตอนในการสกัดตามลำดับส่วนนั้นประกอบไปด้วย  $\text{KNO}_3$ , KF,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , EDTA และ  $\text{HNO}_3$  ในการทดลองซึ่งเลือก  $\text{KNO}_3$  เป็นสารสกัดเริ่มต้นสำหรับโลหะ โดย

จะแลกเปลี่ยนที่บริเวณแลกเปลี่ยนของกากตะกอน ถ้าตัวอย่างกากตะกอนอ้อมตัวไปด้วย  $K^+$  โลหะที่แลกเปลี่ยนก็จะไปแทนที่บริเวณแลกเปลี่ยนของกากตะกอน ซึ่งมีส่วนประกอบของสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์

การสกัดขั้นที่สองจะใช้ KF เป็นสารสกัดโดยสกัดโลหะในรูปที่ถูกดูดซับจะขึ้นกับ pH และความเข้มข้นของ KF ที่ยอมให้มีการสกัดโลหะในรูปที่ถูกดูดซับ รวมถึงรูปแบบของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-ฟลูออไรด์ ละลายได้แต่ความสามารถในการละลายของโลหะที่จับกับสารอินทรีย์น้อย

ขั้นต่อไปของการสกัดเป็นการสกัดสารอินทรีย์ด้วย  $Na_4P_2O_7$  สารสกัดนี้จะกำจัดสารประกอบคีเลตของโลหะหรือสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ โดยอยู่ในรูปที่เกิดสารประกอบอินทรีย์กับกากตะกอน สารสกัด EDTA ซึ่งเป็นสารสกัดในลำดับต่อไป ใช้สำหรับปฏิกิริยาการละลายของโลหะคาร์บอเนต EDTA เป็นสารสกัดที่ใช้สำหรับการกำจัด โลหะที่จับกับสารอินทรีย์ อย่างไรก็ตามถ้า  $Na_4P_2O_7$  ใช้ในการสกัดก่อนใช้ EDTA โลหะที่ถูกนำกลับมาโดย EDTA ควรจะอยู่ในรูปคาร์บอเนตอย่างเดียว

ลำดับการสกัดขั้นสุดท้ายเป็นการบำบัดตัวอย่างกากตะกอนด้วย  $HNO_3$  ซึ่งจะต้องมีคุณสมบัติที่มีความเสถียรของ pH และ  $HNO_3$  ควรจะละลายได้ใกล้เคียงกับโลหะซัลไฟด์ในรูปอื่นๆ ที่ไม่ถูกสกัดด้วย  $Na_4P_2O_7$  หรือ EDTA

## 2.5 การชะละลายทางชีวภาพ

กระบวนการชะละลายทางชีวภาพซึ่งในทางจลนศาสตร์และกลศาสตร์จะแปรผันตามจำนวนจุลินทรีย์ และสถานะของโลหะ โดยทั่วไปกลไกการชะละลายทางชีวภาพคล้ายกับปฏิกิริยาเคมีที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเป็นระบบ ดังนั้นผลทางชีวภาพมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมการเคลื่อนย้ายซึ่งเกี่ยวข้องกับระบบทางเคมีและกระบวนการทางวิศวกรรม ระหว่างปรากฏการณ์เหล่านี้แหล่งและการเคลื่อนย้ายของพลังงานมีบทบาทอย่างมาก

แบคทีเรียที่เกี่ยวข้องในการสกัดสารประกอบโลหะจากแหล่งแร่ คือ chemoautotrophic แบคทีเรียชนิดที่รู้จักกันดี คือ *Thiobacillus ferrooxidans* ซึ่งมี pH ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 1.5 ถึง 4 ความทนทานต่อ pH ต่ำเป็นสมบัติทางกายภาพที่สำคัญ เมื่อสารประกอบอินทรีย์ซัลเฟอร์ในรูปรีดิวซ์ถูกออกซิไดซ์เกิดกรดซัลฟูริก

ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นมี 2 กระบวนการ คือ กระบวนการทางอ้อมและทางตรง

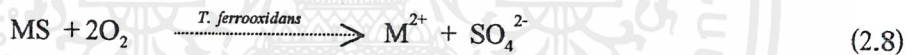
### 1) กระบวนการทางอ้อม



ปฏิกิริยาที่ 2.6 มีแบคทีเรีย *Thiobacillus* ในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนปฏิกิริยาที่ 2.7 เกิดเฉพาะทางเคมีไม่มีแบคทีเรียเข้ามาเกี่ยวข้อง วงจรระหว่างปฏิกิริยา 2.6 และ 2.7 ทำให้โลหะละลายมากขึ้น การเกิดกรดซัลฟูริกทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการดีขึ้น กลายเป็น โลหะซัลไฟด์ (MS) และไอออนที่ละลายน้ำ

### 2) กระบวนการทางตรง

ในกระบวนการนี้ Non-ferrous sulfides สามารถถูกออกซิไดซ์โดย *Thiobacillus ferrooxidans* เป็น โลหะซัลเฟตที่ละลายน้ำตามสมการ 2.8



เนื่องจากโลหะซัลไฟด์ที่เหลืออยู่ในรูปสารละลายที่ไม่ละลายน้ำและโลหะซัลเฟตซึ่งละลายน้ำนั้น การเปลี่ยนแปลงนี้ทำให้โลหะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว ซึ่งการบำบัดขั้นต่อไปสามารถนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ได้ ตามทฤษฎีกระบวนการนี้สามารถเกิดต่อเนื่องไปเรื่อยๆจนกระทั่งโลหะซัลไฟด์ (MS) เปลี่ยนไปเป็นโลหะซัลเฟต ( $\text{MSO}_4$ ) ในแต่ละครั้งที่เกิดปฏิกิริยา โดยมีการสะสมของโลหะซัลเฟต ( $\text{MSO}_4$ ) มากถึงระดับที่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ หรือเฟอริกไฮดรอกไซด์ตกตะกอนบนพื้นผิวของสารตั้งต้น (MS) จะขัดขวางการทำงานของแบคทีเรีย ซึ่งเป็นการอธิบายว่า เหตุใดแบคทีเรียชอบอยู่ใกล้ชิดกับพื้นผิวแรมมาก และ ยังพบว่าอัตราการละลายโลหะ ( $d\text{M}^{2+}/dt$ ) และความสามารถในการละลายของโลหะซัลเฟตแปรผันตามกันดังสมการ 2.9

$$d\text{M}^{2+}/dt = ak_{sp} = a[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (2.9)$$

a คือ ตัวแปรคงที่ ตามสมการ 2.9 อัตราการชะละลาย โลหะเร็วที่สุดเมื่อความสามารถในการละลายของแร่ซัลไฟด์สูงสุด

### 2.5.1 จุลินทรีย์สำหรับการชะละลายทางชีวภาพ

จุลินทรีย์หลักที่เกี่ยวข้องกับการชะละลายคือ *Thiobacillus ferrooxidans* เป็นแบคทีเรียที่ใช้อากาศ (aerobic chemoautotrophic bacterium) ซึ่งได้รับคาร์บอนสำหรับการสังเคราะห์อาหารจากการตรึงคาร์บอน ไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว และได้รับพลังงานจากการออกซิเดชันเหล็ก(II) เป็นเหล็ก(III) หรือจากการออกซิเดชันของ ธาตุซัลเฟอร์ และรีดิวต์สารประกอบซัลเฟอร์เป็นซัลเฟต

จากคู่มือการพิจารณาแบคทีเรียของ Bergey *T. ferrooxidans* เป็นแท่งสั้น 0.5 ถึง 1.0 ไมโครเมตร ปลายทั้งสองด้านกลม อยู่อย่างโคคเดี่ยวหรืออยู่เป็นคู่ ไม่พบอยู่เป็นโซ่ เคลื่อนที่ได้มีแฟลกเจลลคนหนึ่งคู่ เป็นแบคทีเรียแกรมลบ (gram-negative bacteria) เมื่ออยู่ในสารละลายตัวกลางเหล็ก(II) จะมีสีน้ำตาลแดงเนื่องจากเกิดเหล็ก(III) (การตกตะกอนของเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์) เชื้อหุ้มตัวประกอบด้วยเซลล์และเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ เมื่อ *T. ferrooxidans* ได้รับไนโตรเจนจากแอมโมเนียหรือไนเตรทในปริมาณที่น้อยกว่า มีช่วง pH ที่เหมาะสมในการเจริญเติบโตระหว่าง 2.5-5.8 ซึ่งไม่เจริญเติบโตที่ pH มากกว่า 6.0 และมีการปรับตัวได้บ้างที่ pH ต่ำกว่า 2.5 แบคทีเรียชนิดนี้จะถูกแยกออกจากน้ำชะเหมืองถ่านหินบิทูมินัสซึ่งมีความเป็นกรดอย่างแรง รวมทั้งน้ำชะจากเหมืองหลายชนิดและดิน ไพไรต์หรือดินมาร์คาไซต์ แบคทีเรียชนิดนี้ไม่สร้างสปอร์ มีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเจริญเติบโตในช่วง 25-35°C และมีอายุ 6-10 ชั่วโมง จากการตรวจสอบในระดับอิลেকตรอน พบว่ามีแฟลกเจลลเมื่อเจริญในเหล็ก(II) TFI-35 มีแฟลกเจลลา 1 คู่ 5 pili และเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 18.9 นาโนเมตร

จุลินทรีย์ชนิดอื่นที่เกี่ยวข้องในการชะละลายคือ *T. thiooxidans* ซึ่งมีรูปร่างและลักษณะทางกายภาพเหมือนกับ *T. ferrooxidans* ซึ่งพบในน้ำชะจากเหมืองที่มีความเป็นกรด ความแตกต่างพื้นฐานระหว่างสปีชีส์ทั้งสอง คือ *T. thiooxidans* ไม่สามารถออกซิไดซ์เหล็ก (II) และโลหะซัลไฟด์ที่ไม่ละลายน้ำ แบคทีเรียชนิดอื่น ได้แก่ *Leptospirillum ferrooxidans* ซึ่งพบในแร่ซัลไฟด์ สามารถชะไพไรต์และสามารถเจริญได้ในเหล็ก(II) มีสมบัติทางกายภาพเหมือน *T. ferrooxidans* และมีความว่องไวต่อเหล็ก(III) และจุลินทรีย์อีกชนิดหนึ่งคือ *Thiobacillus oclidophilus* เป็นได้ทั้ง chemoautotrophic และ heterotrophic ซึ่ง *T. oclidophilus* อยู่แยกจากกลุ่มของ *T. ferrooxidans* ซึ่ง *T. oclidophilus* สามารถออกซิไดซ์ธาตุซัลเฟอร์ น้ำตาล กรดอะมิโน และกรดคาร์บอลิก ที่ pH 3.0-3.5 และทั้ง *Thiobacillus kabobis* และ *Thiobacillus oclidophilus* ก็ยังสามารถออกซิไดซ์ธาตุซัลเฟอร์ ไทโอซัลเฟต และแร่ซัลไฟด์ รวมทั้งซิงค์ซัลไฟด์ได้ด้วย

## 2.5.2 การประยุกต์ใช้การชะละลายเพื่อกำจัดโลหะหนักของกากตะกอน

การมีโลหะหนักที่ระดับความเข้มข้นที่เป็นพิษในกากตะกอน และขยะจากโรงงานเป็นปัญหาสำคัญในการจัดการของเสียจากโรงงาน กากตะกอนมากกว่า 50% มีความเข้มข้น โลหะหนักที่ไม่เหมาะที่จะใช้ในพื้นที่การเกษตร

เคยมีการศึกษาวิธีการกำจัด โลหะหนักออกจากกากตะกอนหลายวิธี ทั้งการสกัด โดยใช้กรด การบำบัดด้วยความร้อน การแลกเปลี่ยนเหล็กในสภาวะของเหลว ถึงแม้ว่าจะสามารถกำจัดโลหะหนักได้แต่มีต้นทุนสูง ต้องใช้กรดปริมาณมากและ ต้องใช้ค่าปริมาณมากในการบำบัดขั้นสุดท้าย ซึ่งควบคุมยาก จึงขอเสนอวิธีใหม่ คือ การชะละลายโดยแบคทีเรีย

การชะละลายโดยแบคทีเรีย เป็นกระบวนการออกซิเดชัน โดยใช้จุลินทรีย์ มีผลต่อการละลายของโลหะจากกากตะกอน โดยออกซิไดซ์โลหะซัลไฟด์ในรูปไม่ละลายน้ำให้อยู่ในรูปละลายน้ำ

*T. ferrooxidans* เป็นแบคทีเรียที่ใช้ออกซิเจนในกากตะกอนที่ไม่มีอากาศ การชะของแบคทีเรียมีประสิทธิภาพดีเมื่อมีออกซิเจนมาก มีอัตราการให้อากาศ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรของอากาศต่อลิตรของกากตะกอนต่อนาที

การชะละลายโดยแบคทีเรียขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 25-35°C และเมื่อเริ่มมีการกำจัดโลหะหนักออกจากกากตะกอนที่ถูกย่อยโดยไม่ใช้อากาศในแต่ละครั้ง ใช้แบคทีเรียผสม ได้แก่ *T. ferrooxidans* และ *T. thiooxidans* และการใช้แบคทีเรียชนิดเดียว ได้แก่ *T. ferrooxidans* พบว่า กระบวนการใช้แบคทีเรียแบบผสมทำให้โลหะละลายน้ำได้มากกว่ากระบวนการที่ใช้แบคทีเรียชนิดเดียวถึง 10% ในกระบวนการที่ใช้แบคทีเรียผสม โลหะหนักที่สามารถละลายน้ำได้สูง คือ Zn, Cu, Pb และ Cd เป็น 96%, 75%, 55% และ 50% ตามลำดับ ในเวลา 10-12 วัน

จนกระทั่งในปัจจุบัน งานวิจัยส่วนมากให้ความสนใจในงานทดลองที่ใช้การทดลองในแต่ละครั้ง ใช้เวลานานมากกว่า 8 วัน เพื่อให้ Cu, Zn, Cd และ Ni ละลายได้ถึง 80% ในถังที่มีการกวนอย่างต่อเนื่อง (Continuously stirred tank reactor : CSTR) ไม่มีการหมุนเวียนกากตะกอน Cu และ Zn สามารถละลายได้ 62% และ 77% ตามลำดับ ใช้เวลา (HRT) 3 วัน

ปัจจัยที่มีผลต่อการชะละลายโดยแบคทีเรีย เพื่อกำจัดโลหะหนักออกจากกากตะกอน ได้แก่ อัตราการให้อากาศ pH อุณหภูมิ การกวนผสม ความเข้มข้นของสารเริ่มต้น และองค์ประกอบของตัวกลางที่ใช้ในการชะละลาย แบคทีเรียสามารถเจริญได้ที่ pH ที่เหมาะสมในช่วง 1.5-4 และเจริญเติบโตได้ดีที่สุดที่ pH ประมาณ 2 ซึ่งเป็น pH เดียวกับแก่การชะละลายของ *T. ferrooxidans* แต่ที่ pH สูงกว่า 1.5 และสูงกว่า 4.0 อัตราการชะละลายจะถูกจำกัด อัตราการชะละลายเริ่มต้นสูงกว่าที่

pH 2.0 และ ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญระหว่างระดับการละลายของโลหะที่ pH 2.0 และ 4.0 หลังการชะเป็นเวลา 8 วัน ที่อุณหภูมิ 40 °C อัตราการชะละลายจะลดลงอย่างรวดเร็ว และที่อุณหภูมิ 50 °C ก็จะหยุดการชะละลาย อัตราการชะละลายของแบคทีเรียลดลงที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนประสิทธิภาพการชะละลายดีขึ้น 30% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 10 เป็น 25 °C

เหล็ก(II) เป็นสารตั้งต้นที่แบคทีเรียใช้ในการเจริญเติบโต โดยมีผลต่ออัตราการเจริญเติบโต ผลต่อการละลาย และประสิทธิภาพของการกำจัดโลหะ ความเข้มข้นเหล็ก(II) สูงทำให้อัตราการชะละลายโลหะสูงขึ้นด้วย

ความเข้มข้นของตะกอนมีผลต่ออัตราการละลายของโลหะหนักด้วย โดยความเข้มข้นของตะกอนเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนักลดลง เพราะปริมาณความเข้มข้นสูงจะลดการถ่ายเทมวลของออกซิเจนและคาร์บอน ไดออกไซด์ ซึ่ง *T. ferrooxidans* ต้องการการสังเคราะห์ทางชีวภาพและการสะสมความเข้มข้นของโลหะหนักมากซึ่งอาจเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ เปรียบเทียบการละลายของสังกะสีจากกากตะกอนที่ความเข้มข้นของตะกอน 5.33% ,1.27% และ 97.85% ตามลำดับ

ปัจจัยอีกปัจจัยหนึ่งคือ เวลาที่กักเก็บ (HRT) และอัตราการหมุนเวียน จากการศึกษาที่ผ่านมาการละลายโลหะที่เหมาะสมอยู่ที่เวลากักเก็บ 0.75 วัน มีอัตราการหมุนเวียน 20% ทำให้โลหะละลายดังนี้ Cu 91% , Zn 94% , Mn 93% , Cd 67% , Ni 67% , Cr 8% และ Pb 7%

หลังการชะโดยแบคทีเรีย โลหะที่ละลายในสารละลายสามารถตกตะกอนเมื่อปรับ pH เท่ากับ 10 ทำให้สามารถทิ้ง หรือรีไซเคิลโลหะในโรงงานอุตสาหกรรมได้ ส่วนกากตะกอนที่กำจัดสิ่งปนเปื้อนแล้วปรับ pH เป็น 7 ทำให้เป็นกลางสามารถนำไปใช้ในพื้นที่การเกษตร โดยไม่มีผลกระทบต่อมนุษย์

ต้นทุนของการบำบัด โดยการ ใช้แบคทีเรียต่ำกว่าการใช้สารเคมี 80% และ ความเข้มข้นของทองแดงสามารถลดลงในระดับที่ยอมรับได้ที่ pH 1.5 หรือต่ำกว่านี้ และที่ความเข้มข้นของตะกอนต่ำกว่า 35 g/l โดยการบำบัดทางเคมี ในทางตรงกันข้ามกระบวนการที่ใช้จุลินทรีย์ ทองแดงสามารถลดลงจนถึงระดับที่ยอมรับได้ที่ pH 3.0-4.0 ซึ่งสูงกว่าวิธีทางเคมี

นอกจากวิธีทางชีวภาพใช้ต้นทุนต่ำกว่าแล้ว ข้อดีอีกข้อหนึ่งคือ การใช้แบคทีเรียไม่มีผลกระทบต่อสภาพของดินและปุ๋ยของกากตะกอน ในโตรเจน ฟอสฟอรัส โพแทสเซียมไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้แบคทีเรีย ไม่สูญเสียสารอินทรีย์ และไม่เกิดการตรึงไนโตรเจน เพราะ pH ของกากตะกอนต่ำเพียงพอที่จะจำกัดการเจริญของ heterotrophic และ nitrifying bacteria มีปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดในกากตะกอนมากกว่าก่อนบำบัด อาจเกิดจากการตรึงไนโตรเจนจากอากาศโดย *T. ferrooxidans* ดังนั้นความสามารถในการกรองสำหรับตะกอนที่ไม่ชะละลายเป็น 38 เท่า สูงกว่า

ตะกอนที่ชะละลายโดยไม่เติมพอลิเมอร์ ดังนั้นตะกอนที่ชะละลายแล้วสามารถกำจัดน้ำได้ง่ายกว่า กากตะกอนที่ไม่มีออกซิเจนที่ไม่ผ่านการบำบัด เกิดจากปริมาณเหล็ก (III) สูงจาก  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ในการป้อนเข้าระบบซึ่งเพิ่มความสามารถในการกรองของกากตะกอนที่ชะแล้ว กากตะกอนที่กำจัดสิ่งปนเปื้อนแล้วมีกลิ่นลดลง

## 2.6 อะตอมมิก แอบซอร์ปชัน สเปกโทรโฟโตเมทรี (Atomic Absorption Spectrophotometry)

อะตอมมิก แอบซอร์ปชัน สเปกโทรโฟโตเมทรี เป็นการศึกษาถึงความสามารถของอะตอม ในการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าไวโอเลตหรือวิสิเบิล โดยการผ่านสารละลายเกลืออนินทรีย์เข้าไปในเปลวไฟที่ได้จากออกซิแดนซ์ และเชื้อเพลิงซึ่งทำหน้าที่อะตอมไม่ซับซ้อน ให้เป็นอะตอมอิสระที่เป็นไอ และอยู่ที่สถานะพื้น (Ground State) เมื่อมีคลื่นแสงจากแหล่งกำเนิด คลื่นแสงที่เหมาะสมผ่านเข้าไปจนอะตอมอิสระที่เป็นไอและอยู่ที่สถานะพื้น อะตอมนี้จะดูดกลืน ปริมาณแสงไว้ ทำให้ปริมาณแสงผ่านเข้าไปในเครื่องวัดน้อยลง ปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนไว้จะมาก หรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของอะตอมนั้น หลักการนี้จึงนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้

เครื่องอะตอมมิก แอบซอร์ปชัน สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยทั่วไปมีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

### 2.6.1 แหล่งกำเนิดแสง (Light Source)

ประกอบด้วย Hollow cathode lamp ซึ่งแอ โนดเป็นทั้งสแตน ส่วนแคโทดทำหรือบุด้วย ไอออนโลหะหรือโลหะผสมของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ เป็นรูปทรงกระบอก ขั้วทั้งสองบรรจุใน หลอดแก้วปิดสนิทภายในบรรจุด้วยก๊าซเฉื่อย ได้แก่ แก๊สนีออน หรืออาร์กอน เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า คร่อมขั้วไฟฟ้าทั้งสองนี้สูงพอ แคทไอออนจากแก๊สเฉื่อย ( $\text{Ar}^+$  หรือ  $\text{Ne}^+$ ) ที่ได้จากการทำให้แตกตัว เป็นไอออนก็จะมีพลังงานมากพอ ทำให้อะตอมโลหะหลุดจากผิวแอ โนดให้กลุ่มอะตอมอิสระ ไอ ของโลหะนี้จะอยู่ในสถานะเร็วไม่เสถียร จะคายคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะออกมา ซึ่งเป็น ความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับการดูดกลืนของธาตุที่ต้องการ

### 2.6.2 แหล่งกำเนิดอะตอม (Atomizer)

เป็นส่วนที่ทำให้ธาตุในสารประกอบตัวอย่างเป็นไอหรืออะตอมอิสระ ประกอบด้วยเนบิวไลเซอร์ (Nebulizer) และตะเกียง (Burner) เมื่อผ่านของเหลวเข้าไปในเนบิวไลเซอร์ เกิดแอโรซอล (Aerosol) ภายในสเปรย์แชมเบอร์ และแอโรซอลผ่านเข้าสู่เปลวไฟมีขั้นตอนดังนี้

- ตัวทำละลายระเหยออกเกิดอนุภาคเกลือของแข็งที่มีขนาดเล็ก
- ของแข็งนี้ถูกเผาให้สลายตัวเป็น โมเลกุล

- โมเลกุลแตกตัวเกิดอะตอมหรือเรดิคัลที่เป็นกลางซึ่งอะตอมที่เป็นกลางทำหน้าที่ดูดกลืนคลื่นแสง

- อะตอมที่เป็นกลางอาจเปลี่ยนไปสู่สภาวะเร้าหรือเกิดการไอออไนซ์ในเปลวไฟ

### 2.6.3 เครื่องแยกแสง (Monochromator)

ทำหน้าที่เลือกคลื่นแสงที่เหมาะสมเพียงความยาวคลื่นเดียว ที่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ธาตุที่ศึกษา ประกอบด้วย ช่องแสงเข้า กระจกซึ่งทำหน้าที่ผลิตลำแสงในแนวขนานเกรตติง (Grating) เป็นวัตถุที่ใช้กระจายแสง และวัตถุรวมแสง ทำหน้าที่รวมภาพ (คลื่นแสง) ที่เข้าสู่ช่องแสงเข้าไปตกบนผิวนราบ (Focus Plane) หรือออกสู่ช่องแสง (Exit Slit)

### 2.6.4 ระบบวัดคลื่นแสง (Photo Detector)

โดยการใช้หลอดทวีคูณแสง (Photomultiplier Tube) วัดความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนแสง และขยายให้มีปริมาณมากขึ้น หลอดทวีคูณแสงนี้จะประกอบด้วยไดโนด (dynode) ซึ่งคล้ายกับโฟโตทิวบ์ (โฟโตทิวบ์เป็นหลอดสูญญากาศ และมีขั้วแคโทดเป็นรูปทรงกระบอก ขั้วแอนโนดเป็นเส้น) แต่อิเล็กโทรอนภายในเพิ่มจากปกติอีก 9 อัน ไดโนดหนึ่งได้รับศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกสูงกว่าแคโทด 90 โวลต์ อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแคโทดถูกเร่งไปชนไดโนดที่หนึ่ง เกิดอิเล็กตรอนออกมา และวิ่งไปชนไดโนดตัวที่สอง ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่าไดโนดที่หนึ่ง 90 โวลต์ และเกิดปรากฏการณ์เช่นนี้จนครบวงจร อิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าสู่แอนโนดมีค่าถึง  $10^6$  ถึง  $10^7$  เท่าของของเดิม แล้วผ่านเข้าสู่เครื่องขยายและวัดสัญญาณออกมา

### 2.6.5 อุปกรณ์อ่านวัดค่า (Readout Device)

เป็นเครื่องวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้จากหลอดทวีคูณแสง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มแสง

### บทที่ 3

#### การดำเนินการวิจัย

##### 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. เครื่องพีเอชมิเตอร์ ยี่ห้อ Denver instrument รุ่น 215
2. Atomic absorption spectrophotometer ยี่ห้อ Shimadzu AA-680
3. เครื่อง centrifuge ยี่ห้อ SANYO รุ่น CENTAUR 2
4. Centrifuge tube
5. เครื่องกรองแบบลดความดัน ยี่ห้อ BUCHI รุ่น B-169
6. กระดาษกรองเบอร์ 42 Ø 70 mm. ยี่ห้อ Whatman
7. กระดาษกรองแบบ Glass micro fiber Ø 47 mm. ยี่ห้อ Whatman
8. เครื่องชั่งละเอียด ยี่ห้อ Precisa รุ่น 205 A
9. เครื่องเขย่า ( Shaker ) ยี่ห้อ Gallenkamp
10. Shaking flask
11. โกร่งบดสาร
12. อุปกรณ์เครื่องแก้ว
13. ขวดพลาสติก

##### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น ( $H_2SO_4$ ) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ Labscan
2. เฟอร์ริกซัลเฟต ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagent
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagent
4. สารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 1 M ( $KNO_3$ ) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagent

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. สารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ 0.5 M (KF) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagent
6. สารละลายโซเดียมไพโรฟอสเฟต 0.1 M ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ FLUKA CHEMIKA
7. สารละลายเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซีติก เอซิด 0.1 M (EDTA) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagent
8. สารละลายกรดไนตริก 1 M ( $\text{HNO}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagent
9. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1M (HCl) เกรดวิเคราะห์ ยี่ห้อ Labscan
10. น้ำปราศจากไอออน (น้ำ DI)
11. น้ำกลั่น

### 3.3 แหล่งที่มาของตะกอน

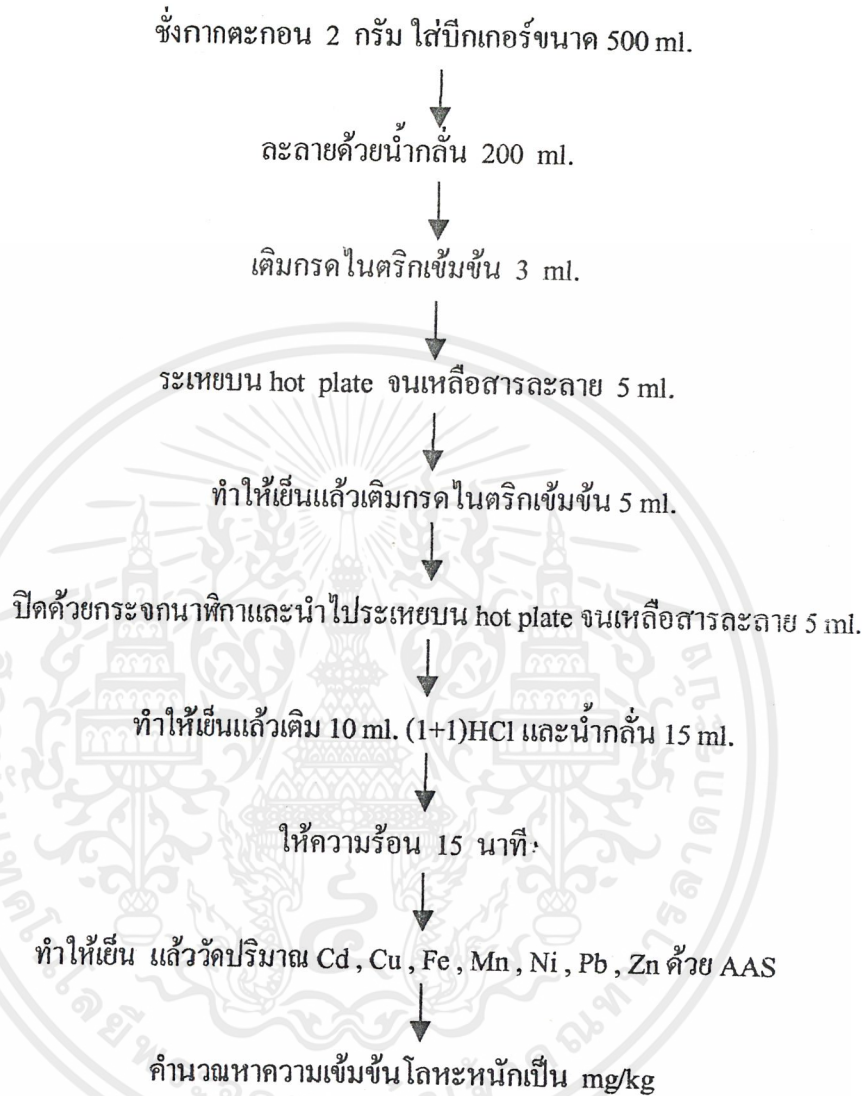
กากตะกอนจากศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม (แสมดำ) บริษัทบริหารและพัฒนาเพื่อการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม จำกัด (มหาชน) 68/39 หมู่ 3 ถนนแสมดำ เขตบางขุนเทียน กรุงเทพฯ 10500

### 3.4 การดำเนินการทดลอง

#### การเตรียมกากตะกอน

ทำการตากกากตะกอนให้แห้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  จากนั้นบดกากตะกอนด้วยโม่บดสาร แล้วเก็บไว้ในขวด PVC เพื่อใช้ในการทดลอง

### 3.4.1 การหาปริมาณโลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน



ที่มา : Standard methods for the Examination of Water and Wastewater

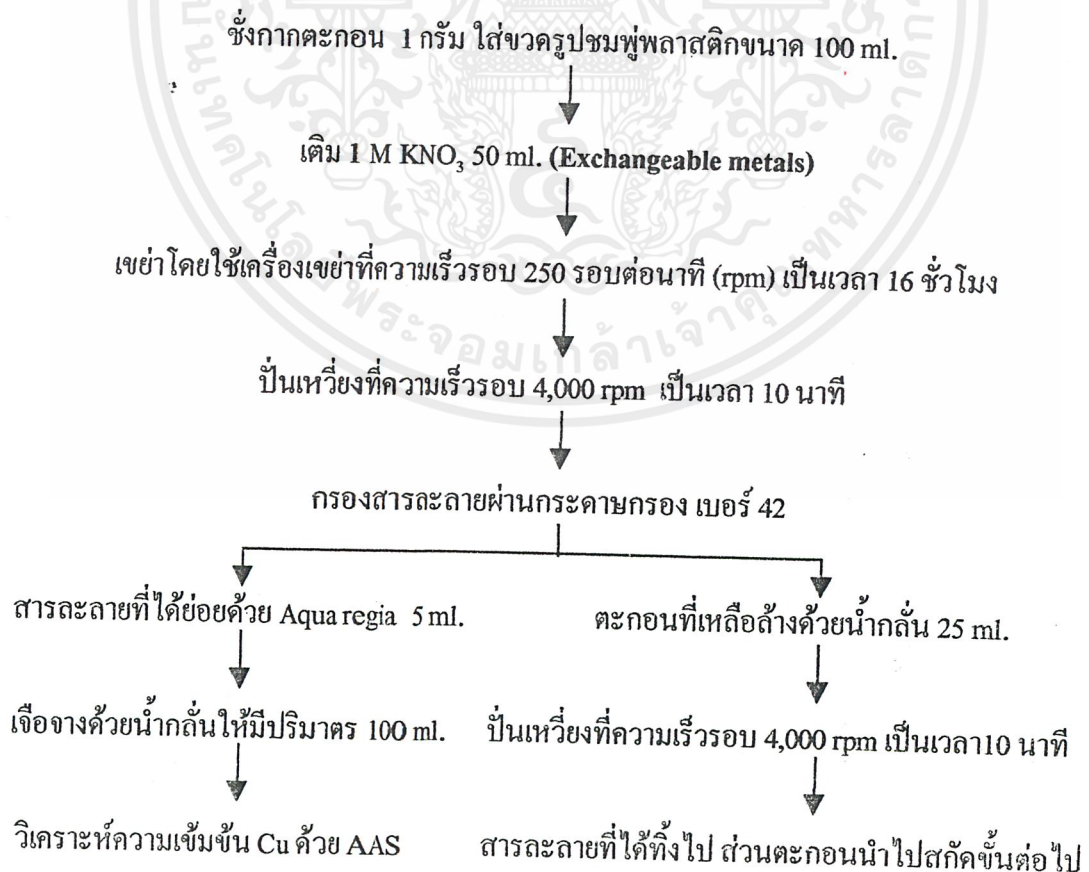
### 3.4.2 การหาปริมาณ Cu ในรูปต่างๆ โดย Sequential Extraction method

วิธี Sequential Extraction ใช้สารเคมีสกัดทองแดง (Cu) ออกมาในรูปต่างๆ ดังตารางที่ 3.1

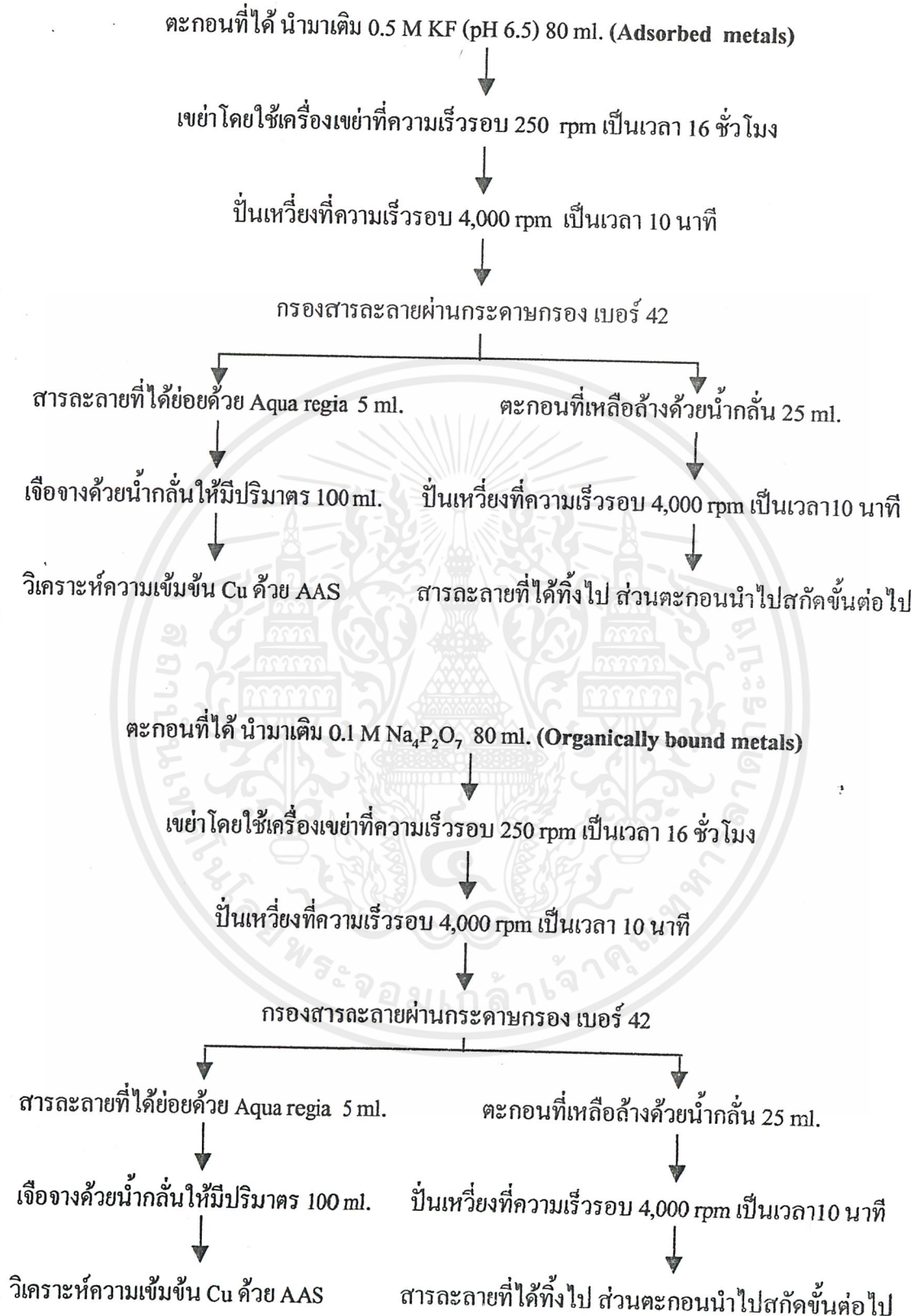
Order	Extraction reagent	Extracted metal form
1	1 M $\text{KNO}_3$	Exchangeable metals
2	0.5 M KF	Adsorbed metals
3	0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Organically bound metals
4	0.1 M EDTA	Metal carbonates
5	1 M $\text{HNO}_3$	Metal sulfide
6	Aqua regia	Residual metals

ตารางที่ 3.1 แสดงสารละลายที่ใช้ในการสกัด Cu ในรูปต่างๆ

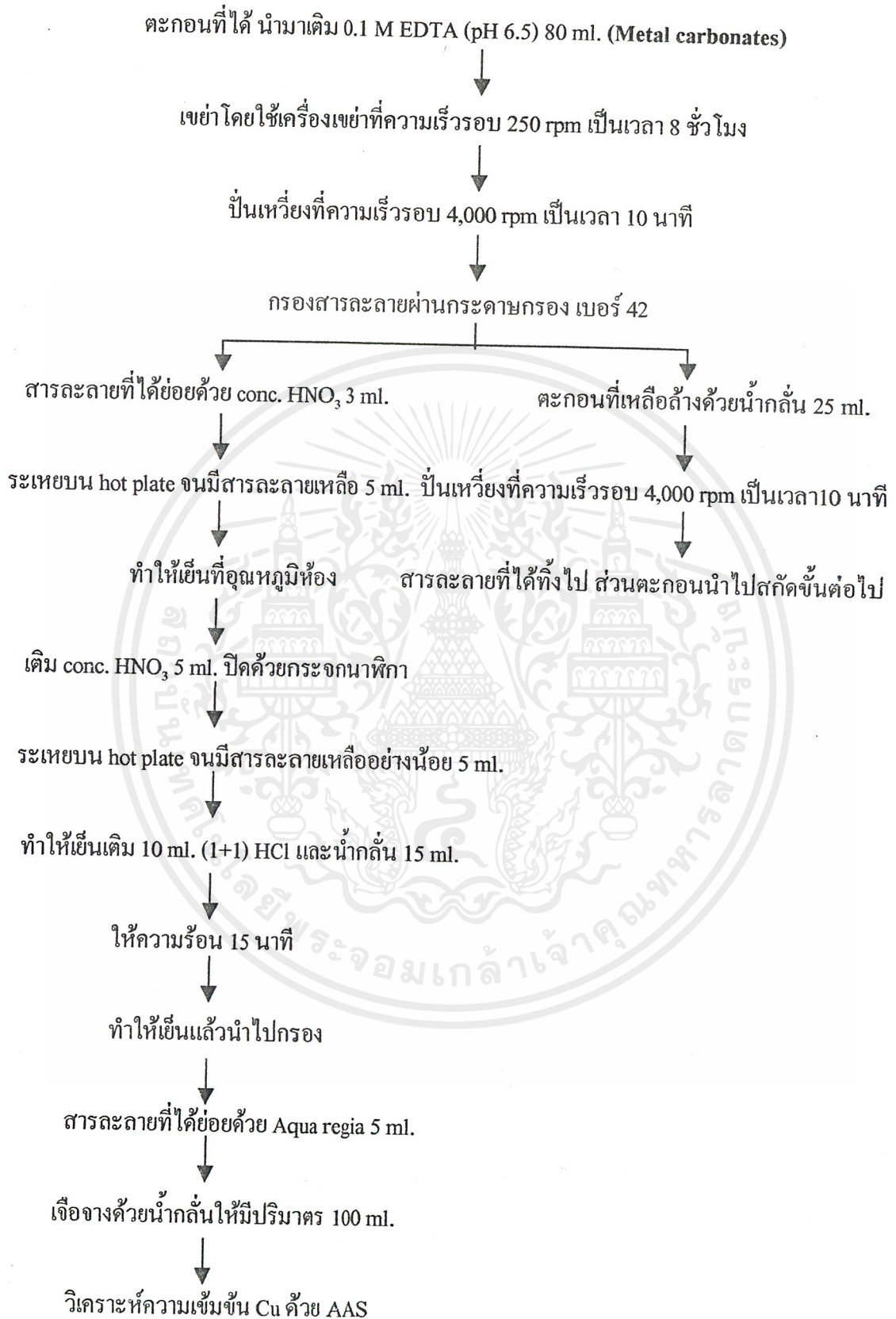
#### วิธีทำการทดลอง



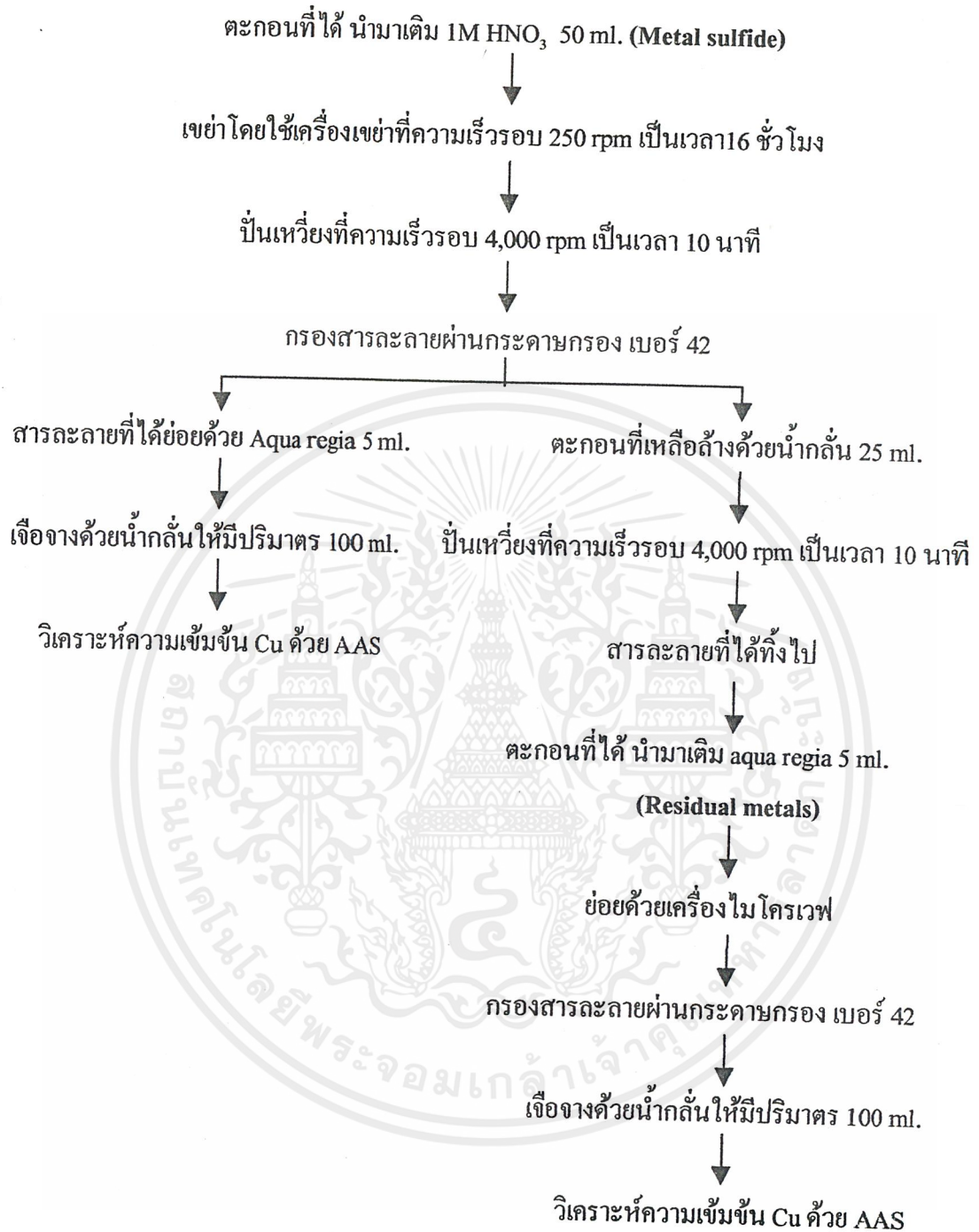
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ที่มา : Stover *et al.*, 1976

### 3.4.3 การหาสถานะที่เหมาะสมในการกำจัด Cu จากกากตะกอน

ทำการทดลองหาสถานะที่เหมาะสมในการกำจัด Cu จากกากตะกอน โดยแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน และปริมาณเหล็กที่เติมในกากตะกอน ดังตารางที่ 3.2

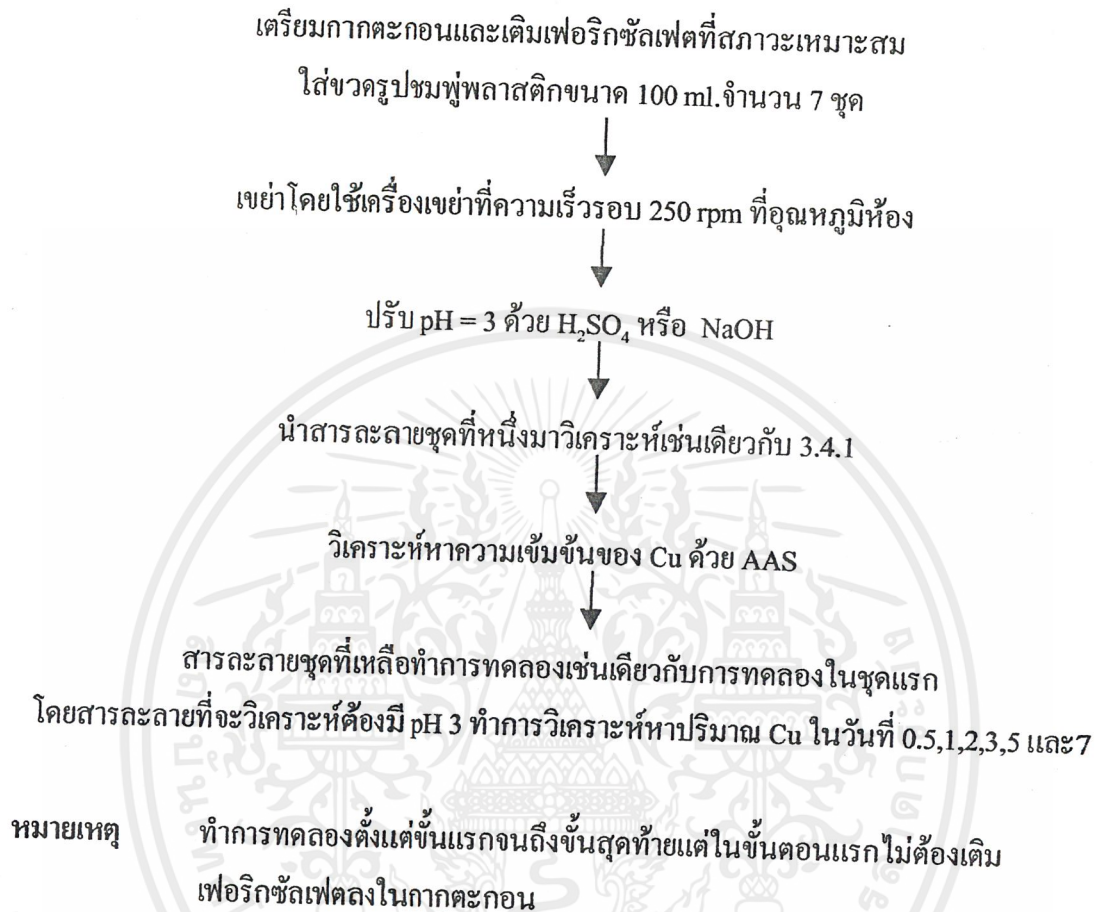
ความเข้มข้นกากตะกอน(%)	ปริมาณเหล็กที่เติม g-Fe/L-wet sludge
แปรผันปริมาณเหล็กที่เติม	
2	0
2	0.5
2	1.5
2	3
2	5
แปรผันความเข้มข้นกากตะกอน	
0.5	ที่สถานะเหมาะสม
1	ที่สถานะเหมาะสม
2	ที่สถานะเหมาะสม
5	ที่สถานะเหมาะสม

ตารางที่ 3.2 แสดงการแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน และปริมาณเหล็กที่เติมในกากตะกอน

เมื่อเตรียมสารละลายแล้วนำสารละลายทุกชุดการทดลอง ไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 250 rpm ที่อุณหภูมิห้อง และทำการวิเคราะห์ดังนี้

- วัด pH ของสารละลายในแต่ละชุดการทดลองทุกวัน เป็นเวลา 5 วัน
- แบ่งสารละลายในแต่ละชุดมา 20 ml. นำไปสกัดวิธีเดียวกับข้อ 3.4.1 วิเคราะห์หาความเข้มข้นของ Cu ด้วย AAS โดยทำการทดลองทุกวันเป็นเวลา 5 วัน
- หาปริมาณ Cu ในรูปที่เด่นชัด โดยเติมเฟอร์ริกซัลเฟตที่สถานะเหมาะสม ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับ 3.4.2

### 3.4.4 การเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด Cu เมื่อเติมและไม่เติม Oxidizing reagent วิธีการทดลอง



## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิจารณ์

#### 4.1 ปริมาณโลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน

นำตัวอย่างกากตะกอนมาย่อยด้วย HCl-HNO<sub>3</sub> เพื่อหาปริมาณแคดเมียม (Cd), ทองแดง (Cu), เหล็ก (Fe), แมงกานีส (Mn), นิกเกิล (Ni), ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ในกากตะกอนดัง ตารางที่ 4.1 (ค่าเฉลี่ย 3 ตัวอย่าง)

โลหะหนัก	ความเข้มข้นเฉลี่ย (mg/kg)
Cd	2.17
Cu	1,569.57
Fe	6,171.74
Mn	354.35
Ni	2,078.60
Pb	210.70
Zn	3,087.33

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณโลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอน

จากตาราง 4.1 พบว่าปริมาณ โลหะหนักทั้งหมดในกากตะกอนที่นำมาจากบ่อบำบัดรวมของศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรม (แสมคำ) มีค่าสูง โดยมีปริมาณทองแดง (Cu) ประมาณ 1500 mg/kg ซึ่งเป็นค่าปานกลางเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นๆ โลหะหนักที่พบในปริมาณมาก คือ เหล็ก (Fe) สังกะสี (Zn) และนิกเกิล (Ni) ซึ่งโลหะเหล่านี้อาจส่งผลกระทบต่อการใช้ โดยมันอาจไปแย่ง Cu จับกับเฟอริกซัลเฟตได้ ส่วนโลหะชนิดอื่นคือ แมงกานีส (Mn) ตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) พบในปริมาณค่อนข้างต่ำจะส่งผลกระทบต่อการใช้เพียงเล็กน้อย ดังนั้นสรุปปริมาณ โลหะหนักในกากตะกอนได้ดังนี้ Fe >> Zn > Ni > Cu >> Mn > Pb >> Cd

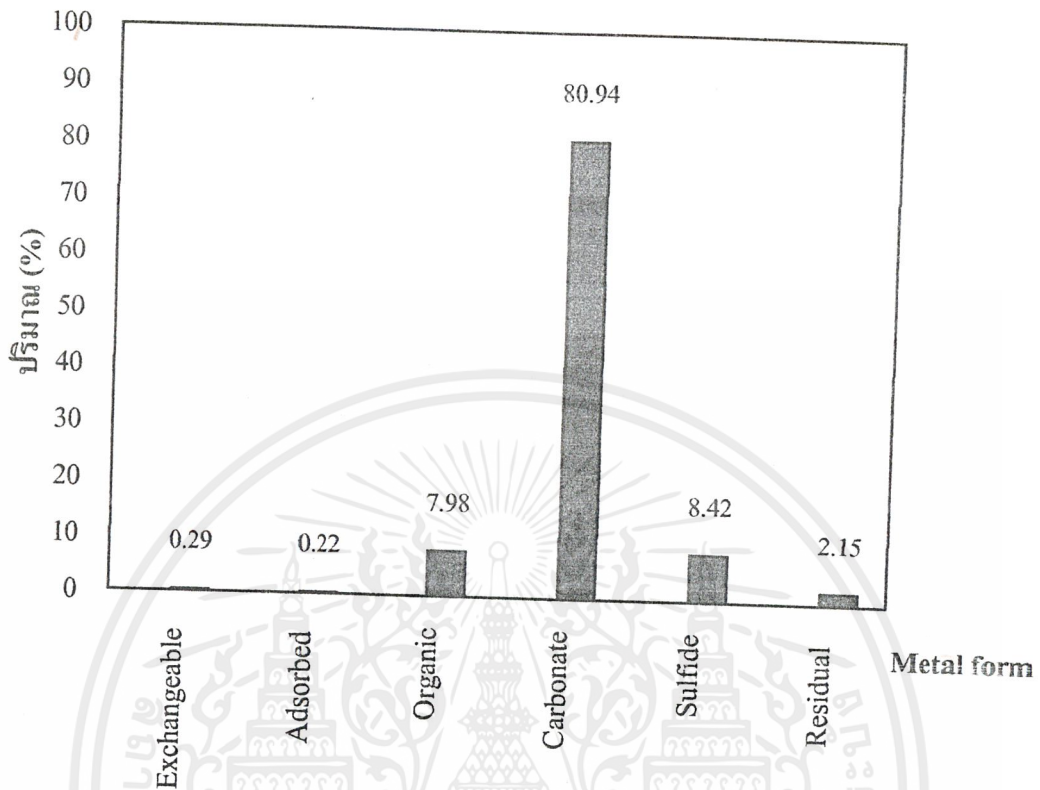
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2 การหาปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method

Sequential extraction procedure (ซึ่งอธิบายไว้ในบทที่ 3) ทำการทดลองโดยนำกากตะกอนมาวิเคราะห์หารูปต่างๆ ของทองแดง (Cu) คือ ในรูป Exchangeable, Adsorbed, Organic, Carbonate, Sulfide และ Residual ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.1

Metal form	Cu (mg/kg)
Exchangeable	9.92
Adsorbed	7.71
Organic	278.43
Carbonate	2,824.63
Sulfide	293.75
Residual	75.15

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method



รูปที่ 4.1 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method (ปริมาณ %)

จากรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ ที่คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ (%) พบว่า รูปที่เด่นชัดมากที่สุด คือ รูปของ Carbonate 80.94% เนื่องจากในการบำบัดน้ำเสียที่อาศัยกระบวนการตกตะกอน จะใช้ปูนขาว ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) หรือ โซดาไฟ ( $\text{NaOH}$ ) เป็นผลให้ pH ของกากตะกอนเป็นค่าดังนั้นสารประกอบของ  $\text{Cu}^{2+}$  ในสถานะที่เป็นค่าอาจอยู่ในรูป  $\text{CuCO}_3$  และ  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  จึงทำให้สกัด Cu ได้ในรูปคาร์บอเนตมากที่สุด เพราะการละลายของ  $\text{CuCO}_3$  จะละลายได้ดีที่ทุก pH ส่วน  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  จะละลายได้ดีที่ pH ประมาณ 7-12 ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อกระบวนการชะละลายทองแดงในกากตะกอนได้ ทั้งนี้ในการหาปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ จะขึ้นกับ ค่า pH ค่าศักย์ไฟฟ้า โครงสร้างของกากตะกอน และส่วนประกอบในกากตะกอน

นอกจากนี้ยังพบทองแดงอยู่ในรูปของ Sulfide 8.42% รูปของ Organic 7.98% และรูปของ Residual 2.15% สำหรับในรูปของ Exchangeable และ Adsorbed นั้นพบเพียงเล็กน้อย คือ 0.285% และ 0.221% ตามลำดับ ซึ่งอาจจะไม่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการชะละลายทองแดง ดังนั้นรูปต่างๆ ของทองแดงสรุปได้ดังนี้ Carbonate >> Sulfide > Organic > Residual > Exchangeable > Adsorbed.

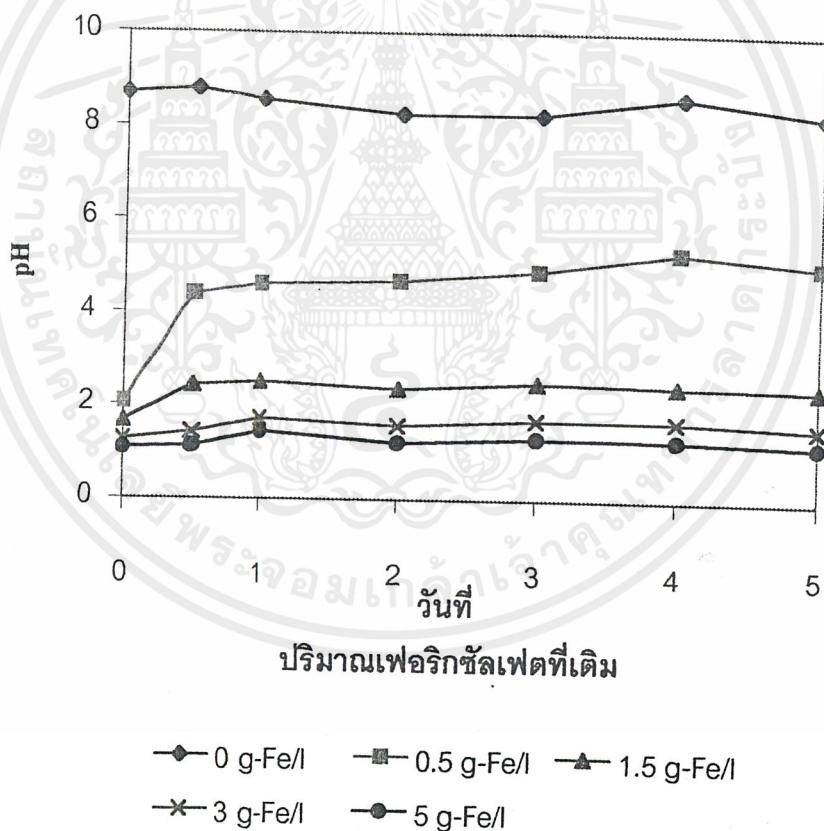
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3 การหาสถานะที่เหมาะสมในการกำจัดทองแดงจากกากตะกอน

การหาสถานะที่เหมาะสมในการกำจัดทองแดงจากกากตะกอน จะทำการทดลองโดยแปรผันความเข้มข้นของกากตะกอนและปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติม (ตามตารางที่ 3.2) วัด pH ของสารละลายและหาปริมาณทั้งหมดของทองแดงทุกวัน เป็นเวลา 5 วัน ได้ผลการทดลองดังนี้

##### 4.3.1 การหาปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสม

ทำการทดลองที่ความเข้มข้นกากตะกอนคงที่ 2 %w/v แล้วแปรผันปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมคือ 0 g-Fe/l , 0.5 g-Fe/l , 1.5 g-Fe/l , 3 g-Fe/l และ 5 g-Fe/l ตามลำดับ ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2 รูปที่ 4.3 และรูปที่ 4.4



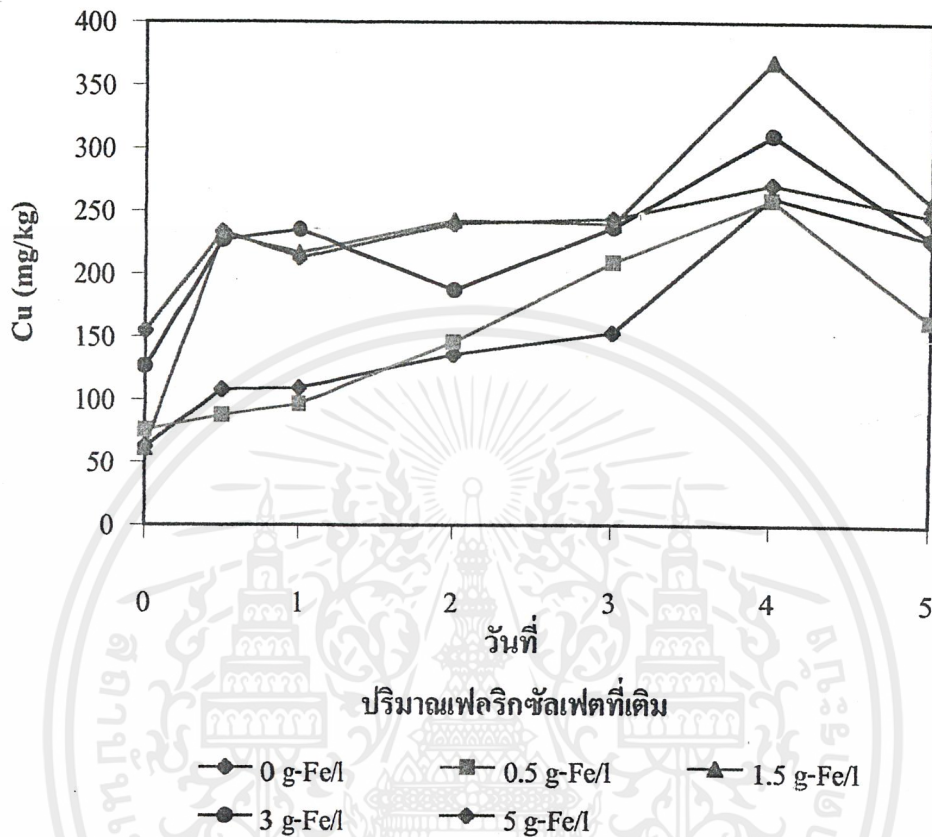
รูปที่ 4.2 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติม

จากรูป 4.2 ซึ่งแสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา ที่เติมปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตแตกต่างกัน โดยให้ความเข้มข้นกากตะกอนคงที่ 2%w/v นั้น ปรากฏว่า เมื่อ ไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต กากตะกอนมี pH เป็นค่าประมาณ 8.2 ตลอดระยะเวลา 5 วัน แต่เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต ที่ 0.5 g-Fe/l ที่วันเริ่มต้น pH ของกากตะกอนลดลงเหลือ 2 และ pH เพิ่มขึ้นเล็กน้อยประมาณ 5 และคงที่ในวันที่ 0.5 ถึง วันที่ 5 ทั้งนี้เนื่องจาก Ferric hydrate สามารถเกิดปฏิกิริยาแล้วให้กรด ( $H^+$ ) และ ไอออน สารประกอบเชิงซ้อน Ferric hydroxide เป็นผลิตภัณฑ์ดังสมการ 4.1



ดังนั้นการเติมเฟอร์ริกซัลเฟตลงในกากตะกอน เป็นผลให้ pH ของกากตะกอนลดลงและ คงที่ เนื่องจากความเป็นกรด ( $H^+$ ) ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของ Ferric sulfate hydrate จะทำให้เกิดสภาพกรดกับกากตะกอน ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นกากตะกอน ระยะเวลา ในการทำปฏิกิริยา และ pH ซึ่งจะมีผลต่อการชะละลายของแดง

ส่วนเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต ที่ 1.5 g-Fe/l , 3 g-Fe/l และ 5 g-Fe/l ที่วันเริ่มต้น pH ของกาก ตะกอนลดลงต่ำกว่า 2 และ pH จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในวันที่ 0.5 หลังจากวันที่ 1 จะมี pH คงที่ โดยมี pH ประมาณ 2.4, 1.5 และ 1.2 ตามลำดับ

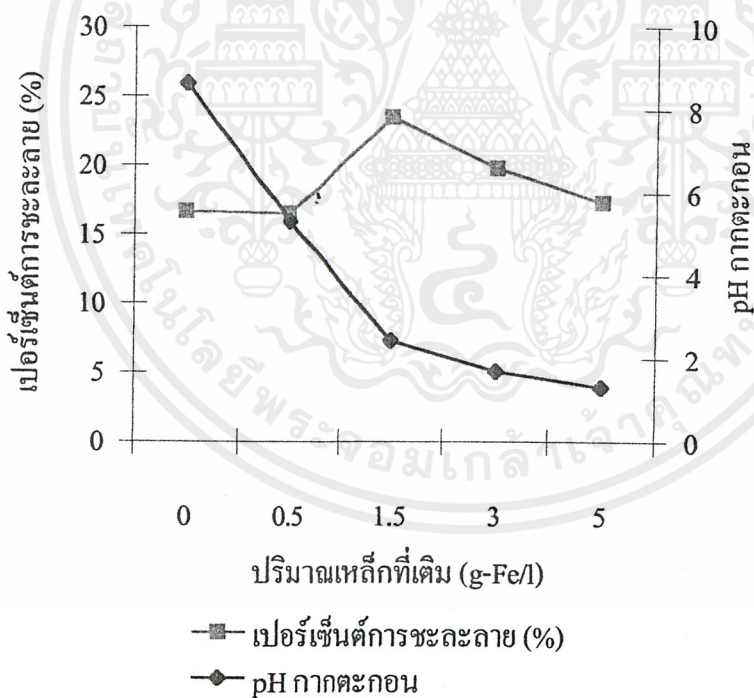


รูปที่ 4.3 แสดงปริมาณความเข้มข้นของแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติม

จากรูปที่ 4.3 แสดงปริมาณความเข้มข้นของแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อเติมปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตแตกต่างกัน โดยมีความเข้มข้นกากตะกอนคงที่ 2 %w/v พบว่า ในวันเริ่มต้นเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 0 g-Fe/l, 0.5 g-Fe/l และ 1.5 g-Fe/l จะมีการชะละลายของทองแดงได้น้อยประมาณ 60 mg/kg เนื่องจากปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมลงในกากตะกอนมีปริมาณไม่เพียงพอต่อการเกิดสภาพกรดและมีระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่เพียงพอกับกากตะกอนด้วย ส่วนเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตปริมาณ 3 g-Fe/l และ 5 g-Fe/l นั้นพบว่าการชะละลายได้มากประมาณ 150 mg/kg เพราะว่าเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมมีปริมาณมากพอที่จะเกิดสภาพกรดกับกากตะกอนทำให้ pH ของกากตะกอนลดลง มีความเป็นกรดมากขึ้นและชะละลายได้มากขึ้น

ในวันที่ 0.5 พบว่า เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตปริมาณ 1.5 g-Fe/l , 3 g-Fe/l และ 5 g-Fe/l มีการชะละลายได้สูงขึ้นประมาณ 230 mg/kg เนื่องจากมีระยะเวลาเพียงพอในการเกิดสภาพกรดกับกากตะกอน โดยเฉพาะเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตปริมาณ 1.5 g-Fe/l นั้นมีการชะละลายได้สูงขึ้นจากวันเริ่มต้น ส่วนเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 0 g-Fe/l และ 0.5 g-Fe/l นั้นจะชะละลายได้เพิ่มขึ้นเมื่อมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โดยเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 0.5 g-Fe/l จะมีการชะละลายได้มากกว่าเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 0 g-Fe/l

เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตในปริมาณต่างๆ กัน จะมีการชะละลายทองแดงได้มากที่สุดในวันที่ 4 ที่ทุกสภาวะ ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมในการชะละลายทองแดงเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตจะใช้เวลา 4 วัน และเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 1.5 g-Fe/l จะมีการชะละลายได้มากที่สุดประมาณ 360 mg/kg เนื่องจากปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมมีอัตราส่วนที่เหมาะสมกับความเข้มข้นกากตะกอน โดยกากตะกอนจะมี pH สุดท้าย 2.5 ซึ่งเป็น pH ที่เหมาะสมต่อการชะละลายทองแดง

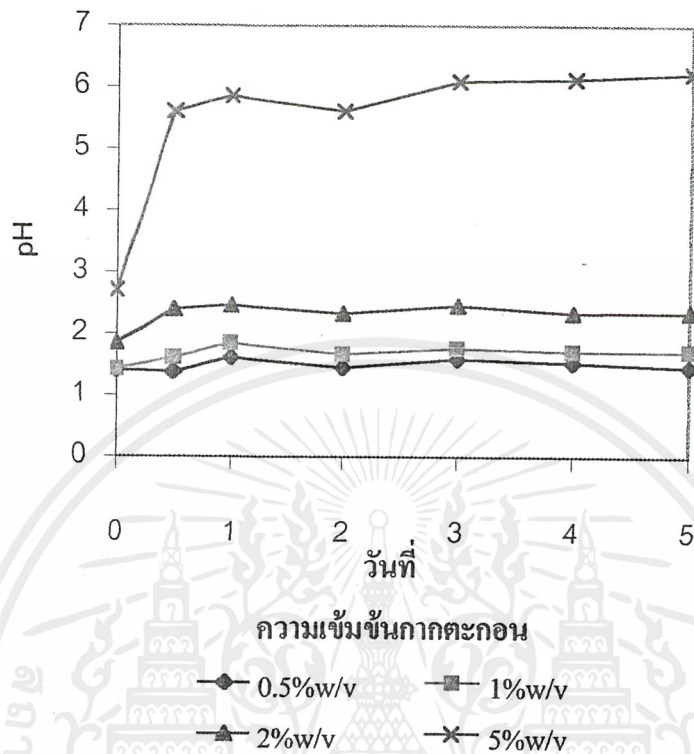


รูปที่ 4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับ pH กากตะกอนเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตต่างกัน ตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงวันที่ 4

จากรูปที่ 4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับ pH กากตะกอน เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตต่างกัน ตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงวันที่ 4 พบว่าเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 0 g-Fe/l และ 0.5 g-Fe/l กากตะกอนจะมี pH ประมาณ 8.5 และ 5 ตามลำดับซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายประมาณ 16 % ส่วนเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 1.5 g-Fe/l กากตะกอนจะมี pH ประมาณ 2.4 โดยมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายสูงที่สุดประมาณ 23 % และเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 3 g-Fe/l และ 5 g-Fe/l นั้นพบว่า กากตะกอนมี pH ประมาณ 1.5 และมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายประมาณ 18% เพราะว่าเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมเกิดสภาพกรดมาก pH ของกากตะกอนต่ำกว่า 1.5 จึงไม่เหมาะสมต่อการชะละลายทองแดงทำให้ชะละลายได้น้อยลง เนื่องจากการชะละลาย  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  จะละลายได้ดีที่ pH 2 จากผลการทดลองสรุปได้ว่า อัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นกากตะกอนกับความเข้มข้นของเฟอร์ริกซัลเฟตนั้นต้องมีอัตราส่วนที่เหมาะสมจึงจะทำให้ pH กากตะกอนลดลงอยู่ในสภาวะที่เหมาะสมต่อการชะละลายทองแดงในกากตะกอนอุตสาหกรรม

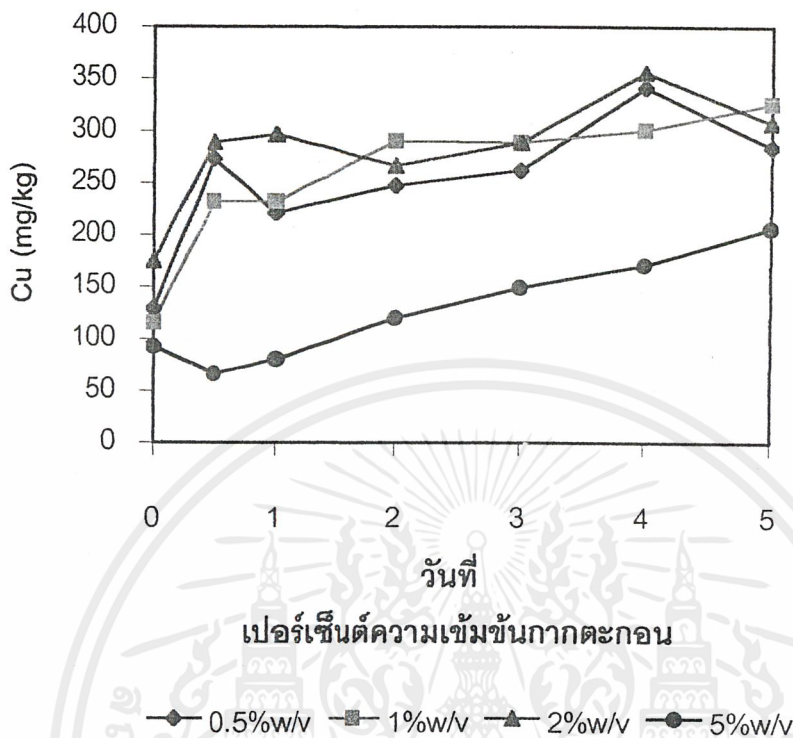
#### 4.3.2 การหาความเข้มข้นกากตะกอนที่เหมาะสม

ทำการทดลองโดยเติมปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 3.1 คือ 1.5 g-Fe/l และแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน ดังนี้ 0.5% , 1% , 2% และ 5%w/v ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.5 รูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.5 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน

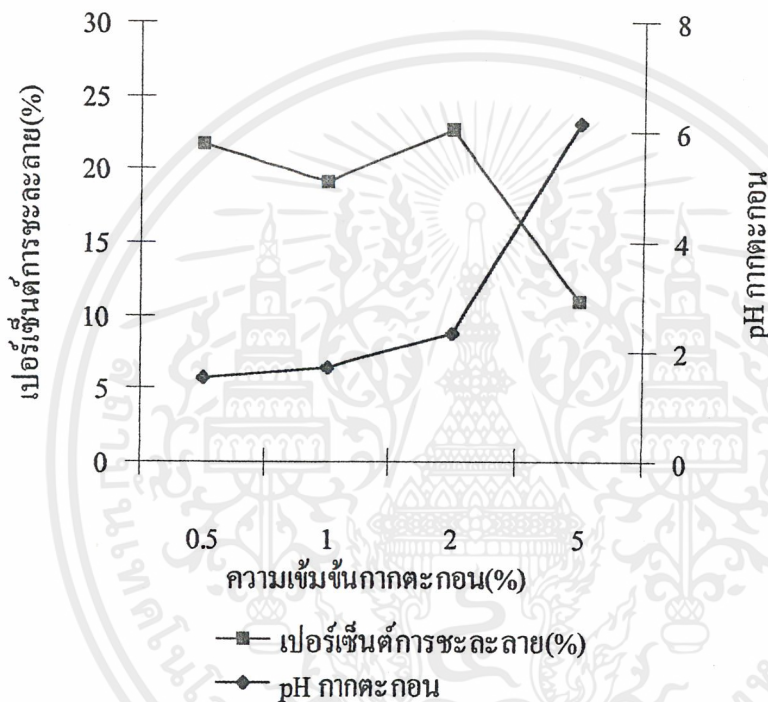
จากรูปที่ 4.5 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา ที่ความเข้มข้นกากตะกอนแตกต่างกัน โดยใช้ปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่สภาวะเหมาะสม ปรากฏว่า ในวันเริ่มต้นที่ความเข้มข้นกากตะกอน 0.5% ,1% และ 2%w/v กากตะกอนมี pH ประมาณ 1.4 และที่ความเข้มข้นกากตะกอน 5%w/v มี pH ประมาณ 2.7 เนื่องจากเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตลงในกากตะกอนแล้วทำการทดลองทันที ซึ่งไม่มีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยากับกากตะกอนให้สมบูรณ์ก่อน pH ที่วัดได้จึงไม่ใช่ pH ที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ซึ่งในวันที่ 0.5 ที่ความเข้มข้นกากตะกอน 5% w/v มี pH เพิ่มขึ้นประมาณ 5.5 และคงที่เมื่อผ่านไป 5 วัน ส่วนที่ความเข้มข้นกากตะกอน 0.5% ,1% และ 2%w/v มี pH เพิ่มขึ้นเล็กน้อยในวันที่ 0.5 หลังจากนั้นจะคงที่ตั้งแต่วันที่ 1 ถึงวันที่ 5 โดยมี pH 1.4 , 1.7 และ 2.5 ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นของแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน

จากรูปที่ 4.6 แสดงปริมาณความเข้มข้นของแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา ที่ความเข้มข้นกากตะกอนแตกต่างกัน โดยเติมปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสม 1.5 g-Fe/l พบว่า ในวันเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์จึงยังชะละลายของแดงได้ในปริมาณดังนี้ ที่ความเข้มข้นกากตะกอน 0.5% , 1% , 2% และ 5%w/v มีการชะละลายได้ประมาณ 115 , 130 , 175 และ 92 mg/kg ตามลำดับ ส่วนในวันที่ 0.5 ปรากฏว่า ที่ความเข้มข้นกากตะกอน 0.5% , 1% และ 2%w/v มีการชะละลายได้มากขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นกากตะกอนน้อยจึงเกิดสภาพกรดได้มากเมื่อมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของกากตะกอนกับปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติม โดยมีการชะละลายได้เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปในวันที่ 1, 2, 3 และในวันที่ 4 มีการชะละลายได้มากที่สุดประมาณ 350 mg/kg ที่ความเข้มข้นกากตะกอน 2%w/v โดยกากตะกอนมี pH ประมาณ 2.4 หลังจากนั้นมีการชะละลายได้น้อยลงในวันที่ 5

ส่วนที่ความเข้มข้นกากตะกอน 5% นั้นพบว่า มีการชะละลายได้น้อยลงมีเพียง 66 mg/kg ในวันที่ 0.5 เนื่องจากความเข้มข้นกากตะกอนมากเมื่อเทียบกับปริมาณเพอริกซัลเฟตที่เติมจึงทำให้เกิดสภาพกรดน้อยเพราะว่ากากตะกอนมี pH 5.6 แต่เมื่อเวลาผ่านไปในวันที่ 1 จะมีการชะละลายได้เพิ่มขึ้นไปจนถึงวันที่ 5 ที่สามารถชะละลายทองแดงได้ประมาณ 200 mg/kg ซึ่งชะละลายทองแดงได้น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสถานะอื่นๆ



รูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับ pH กากตะกอน เมื่อมีความเข้มข้นกากตะกอนต่างกัน ตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงวันที่ 4

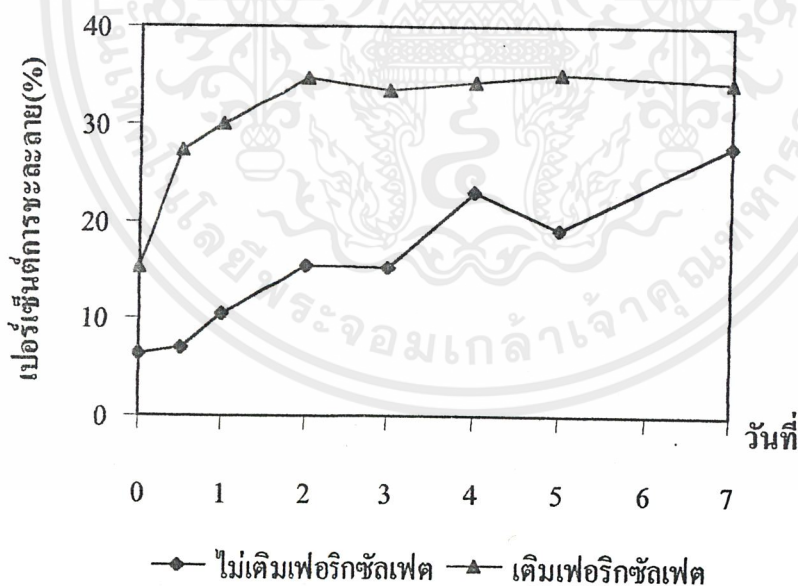
จากรูปที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับ pH กากตะกอน เมื่อมีความเข้มข้นกากตะกอนต่างกัน ตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงวันที่ 4 พบว่า ที่ความเข้มข้นกากตะกอน 0.5% ,1% และ 2%w/v กากตะกอนจะมี pH ประมาณ 2 มีเปอร์เซ็นต์การชะละลายประมาณ 20% ส่วนที่ความเข้มข้นกากตะกอน 5%w/v มี pH ประมาณ 6 และมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายประมาณ 10% จะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นกากตะกอนเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์การชะละลายก็ลดลง

### 4.3.3 การหาปริมาณทองแดงในรูปที่เค้นซัด เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต

ทำการทดลองหาปริมาณทองแดงในรูปที่เค้นซัด คือ ในรูปคาร์บอเนต โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับในหัวข้อ 4.2 โดยเติมเฟอร์ริกซัลเฟตที่เหมาะสม คือ 1.5 g-Fe/l (ผลการทดลองจากหัวข้อ 4.3.1) เพื่อให้ทราบถึงปริมาณทองแดงในรูปคาร์บอเนต เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตแล้ว ปรากฏว่า มีปริมาณ Cu ในรูปคาร์บอเนต 1,531.59 mg/kg ซึ่งลดลงจากเดิมประมาณ 800 mg/kg ทั้งนี้เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตแล้ว pH ของกากตะกอนลดลง เป็นผลให้สกัด Cu ในรูปคาร์บอเนตได้น้อยลงเพราะว่า  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  ไม่ละลายในสภาวะกรด จึงสกัดได้แค่  $\text{CuCO}_3$  ซึ่งละลายได้ดีที่ทุก pH

### 4.4 การเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดทองแดงเมื่อเติมและไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต

ทำการทดลองโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.3.1 และ 4.3.2 คือ ความเข้มข้นกากตะกอน 2%w/v และเฟอร์ริกซัลเฟต 1.5 g-Fe/l และปรับ pH =3 ด้วย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  หรือ NaOH วิเคราะห์ปริมาณ Cu ทุกวันเป็นเวลา 7 วัน ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อไม่เติมและเติมเฟอร์ริกซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.8 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต เพื่อศึกษาผลของ Ferric ion ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์พบว่า ในวันเริ่มการทดลอง เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตลงในกากตะกอน จะมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงมากกว่าเมื่อไม่ได้เติมเฟอร์ริกซัลเฟตและเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตมีการชะละลายได้เพิ่มขึ้นจาก 15% เป็น 27% ในวันที่ 0.5 และมีการชะละลายได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อยในวันที่ 1 และวันที่ 2 แต่หลังจากวันที่ 2 ถึงวันที่ 7 มีเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงคงที่ประมาณ 34% ส่วนที่ไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟตนั้นจะมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปจนถึงวันที่ 7 ประมาณ 27% ทั้งนี้เนื่องจากเฟอร์ริกซัลเฟตสามารถออกซิไดซ์กากตะกอนได้ โดยที่เวลาเดียวกันจะมีการชะละลายได้มากกว่าและมีประสิทธิภาพมากกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กรดซัลฟูริก ( $H_2SO_4$ ) (Jenkins *et al.*, 1981) และ (Lo *et al.*, 1990) แสดงประสิทธิภาพการกำจัด ทองแดง (Cu) เมื่อใช้กรด  $H_2SO_4$  นั้นน้อยกว่า 10% ดังนั้นสรุปได้ว่าการเติมเฟอร์ริกซัลเฟตลงในกากตะกอนมีประสิทธิภาพในการชะละลายทองแดงได้มากกว่าการใช้กรด  $H_2SO_4$  ที่ pH เดียวกัน เพราะเฟอร์ริกซัลเฟตที่เติมสามารถเกิดปฏิกิริยาแล้วเกิดสภาพกรดกับกากตะกอนและยังออกซิไดซ์กากตะกอน เช่น ซัลไฟด์ ให้อยู่ในรูปที่ละลายได้

## บทที่ 5

### สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. จากการนำกากตะกอนอุตสาหกรรมมาย่อยด้วย  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  และวิเคราะห์ด้วย AAS พบว่ามีปริมาณ Cu ประมาณ 1500 mg/kg และมีปริมาณ Fe, Zn และ Ni ในปริมาณมาก ซึ่งโลหะเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อร่างกาย Cu และหาปริมาณ Cu ในรูปต่างๆ พบว่า Cu ในรูป Carbonate มีมากที่สุดคือ 80% รองลงมาคือ รูป Sulfide และ Organic มีปริมาณปานกลางคือ 8%
2. ในการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดทองแดงจากกากตะกอน เมื่อใช้เฟอร์ริกซัลเฟตเป็น Oxidizing reagent คือ ความเข้มข้นกากตะกอน 2%w/v และปริมาณเฟอร์ริกซัลเฟต 1.5 g-Fe/l โดยใช้ระยะเวลาในการชะละลายเป็นเวลา 4 วัน
3. ในการกำจัดทองแดงด้วยเฟอร์ริกซัลเฟต รูปของทองแดงที่ลดลง คือ ทองแดงในรูป Carbonate เป็นส่วนใหญ่
4. ประสิทธิภาพการกำจัดทองแดงจากกากตะกอน เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟตมีประสิทธิภาพมากกว่าเมื่อไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต โดยมีเปอร์เซ็นต์การชะละลายเมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 34% มากกว่าการไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟตที่ชะละลายได้เพียง 27% ซึ่งใช้ระยะเวลาในการชะละลาย 7 วันเท่ากัน

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเกี่ยวกับโลหะหนักตัวอื่นๆ เช่น สังกะสี (Zn) , นิกเกิล (Ni) , ตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) เพื่อดูประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักในกากตะกอน
2. ในการกำจัดโลหะหนักนั้นควรมีการใช้กระบวนการทางชีวภาพ โดยใช้จุลินทรีย์มาบำบัดโลหะหนักในกากตะกอน จุลินทรีย์ที่นำมาใช้ ได้แก่ *Thiobacillus thiooxidans* , *Thiobacillus ferrooxidans* , sulfur-oxidizing bacteria และ iron-oxidizing bacteria

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## ภาคตะกอนอุตสาหกรรม

### โครงการจัดตั้งศูนย์บริหารจัดการวัสดุเหลือใช้อุตสาหกรรม บางขุนเทียน หลักการและเหตุผล

กากของเสียอันตรายจากกิจการอุตสาหกรรม มีทั้งที่อยู่ในสภาพของแข็ง ของเหลว และของขี้เหนียวหรือตะกอน ซึ่งบางชนิดเป็นพิษต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อมได้ แนวทางจัดการที่เหมาะสม คือ การป้องกันหรือหาทางลดให้เกิดของเสียน้อยที่สุด โดยวิธีการใช้วัตถุดิบหรือเทคโนโลยีการผลิตที่มีของเสียเกิดขึ้นน้อย หรือการนำของเสียกลับมาใช้ให้เป็นประโยชน์ใหม่ และไม่ว่าจะป้องกันหรือหลีกเลี่ยง ไม่ให้เกิดของเสียด้วยวิธีใดๆ ยังจะต้องมีของเสียเกิดขึ้นอีกที่จะต้องหาทางจัดการหรือกำจัดให้เหมาะสมและประหยัดต่อไป

การบริหารจัดการสารพิษยังเป็นเรื่องใหม่สำหรับประเทศไทย เทคโนโลยีในการจัดการเพื่อกำจัดที่เป็นของต่างประเทศเกือบทั้งหมดจึงต้องมีบุคลากรเฉพาะด้านและใช้เงินลงทุนสูง เพื่อเป็นตัวอย่างแก่เอกชนที่สนใจดำเนินการให้บริการกำจัดกากสารพิษโรงงาน และเป็นตัวอย่างให้โรงงานได้ศึกษาวิธีการกำจัดกากสารพิษที่เหมาะสมปลอดภัยและเป็นไปตามหลักวิชาการเพื่อนำไปใช้กับโรงงานของตน ด้วยเหตุดังกล่าวข้างต้นกระทรวงอุตสาหกรรม โดยกรมโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งรับผิดชอบ โรงงานอุตสาหกรรมโดยตรงจึงได้มีโครงการจัดตั้งศูนย์บริการกำจัดกากอุตสาหกรรมขึ้น โดยรัฐเป็นผู้ลงทุนก่อสร้างแล้วให้เอกชนประมูลเข้าไปดำเนินการให้บริการภายใต้การกำกับดูแลของรัฐ (ในปัจจุบัน ดำเนินงานเข้าโดย บริษัท บริหารและพัฒนาเพื่อการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมจำกัด) ทั้งนี้โครงการแรกที่ได้จัดตั้งที่ แขวงสามตำ เขตบางขุนเทียน กรุงเทพมหานคร ภายใต้เนื้อที่ 65 ไร่ โดยเริ่มก่อสร้างในปี พ.ศ. 2529 ในวงเงินงบประมาณ 31 ล้านบาท และได้เปิดดำเนินการในปี พ.ศ. 2531 โดยมีแผนงานระบบ ดังนี้

1. ระบบบำบัดน้ำเสียจากโรงงานหุบโลหะจำพวกน้ำกรด ต่าง โลหะหนัก และไซยาไนด์ ได้วันละ 200 ลบ.ม.
2. ระบบบำบัดน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อม ได้วันละ 800 ลบ.ม.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ระบบบำบัดตะกอนไฮดรอกไซด์ ขนาดวันละประมาณ 100 เมตริกตัน
4. บ่อฝังกลบที่ถูกต้องตามหลักวิชาการ (Secure Landfill) ที่ศูนย์ฯ ราชบุรีของกรมโรงงานอุตสาหกรรม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

## สารละลาย

## 1. การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

1.1 Cadmium : ละลายโลหะบิสมัท 0.100 g ในกรดไนตริกเข้มข้น 4 ml เติมกรดไนตริกเข้มข้น 8 ml และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Cd

1.2 Copper : ละลายโลหะทองแดง 0.100 g ในกรดไนตริกเข้มข้น 2 ml เติมกรดไนตริกเข้มข้น 10 ml และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Cu

1.3 Iron : ละลายลวดเหล็กในสารผสมระหว่าง HCl(1+1) 10 ml กรดไนตริกเข้มข้น 3 ml เติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 ml และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Cu

1.4 Lead : ละลายตะกั่วไนเตรท (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ใน HNO<sub>3</sub>(1+1) ปริมาณน้อย เติมกรดไนตริกเข้มข้น 10 ml และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Pb

1.5 Manganese : ละลายโลหะแมงกานีส 0.100 g ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 ml ผสมกับกรดไนตริกเข้มข้น 1 ml และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Mn

1.6 Nickel : ละลายโลหะนิกเกิล ในกรดไนตริกเข้มข้นร้อน 10 ml ทำให้เย็น และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Ni

1.7 Zinc : ละลายโลหะสังกะสี 0.100 กรัม ใน HCl(1+1) 20 ml เจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 1,000 ml ; 1.00 ml = 100 $\mu$ g Zn

นำสารละลายไปวัดที่ความยาวคลื่นดังนี้

Element	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Wavelength (nm)	228.8	324.7	248.3	279.5	232.0	217.0	213.9

## 2. Aqua regia

กรดกัดทองคำ (Aqua regia) มีฤทธิ์กัดกร่อน มีไอสีเหลือง เตรียมโดยผสมกรดไนตริกเข้มข้นหนึ่งส่วน กับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นสามส่วน นักเล่นแร่แปรธาตุตั้งชื่อว่า กรดกัดทอง เพราะมันสามารถละลายทองคำ และ แพลตตินัม ซึ่งไม่ละลายในกรดไนตริก หรือกรดไฮโดรคลอริกอย่างใดอย่างหนึ่ง ไอของมันเป็นสีเหลืองเพราะเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริกเกิดไนโตรซิลคลอไรด์ (NOCl) คลอรีน (Cl) และ น้ำ(H<sub>2</sub>O) ทั้งคลอรีน และไนโตรซิลคลอไรด์มีสีเหลือง และระเหยง่าย ไนโตรซิลคลอไรด์ย่อยสลายเป็นไนตริกออกไซด์ (NO) และคลอรีน (Cl<sub>2</sub>) กรดไนตริกเป็น Oxidizing agent อย่างแรง แต่สมมูลเคมีของปฏิกิริยากับทองคำทำให้เกิด Au<sup>3+</sup> เพียงเล็กน้อย ดังนั้นปริมาณทองที่ละลายในไนตริกบริสุทธิ์จะวิเคราะห์ไม่ได้ การเกิดคลอไรด์ไอออน (Cl<sup>-</sup>) ทำให้เกิดสารประกอบChloraurate(AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>)ที่เสถียรเพราะในกรดกัดทองคำมีคลอไรด์ความเข้มข้นสูง เกิด Au<sup>3+</sup> ทันทีที่เกิดกรดกัดทองคำในปริมาณต่ำทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจาก Au เป็น Au<sup>3+</sup> มากขึ้น ทำให้ทองคำละลาย ทองคำอาจจะเกิดปฏิกิริยากับ free chlorine ในกรดกัดทองคำเพราะคลอรีนเป็น Oxidizing agent อย่างแรง

## ภาคผนวก ก

## ข้อมูลผลการวิจัย

## 1. การหาปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method

Metal form	Cu	ปริมาณ (%)
Exchangeable	9.92	0.29
Adsorbed	7.71	0.22
Organic	278.43	7.98
Carbonate	2,824.63	80.94
Sulfide	293.75	8.42
Residual	75.15	2.15

ตารางที่ ก-1 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method (mg/kg)

## 2. การหาสถานะที่เหมาะสมในการกำจัดทองแดงจากกากตะกอน

วันที่	pH กากตะกอน				
	0 g-Fe/l	0.5 g-Fe/l	1.5 g-Fe/l	3 g-Fe/l	5 g-Fe/l
0	8.695	2.065	1.662	1.26	1.083
0.5	8.777	4.38	2.427	1.427	1.125
1	8.548	4.6	2.505	1.72	1.443
2	8.263	4.677	2.367	1.585	1.213
3	8.247	4.9	2.502	1.708	1.318
4	8.633	5.308	2.445	1.698	1.303
5	8.255	5.055	2.42	1.588	1.215

ตารางที่ ก-2 แสดงค่า pH ของกากตะกอนกับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟตที่เติม

วันที่	ปริมาณทองแดง (mg/kg)				
	0 g-Fe/l	0.5 g-Fe/l	1.5 g-Fe/l	3 g-Fe/l	5 g-Fe/l
0	62.44	75.54	61.30	126.63	154.57
0.5	108.04	87.39	231.58	227.12	233.53
1	109.13	96.36	216.52	235.27	212.55
2	135.98	145.65	242.34	187.17	239.73
3	152.66	208.91	239.62	236.85	243.86
4	261.25	258.86	368.59	310.54	271.36
5	227.50	162.99	257.01	228.75	246.85

ตารางที่ ค-3 แสดงปริมาณทองแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟต

วันที่	เปอร์เซ็นต์การชะละลาย (%)				
	0 g-Fe/l	0.5 g-Fe/l	1.5 g-Fe/l	3 g-Fe/l	5 g-Fe/l
0	3.98	4.81	3.91	8.07	9.85
0.5	6.88	5.57	14.75	14.47	14.87
1	6.95	6.14	13.79	14.99	13.54
2	8.66	9.28	15.44	11.93	15.27
3	9.73	13.31	15.27	15.1	15.54
4	16.65	16.49	23.48	19.78	17.29
5	14.49	10.38	16.37	14.57	15.73

ตารางที่ ค-4 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา เมื่อแปรผันปริมาณเฟอริกซัลเฟตที่เดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วันที่	pH กากตะกอน			
	0.5%w/v	1%w/v	2%w/v	5%w/v
0	1.403	1.423	1.85	2.707
0.5	1.382	1.618	2.4	5.608
1	1.617	1.848	2.463	5.862
2	1.453	1.665	2.325	5.613
3	1.592	1.76	2.455	6.097
4	1.528	1.713	2.34	6.135
5	1.458	1.72	2.353	6.23

ตารางที่ ค-5 แสดงค่า pH ของกากตะกอน เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน

วันที่	ปริมาณทองแดง (mg/kg)			
	0.50%w/v	1%w/v	2%w/v	5%w/v
0	115.00	129.24	174.57	92.37
0.5	272.83	232.07	289.13	66.46
1	221.09	231.96	296.30	80.46
2	247.07	290.00	266.30	119.74
3	261.79	288.48	288.48	148.96
4	355.92	300.11	341.30	170.65
5	284.51	325.98	307.39	206.28

ตารางที่ ค-6 แสดงปริมาณทองแดงที่ถูกชะออกมาได้กับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วันที่	เปอร์เซ็นต์การชะละลาย (%)			
	0.50%w/v	1%w/v	2%w/v	5%w/v
0	7.33	8.23	11.12	5.88
0.5	17.38	14.78	18.42	4.23
1	14.09	14.78	18.88	5.13
2	15.74	18.48	16.97	7.63
3	16.68	18.38	18.38	9.49
4	22.68	19.12	21.75	10.87
5	18.13	20.77	19.58	13.14

ตารางที่ ค-7 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา เมื่อแปรผันความเข้มข้นกากตะกอน

Metal form	Cu (mg/kg)	ปริมาณ %
Exchangeable	143.87	4.89
Adsorbed	10.37	0.35
Organic	34.17	1.16
Carbonate	1,531.59	52.11
Sulfide	61.85	2.1
Residual	1157.34	39.38

ตารางที่ ค-8 แสดงปริมาณทองแดงในรูปต่างๆ โดย Sequential extraction method เมื่อเติมเฟอร์ริกซัลเฟต 1.5 g-Fe/l

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. การเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดทองแดง ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต

วันที่	ปริมาณทองแดง (mg/kg)	
	ไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต	เติมเฟอร์ริกซัลเฟต
0	99.43	236.77
0.5	110.43	427.21
1	162.91	468.80
2	241.17	544.38
3	237.37	525.38
4	359.05	536.14
5	299.08	549.70
7	433.32	537.15

ตารางที่ ค-9 แสดงปริมาณทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต

วันที่	เปอร์เซ็นต์การชะละลาย (%)	
	ไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต	เติมเฟอร์ริกซัลเฟต
0	6.33	15.09
0.5	7.04	27.22
1	10.38	29.87
2	15.37	34.68
3	15.12	33.47
4	22.88	34.16
5	19.05	35.02
7	27.61	34.22

ตารางที่ ค-10 แสดงเปอร์เซ็นต์การชะละลายทองแดงกับเวลา ที่ pH 3 เมื่อเติมและไม่เติมเฟอร์ริกซัลเฟต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บรรณานุกรม

- APHA, AWWA and WPCF. “Standard methods for the Examination of Water and Wastewater”; 19th ed., American Public Health Association Inc., Washington D.C., 1975.
- Bias, J.F., Tyagi, R.D. and Auclair, J.C., “Comparison of acid and microbial leaching for Metal removal from municipal sludge” Water Science and Technology 26(1-2). (1992) :197-206.
- Ito, A., Umita, T. and Aizawa, J., “Removal of heavy metals from anaerobically digested Sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate” Water Research 34(3). (2000):751-758.
- Lo, K.S.L. and Chen, Y.H., “Extraction heavy metals from municipal and industrial sludges” The Science of the Total Environment 90 (1990) : 99-116.
- Jenkis, R.L., Scheybeler, B.J. and Smith, M.L., “Metals removal and recovery from municipal sludge” Journal Water pollution Control Federation 53(1). (1981):25-32.
- Olver, J.W., Kreye, W.C. and King, P.H., “Heavy metal release by chlorine oxidation of sludges”, Journal Water pollution Control Federation 47(10). (1975) :2490-2497.
- Stover, R.C., Sommers, L.E. and Silveira, D.J., “Evaluation of metals in waste water Sludge” Journal Water pollution Control Federation 48(9). (1976) : 2165-2175.
- Syed Murtuza Ali “Chemical and biological heavy metal dissolution process of sewage sludge.” Eng.D. Thesis, Asian Institute of Technology, 1994.
- Tyagi, R.D., Sommers, L.E. and Tran, F. “Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and micro-biological methods” Environmental Pollution 50(1998) :295-316.
- เพ็ญใจ สมพงษ์ชัยกุล “การวิเคราะห์รูปแบบของโลหะปริมาณน้อยในตะกอนไคลิ่ง โดยใช้วิธีการสกัดล้างตามลำดับขั้น”. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2532