

การกำจัดโลหะหนักความเข้มข้นสูงในสารละลายด้วยคอลัมน์ดูดซับที่บรรจุซิลิกา ที่ปรับปรุงจากเถ้าแกลบข้าว

REMOVAL OF HIGH CONCENTRATION HEAVY METALS IN AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION COLUMN CONTAINING MODIFIED SILICA ADSORBENT FROM RICE HUSK ASH

นิลาวัลย์ ไทยคำ^{1*}, คณิตา ตังคณานุกรักษ์², นพวรรณ เสมวิมล²

Nilawan Thaikam^{1}, Kanita Tungkananuruk², Noppawan Semvimol²*

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

¹*Department of Environmental Science, Faculty of Environment, Kasetsart University.*

²คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

²*Faculty of Environment, Kasetsart University.*

*Corresponding author, e-mail: amni2nilawan@gmail.com

Received: 20 September 2019; **Revised:** 9 December 2019; **Accepted:** 18 December 2019

บทคัดย่อ

เถ้าแกลบข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากเกษตรกรรมที่มีคุณสมบัติเป็นวัสดุดูดซับได้ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักของซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว โดยการเคลือบผิวซิลิกาด้วยแมงกานีส (IV) ออกไซด์ ซิลิกาขนาดไมครอนถูกเตรียมขึ้นจากเถ้าแกลบข้าวด้วยวิธีโซลเจล และเคลือบด้วย KMnO_4 ด้วยอัตราส่วน KMnO_4 1 กรัม ต่อ ซิลิกา 20 กรัม ใช้ในการกำจัดไอออนของตะกั่ว (Pb), นิกเกิล (Ni), แคดเมียม (Cd) และสังกะสี (Zn) ในน้ำเสียอุตสาหกรรมชุบโลหะที่ความเข้มข้นสูง จากการทดลองแบบแบทช์ที่ค่าความเป็นกรดต่างระหว่าง 4 ถึง 7 สารละลายไอออนโลหะหนักแต่ละชนิดเข้มข้น 40 มิลลิกรัมต่อลิตร และระยะเวลาบั่นกวน 60 นาที พบว่า ร้อยละการดูดซับไอออนโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดสูงกว่าร้อยละ 94 ค่าความจุในการดูดซับไอออนโลหะหนักเท่ากับ 4.01, 3.95, 3.86 และ 3.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ กลไกการดูดซับมีความสอดคล้องกับไอโซเทอร์มทั้งแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิชไอโซเทอร์ม นอกจากนี้ได้นำแบบจำลองคอลัมน์มาเพื่อประยุกต์ใช้งานจริง โดยบรรจุซิลิกาที่เคลือบแมงกานีส (IV) ออกไซด์ 8 กรัม ลงในกระบอกฉีดยา และทดสอบสารละลายที่มีโลหะหนักไอออนทั้ง 4 ชนิด เก็บน้ำทิ้งทุก 200 มิลลิลิตร พบว่าความเข้มข้นของตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี มีค่าไม่เกินมาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม จนกระทั่งสารละลายถูกบำบัดไป 800, 600, 600 และมากกว่า 4,000 มิลลิลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้จากผลการทดลองพบว่าปริมาณซิลิกาที่เคลือบแมงกานีส (IV) ออกไซด์ในปริมาณเดียวกันนี้วิธีแบบคอลัมน์ดูดซับให้ประสิทธิภาพในการบำบัดโลหะหนักได้ดีกว่าการทดลองแบบแบทช์

คำสำคัญ: ซิลิกา เถ้าแกลบข้าว การดูดซับ โลหะหนัก

Abstract

Rice husk ash is an agricultural waste which has properties as adsorbent material. This research aims to improve heavy metals removal efficiency of silica from rice husk by coating with manganese (IV) oxide. Micro-silica was prepared from rice husk by sol-gel method and coated with KMnO_4 at ratio of 1 g KMnO_4 to 20 g silica. The removal efficiency of lead (Pb), nickel (Ni), cadmium (Cd) and zinc (Zn) ions in wastewater from electroplating industrial wastewater. From batch experiments, at pH 4 to pH 7 of the 40 mg/L of each metal ion solution and agitation time 60 mins, the adsorption percentages of 4 heavy metal ions were over 94%. The adsorption capacities were 4.01, 3.95, 3.86 and 3.92 mg/g respectively. The adsorption mechanisms were according to both of Langmuir and Freundlich isotherm. In addition, the column model was brought to apply for real work. The 8 g of silica which coated with manganese (IV) oxide was packed into syringe and passed the mixed 4 heavy ions solution through the packing and collected the effluent in every 200 mL. The results revealed that the concentration of lead, nickel, cadmium and zinc were not over the agreement of the effluent standard of industrial estate until the solution was treated at 800, 600, 600 and more than 4,000 mL respectively. Moreover, at the same amount of silica which coated with manganese (IV) oxide, this method gave a good efficiency better than the batch method.

Keywords: Silica, Rice husk ash, Adsorption, Heavy metals

บทนำ

น้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักความเข้มข้นสูงส่วนใหญ่มาจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรม อาทิเช่น โรงงานชุบโลหะ โรงงานอิเล็กทรอนิกส์ และโรงงานผลิตแบตเตอรี่ และอุตสาหกรรมที่มีการนำสารประกอบโลหะหนักมาเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต อาจมีการปนเปื้อนของตะกั่ว (Pb) นิกเกิล (Ni) แคดเมียม (Cd) โครเมียม (Cr)ปรอท (Hg) และสังกะสี (Zn) ลงสู่แหล่งน้ำจะทำให้ส่งผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ [1] โลหะหนักหลายชนิดมีความเป็นพิษสูงต่อคุณภาพสิ่งแวดล้อมแม้จะมีความเข้มข้นไม่มากนักและมีแนวโน้มที่จะสะสมในห่วงโซ่อาหาร [2] แนวทางการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย ก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนทางเคมี (Chemical Precipitation) การกรองเยื่อกรองแบบผันทกลับ (Reverse Osmosis) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) โดยทั่วไปมักใช้กระบวนการตกตะกอนทางเคมี แต่วิธีดังกล่าวมีค่าใช้จ่ายของสารเคมีที่สูง และต้องใช้บุคลากรที่มีความรู้เชิงเทคนิคขั้นสูง ตลอดจนจะต้องหาวิธีกำจัดตะกอนทางเคมีในขั้นตอนสุดท้าย [3]

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาตัวดูดซับจากวัสดุธรรมชาติที่เหลือทิ้งทางการเกษตร ให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีการใช้งานง่าย มีกระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน ง่าย ราคาไม่แพง มีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมคือซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบ มีการทดลองนำเถ้าแกลบข้าวมาใช้ลดปริมาณตะกั่วจากน้ำเสียโรงงานผลิตแบตเตอรี่ โดยเถ้าแกลบข้าวสามารถลดปริมาณตะกั่วให้อยู่ในมาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมได้ [4] ซึ่งพบว่าองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบมีซิลิกามากกว่าร้อยละ 90 [5] และแมงกานีส (IV) ออกไซด์โดยใช้สารประกอบ KMnO_4 ที่มีราคาถูกมีประจุพื้นผิวเป็นลบ [6] ถ้ามีการปรับปรุงประจุพื้นผิวซิลิกาให้มีสภาพเป็นลบ

มากขึ้นด้วยแมงกานีส (IV) ออกไซด์ จะทำให้ซิลิกาที่มีคุณสมบัติในการดูดซับไอออนของโลหะหนักในน้ำเสียได้เพิ่มขึ้น การศึกษารูปแบบการนำซิลิกาที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการเคลือบด้วยแมงกานีส (IV) ออกไซด์มาดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียอุตสาหกรรม ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับที่สำคัญที่ทำการศึกษา ได้แก่ ค่าความเป็นกรดต่าง ความเข้มข้นของตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีในสารละลายที่มีผลต่อการดูดซับของซิลิกาเคลือบแมงกานีส (IV) ออกไซด์ รวมถึงวิธีการในการประยุกต์ใช้งานจริง

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมตัวกรองซิลิกาที่เคลือบแมงกานีส (IV) ออกไซด์ ให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการกำจัดโลหะหนัก และศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนักของตัวกรองซิลิกาที่เตรียมได้
2. เพื่อศึกษารูปแบบการนำไปใช้ประโยชน์ในการกำจัดโลหะหนักในสารละลายโลหะหนักผสม

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การสังเคราะห์ซิลิกาจากเถ้าแกลบ

ใช้วิธีการสังเคราะห์ซิลิกาโดยดัดแปลงจากวิธีของ Kalapathy et al. [7] นำเถ้าแกลบดำ 100 กรัม มาล้างด้วยน้ำกลั่นที่ปรับค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 1 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เตรียมให้เป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกต โดยต้มเถ้าแกลบด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 1 นอร์มอล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปกรองแล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องปรับค่าความเป็นกรดต่างจนเป็นกลางแล้วตั้งทิ้งไว้ 18 ชั่วโมง ให้เกิดเจล ล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วนำไปอบให้แห้งสนิทเป็นสีขาวขุ่น นำซิลิกาที่สกัดได้มา 100 กรัม ต้มในสารละลาย NaOH เข้มข้น 2.5 นอร์มอล เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรับค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 2 เกิดเจลสีขาวขุ่น แล้วปรับค่าความเป็นกรดต่างอีกครั้งให้เท่ากับ 8 ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง นำไปอบจนกว่าตะกอนจะแห้งสนิท แล้วร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 500 ไมครอน

2. การเคลือบซิลิกาด้วยแมงกานีส (IV) ออกไซด์

นำซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากข้อที่ 1 ปริมาณ 20 กรัม มากวนในสารละลาย KMnO_4 1 กรัม ต่อน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร แล้วนำไปกวนในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อบให้แห้ง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนไม่มีสี แล้วนำไปอบให้แห้งอีกครั้ง จากนั้นนำมาผ่านตะแกรงร่อนขนาด 2 มิลลิเมตร

3. ศึกษาประสิทธิภาพของซิลิกาที่เคลือบด้วยแมงกานีส (IV) ออกไซด์ (Silica-MnO_2) ในการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี โดยการทดลองแบบแบทช์

3.1 ศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิด

ชั่ง Silica-MnO_2 จากข้อ 2 ปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ ต่อบรรจุมาตรฐานตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี ความเข้มข้น 10, 20, 30 และ 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่ตัวดูดซับสามารถทำการดูดซับได้เต็มที่แล้ว แล้วนำไปกรอง วิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในสารละลายที่กรองได้โดยการย่อยด้วยเครื่องย่อยไมโครเวฟ ตามวิธีมาตรฐาน US.EPA Method 3051a และวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) และคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับ และความจุของการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี ดังสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ

$$\text{ประสิทธิภาพการดูดซับ (\%)} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{ความจุของการดูดซับ (มก./ก.)} = ((C_0 - C_e) / m) \times V \quad (2)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e คือ ความเข้มข้นคงเหลือของสารละลายโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

m คือ น้ำหนักของวัสดุดูดซับ (กรัม)

V คือ ปริมาตรของสารละลายโลหะหนัก (ลิตร)

3.2 ศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

ทำการทดลองเหมือนการศึกษาที่ 3.1 แล้วนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณเขียนกราฟแสดงไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) หรือไอโซเทอร์มแบบฟรุนดลิช (Freundlich Isotherm)

3.3 ศึกษาค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ที่เหมาะสม

ค่าความเป็นกรดต่างที่ทำการศึกษาคือตั้งแต่ 1 ถึง 7 ทดลองกับสารละลายโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมจากการศึกษาข้อ 3.1 และทำการทดลองต่อเช่นเดียวกับการศึกษาที่ 3.1

4. ศึกษาประสิทธิภาพของ Silica-MnO₂ ในการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี ด้วยคอลัมน์ดูดซับ

ในการทดลองจำลองคอลัมน์ดูดซับโดยใช้กระบอกฉีดยาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.00 เซนติเมตร สูง 10 เซนติเมตร บรรจุ Silica-MnO₂ ที่ระดับความสูง 2.50 เซนติเมตร (8 กรัม) ต่อความเข้มข้นที่เหมาะสมจากการศึกษาที่ 3.1 แล้วทำการปรับค่าความเป็นกรดต่างให้เหมาะสมซึ่งได้จากการศึกษาที่ 3.3 ก่อนเทสารละลายผสมที่มีความเข้มข้นของไอออนโลหะหนักแต่ละชนิดเท่ากับ 40 มิลลิกรัมต่อลิตร เข้าสู่คอลัมน์ดูดซับแบบแห้งให้ไหลลงตามแรงโน้มถ่วง เก็บตัวอย่างทุก 200 มิลลิลิตร

ผลการวิจัย

1. ผลการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี ของ Silica-MnO₂ โดยการทดลองแบบแบทช์

1.1 ผลการศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิด

จากการทดลองความสามารถในการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี โดยใช้ Silica-MnO₂ เปรียบเทียบกับซิลิกาจะเห็นได้ว่า Silica-MnO₂ มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะหนักได้ดีกว่าซิลิกา เมื่อความเข้มข้นของโลหะหนักสูงขึ้นทั้ง Silica-MnO₂ และซิลิกาจะมีร้อยละการดูดซับโลหะหนักที่ลดลง เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูง การดูดซับได้เข้าสู่ภาวะอิ่มตัว จึงทำให้ร้อยละการดูดซับคงที่และอาจลดลงเนื่องจากเกิดการคายซับและการผลึกกันของไอออนโลหะหนักที่ผิวและในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง แต่เมื่อพิจารณาแล้วที่ความเข้มข้นของโลหะหนัก 40 มิลลิกรัมต่อลิตร Silica-MnO₂ สามารถดูดซับโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดได้สูงกว่า

ร้อยละ 96 อีกทั้งยังเป็นความเข้มข้นที่ใกล้เคียงกับน้ำเสียอุตสาหกรรม เช่น น้ำเสียจากโรงงานผลิตแบตเตอรี่ ดังนั้นความเข้มข้นที่เหมาะสม คือ 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถดูดซับตะกั่วได้ทั้งหมดจนไม่สามารถตรวจพบตะกั่วในสารละลาย ส่วนประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี เท่ากับร้อยละ 98.76, 96.51 และ 98.07 ตามลำดับ โดยมีค่าความจุในการดูดซับ เท่ากับ 4.01, 3.95, 3.86 และ 3.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 1, 2 และภาพที่ 1

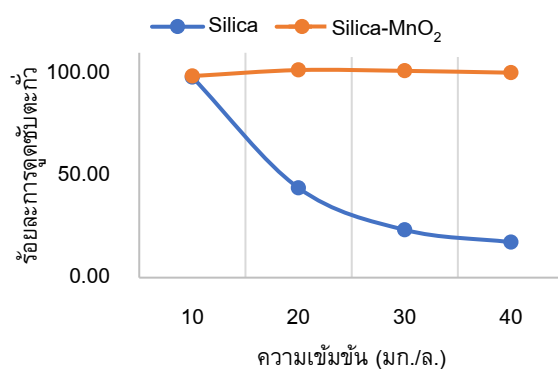
และจากการทดลองดูดซับโลหะหนัก พบว่า Silica-MnO₂ มีความสามารถในการดูดซับตะกั่วได้มากที่สุดอธิบายได้ว่า Electric Charge ของ Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ และ Zn²⁺ เท่ากัน แต่ค่า Hydrated Ion Radius ต่างกัน โดย r ของตะกั่วเท่ากับ 401 พิโคเมตร น้อยกว่า r ของนิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี (404, 430 และ 426 พิโคเมตร ตามลำดับ) ส่วน Hydration energy (E_h) ของตะกั่วมีค่า E_h เท่ากับ -1481 กิโลจูลต่อโมล มีค่ามากกว่าโลหะหนักชนิดอื่น (-2105, -1807 และ -2046 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ) [8] นั่นหมายความว่าไอออนของตะกั่วสามารถหลุดออกจากสารละลายเพื่อเกิดการดูดซับได้ง่ายกว่าไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น นอกจากนี้ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ของตะกั่วมีค่าสูงที่สุด คือ 1.9 (นิกเกิล 1.9 แคดเมียม 1.6 และสังกะสี 1.6) มีแนวโน้มทำให้การดูดซับไอออนตะกั่วดีกว่า [9] จึงส่งผลให้ Silica-MnO₂ ดูดซับไอออนตะกั่วได้สูงกว่าไอออนนิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี

ตารางที่ 1 ร้อยละการดูดซับโลหะหนักด้วยซิลิกาและ Silica-MnO₂

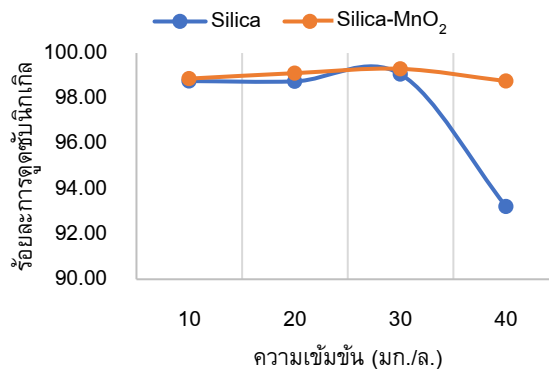
ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)		10	20	30	40
ตะกั่ว	Silica	98.07±0.81	43.88±0.68	23.37±0.36	17.35±0.24
	Silica-MnO ₂	96.11±0.66	ND	ND	ND
นิกเกิล	Silica	98.76±0.19	98.75±0.17	99.06±0.10	93.21±0.13
	Silica-MnO ₂	98.87±0.17	99.11±0.02	99.30±0.08	98.76±0.14
แคดเมียม	Silica	44.79±0.12	45.41±0.14	55.33±0.27	61.70±0.08
	Silica-MnO ₂	99.83±0.02	99.65±0.02	99.31±0.02	96.51±0.06
สังกะสี	Silica	99.48±0.05	98.06±0.08	88.98±0.12	84.40±0.22
	Silica-MnO ₂	98.94±0.07	99.12±0.01	98.77±0.02	98.07±0.11

ตารางที่ 2 ค่าความจุ (มิลลิกรัมต่อกรัม) ในการดูดซับโลหะหนักด้วยซิลิกาและ Silica-MnO₂

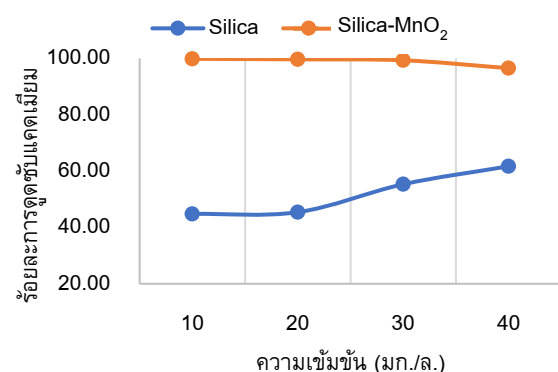
ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)		10	20	30	40
ตะกั่ว	Silica	0.98±0.01	0.88±0.01	0.70±0.01	0.69±0.01
	Silica-MnO ₂	0.96±0.01	2.04±0.00	3.04±0.01	4.01±0.01
นิกเกิล	Silica	0.99±0.00	1.97±0.00	2.97±0.00	3.73±0.01
	Silica-MnO ₂	0.99±0.00	1.98±0.00	2.98±0.00	3.95±0.01
แคดเมียม	Silica	0.45±0.00	0.91±0.00	1.66±0.01	2.47±0.00
	Silica-MnO ₂	1.00±0.00	1.99±0.00	2.98±0.00	3.86±0.00
สังกะสี	Silica	0.99±0.00	1.96±0.00	2.67±0.00	3.38±0.01
	Silica-MnO ₂	0.99±0.00	1.98±0.00	2.96±0.00	3.92±0.00



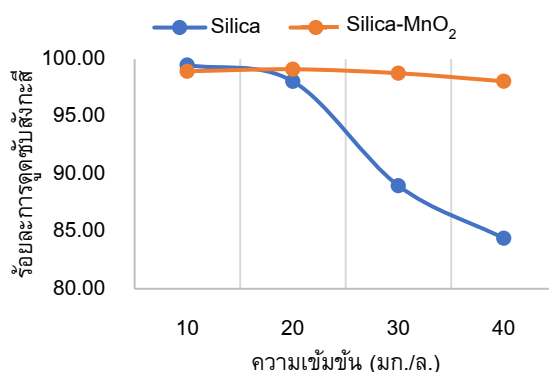
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

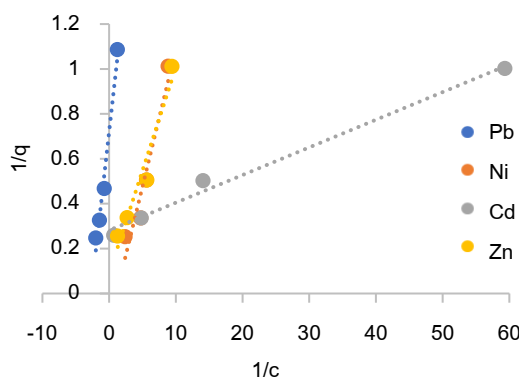
ภาพที่ 1 ร้อยละการดูดซับตะกั่ว (ก) นิกเกิล (ข) แคดเมียม (ค) และสังกะสี (ง) ในสารละลายที่ความเข้มข้นต่างกัน ด้วย Silica-MnO₂

1.2 ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

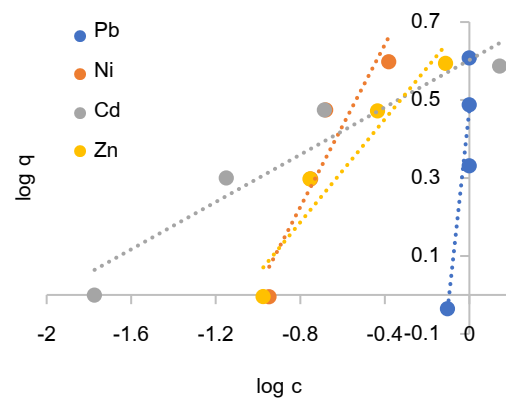
จากการทดลองแบบแบทช์เพื่อศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ โดยแปรผันสารละลายตะกั่ว, นิกเกิล, แคดเมียม และสังกะสี ในช่วงความเข้มข้น 10 - 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ต่อ Silica-MnO₂ 0.5 กรัม นำผลที่ได้แทนสมการไอโซเทอร์มแลงเมียร์และฟรุนดิช สมการที่ (3) และ (4) ตามลำดับ โดย C คือ ความเข้มข้นตัวถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย และ q คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดไว้บนผิวของตัวดูดซับ ได้ผลการศึกษาดังนี้ (ตารางที่ 3) (ภาพที่ 2)

$$\text{สมการแลงเมียร์ คือ } 1/q = (1/q_m K) 1/C + 1/q_m \quad (3)$$

$$\text{สมการฟรุนดิช คือ } \log q = \log K + (1/n) \log C \quad (4)$$



(ก) ไอโซเทอร์มแลงเมียร์



(ข) ไอโซเทอร์มฟรุนดิช

ภาพที่ 2 ไอโซเทอร์มของการดูดซับโลหะหนักด้วย Silica-MnO₂ (ก) ไอโซเทอร์มแลงเมียร์
(ข) ไอโซเทอร์มฟรุนดิช

ตารางที่ 3 ค่า R² ของไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์และฟรุนดิชของการดูดซับโลหะหนักด้วย Silica-MnO₂

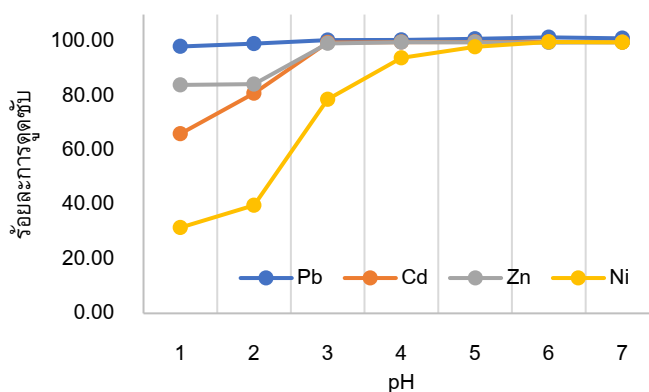
	Langmuir Adsorption Isotherm	Freundlich Adsorption Isotherm
	R ²	R ²
ตะกั่ว	0.9797	0.8359
นิกเกิล	0.9196	0.8758
แคดเมียม	0.9901	0.9176
สังกะสี	0.9533	0.9203

จากตารางที่ 1 พบว่ากลไกการดูดซับโลหะหนักของ Silica-MnO₂ มีความสอดคล้องกับไอโซเทอร์มทั้งสองแบบ โดย Silica-MnO₂ มีกลไกการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวซึ่งเป็นแรงดึงดูดทางพันธะเคมีชนิดไอออนิก

โดยการดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว ในขณะที่เดียวกัน Silica-MnO₂ ยังมีกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นในรูปพหุคูณมีลักษณะการดูดซับทางกายภาพ [10] สามารถเกิดการดูดซับซ้อนทับกันได้หลายชั้น

1.3 ผลการศึกษาค่าความเป็นกรดต่างที่เหมาะสม

จากการทดลองพบว่าเมื่อค่าความเป็นกรดต่างเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักมีเพิ่มขึ้น จากการทดลองค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 7 เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ได้ร้อยละในการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี เท่ากับ 100.00, 99.76, 99.81 และ 99.77 ตามลำดับ (ภาพที่ 3) โดยค่าความเป็นกรดต่างระหว่าง 4 ถึง 7 ดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีได้มากกว่าร้อยละ 94 ทั้งนี้เป็นเพราะที่ค่าความเป็นกรดต่างต่ำกว่า 5 ตะกั่วจะอยู่ในรูปของไอออนในสารละลาย ที่ค่าความเป็นกรดต่างระหว่าง 5 ถึง 8.5 ตะกั่วจะตกตะกอนในรูปตะกั่วคาร์บอเนต และที่ค่าความเป็นกรดต่างระหว่าง 8.5 ถึง 12 ตะกั่วจะตกตะกอนในรูปตะกั่วออกไซด์ [11] จึงทำให้ประสิทธิภาพในการลดปริมาณตะกั่วจากสารละลายโลหะหนักผสมที่ค่าความเป็นกรดต่างตั้งแต่ 5 ขึ้นไปเป็นผลของกระบวนการตกตะกอนร่วมด้วย ดังนั้นเพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของตะกั่วและให้ทราบประสิทธิภาพที่แท้จริงของ Silica-MnO₂ จึงเลือกใช้ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 (ร้อยละ 100.00, 94.05, 99.85 และ 99.79 ตามลำดับ) เพื่อให้การดูดซับเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพและน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ที่ใช้สารละลายโลหะหนักจะมีสภาพเป็นกรด ถ้า Silica-MnO₂ สามารถกำจัดโลหะหนักได้ดีในสภาวะที่เป็นกรดจะช่วยลดขั้นตอนในการปรับสภาพกรด-ด่าง และช่วยลดสารเคมีที่ใช้ ดังนั้นค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 จึงเป็นค่าความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมในการเตรียมสารละลายโลหะหนักผสมเพื่อใช้ในกระบวนการทดลองแบบคอลัมน์ดูดซับต่อไป

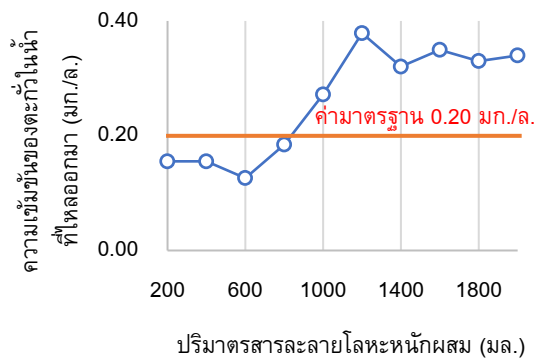


ภาพที่ 3 ร้อยละการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีด้วย Silica-MnO₂ กับ pH ที่เหมาะสม

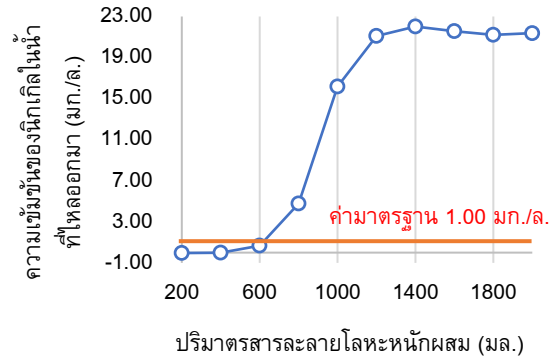
2. ผลการศึกษาประสิทธิภาพของ Silica-MnO₂ ในการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสี ด้วยคอลัมน์ดูดซับ

การทดลองโดยใช้คอลัมน์ที่บรรจุ Silica-MnO₂ ปริมาณ 8 กรัม และมีการบ่อนสารละลายโลหะหนักผสมแบบไหลลง (Down Flow) ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักในสารละลายโลหะหนักผสมตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีชนิดละ 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างเป็น 4 ปล่อยให้ไหลตามแรงโน้มถ่วง พบว่าปริมาตรสารละลายโลหะหนักผสมตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 600 มิลลิลิตร Silica-MnO₂ มีประสิทธิภาพในการดูด

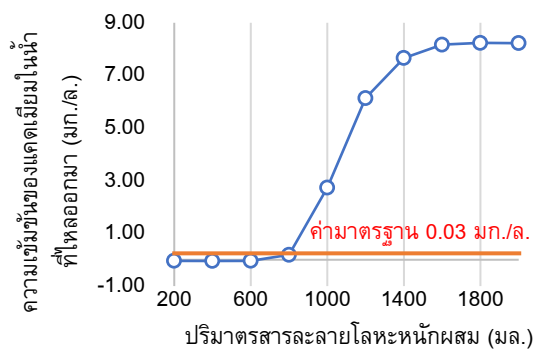
ซับโลหะหนักทุกชนิดดีมาก เมื่อปริมาณสารละลายโลหะหนักผสมผ่านชั้น Silica-MnO₂ นานขึ้นพื้นที่ผิวของ Silica-MnO₂ ที่ว่างจะลดลง เป็นผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักลดลง [4] โดยพบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิลและแคดเมียมจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อผ่านสารละลายโลหะหนักผสมปริมาตร 600 มิลลิลิตร จนมีค่าเกินมาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรม ตะกั่วถูกบำบัดได้ถึง 800 มิลลิลิตร แต่สังกะสีถูกบำบัดได้ดีกว่าโลหะหนักชนิดอื่น โดยมีประสิทธิภาพการบำบัดคงที่ตั้งแต่ 1,200 ถึง 4,000 มิลลิลิตร แสดงในภาพที่ 4 โดยไม่เกินค่ามาตรฐานที่กำหนด



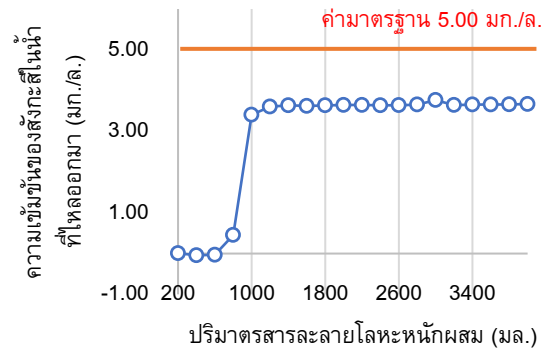
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 4 ความเข้มข้นของของตะกั่ว (ก) นิกเกิล (ข) แคดเมียม (ค) และสังกะสี (ง) ในน้ำที่ไหลผ่านคอลัมน์ดูดซับ

การดูดซับโลหะหนักของ Silica-MnO₂ ในการทดลองแบบคอลัมน์ดูดซับสามารถบำบัดโลหะหนักในสารละลายโลหะหนักผสม จนความเข้มข้นของโลหะหนักแต่ละชนิดมีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมได้ปริมาตร 800, 600, 600 และมากกว่า 4,000 มิลลิลิตร โดยสามารถดูดซับไอออนของตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีได้ 32, 24, 24 และมากกว่า 160 มิลลิกรัมตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลองแบบเบทซ์ในปริมาณเดียวกันโดยใช้ค่าความจุการดูดซับคำนวณสามารถดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิดได้เท่ากับ

32.08, 31.76, 30.88 และ 31.36 มิลลิกรัมตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับแบบแบพท์การดูดซับตะกั่วกับสังกะสีแบบคอลัมน์ดูดซับดีกว่าแบบแบพท์ ส่วนนิกเกิลกับแคดเมียมสามารถดูดซับได้น้อยกว่าแบบแบพท์ซึ่งอาจเกิดเนื่องจากเวลาเข้าสู่สมดุลการดูดซับของโลหะหนักแต่ละชนิดไม่เท่ากัน และระยะเวลาที่โลหะบางชนิดอยู่ในคอลัมน์ดูดซับอาจไม่นานพอ หากมีการนำไปประยุกต์โดยบรรจุ Silica-MnO₂ ให้แน่นขึ้น ควบคุมอัตราการไหลของเข้า-ออกของน้ำเสีย เช่น ใช้ปั๊ม เนื่องจากเมื่อเวลาผ่านไปอัตราการไหลของน้ำอาจมีการเปลี่ยนแปลงและมีการแข่งขันน้ำเสียให้อยู่ในคอลัมน์ดูดซับมากขึ้น ประสิทธิภาพการดูดซับจะดีขึ้น ดังนั้นการดูดซับโลหะหนักโดยใช้คอลัมน์ดูดซับมีประสิทธิภาพดีกว่าแบบแบพท์ ทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับแบบคอลัมน์ไอออนของโลหะหนักมีโอกาสสัมผัสพื้นผิวของ Silica-MnO₂ ได้มากกว่า

สรุปและอภิปรายผล

จากการทดลองการสกัดซิลิกาจากเถ้าแกลบที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 500 ไมครอน และปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาด้วยการเคลือบด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร การทดลองแบบแบพท์ พบว่าซิลิกาที่ถูกปรับปรุงพื้นผิว (Silica-MnO₂) มีประสิทธิภาพในการดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีได้ดีกว่าซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงพื้นผิว ความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความจุในการดูดซับเท่ากับ 4.01, 3.98, 3.86 และ 3.94 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สามารถดูดซับไอออนโลหะหนักได้มากกว่าร้อยละ 96 เมื่อทดลองในสารละลายโลหะหนักผสมที่ความเข้มข้นโลหะหนักชนิดละ 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างเป็น 4 โดยใช้คอลัมน์ดูดซับซึ่งมีการบ่อนสารละลายโลหะหนักผสมแบบไหลลงตามแรงโน้มถ่วงสามารถดูดซับตะกั่ว นิกเกิล แคดเมียม และสังกะสีให้อยู่ในมาตรฐานน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมได้ปริมาณ 800, 600, 600 และมากกว่า 4,000 มิลลิกรัม ตามลำดับ การดูดซับโลหะหนักโดยใช้คอลัมน์ดูดซับมีประสิทธิภาพสูงกว่าแบบแบพท์ การศึกษาไอโซเทอร์มพบว่า Silica-MnO₂ มีกลไกการดูดซับโลหะหนักที่สอดคล้องกับทั้งไอโซเทอร์มของแลงเมียร์และฟรุนดลิช นอกจากนี้ยังได้วิธีการดูดซับไอออนโลหะหนักในน้ำเสียอุตสาหกรรมที่มีประสิทธิภาพและต้นทุนต่ำ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนัก โดยวิธีการไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมนั้นการใช้แบบผงจะมีวิธีการใช้งานที่ง่ายกว่า ถ้าหากใช้เป็นแบบคอลัมน์ดูดซับต้องเพิ่มขนาดคอลัมน์ให้มีขนาดใหญ่ขึ้น บรรจุ Silica-MnO₂ ให้แน่นสม่ำเสมอ ควบคุมอัตราการไหลของเข้า-ออกของน้ำเสียและมีการแข่งขันน้ำเสียให้อยู่ในคอลัมน์ดูดซับมากขึ้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับให้ดียิ่งขึ้น

ทั้งนี้ข้อจำกัดในการใช้งานคอลัมน์ดูดซับคือ อาจเกิดปัญหาการอุดตัน ต้องมีการบำบัดขั้นต้นก่อน เพื่อให้ทำให้อนุภาคของสารแขวนลอยน้อยลงก่อนเข้าสู่ระบบคอลัมน์ดูดซับ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดียิ่งขึ้น และลดปัญหาการอุดตัน เหมาะกับน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนน้อย หากใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีการใช้แรงดันในการนำน้ำเสียเข้าไป อาจสิ้นเปลืองพลังงาน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Nuengmacha P. (2008, April-June). Removal of Lead (II) by Using Silica Produced from Rice Husk Ash and Chemically Modified Silica with 3-[2-(2-aminoethylamino)-ethylamino]-propyl trimethoxy silane. *J Sci Technol MSU*, 27(2), 131-142.

- [2] B. Michalke, & K. Fernsebner. (2014, April). New insights into manganese toxicity and speciation. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 28, 106-116.
- [3] Namcharee N., & Saueprasearsit P. (2016). Adsorption of Lead (Pb^{2+}) Using Rice Husk and Modified Rice Husk. In *The 12th Mahasarakham University Research Conference*. pp. 475-487. Mahasarakham: Mahasarakham University.
- [4] Phomun N. (2002). *Lead Removal from Battery Manufacturing Waste by Rice Husk Ash*. Master of Engineering (Environmental Engineering). Bangkok: Graduate school of Kasetsart University.
- [5] Tipsotnaiyana N. (2014). *Synthesized Nano-silica from Rice Husk to Improve Printing Quality of Flexography on White Kraft Paper*. Doctor of Philosophy (Packaging Technology). Bangkok: Graduate school of Kasetsart University.
- [6] Han P., Zou W., Li H., Li Y., & Shi J. (2006, September). Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 934-942.
- [7] Kalapathy, U., A. Proctor, & J. Shultz. (2000, July). A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, 73, 257-262.
- [8] Milojkovic, J., Stojanovic, M., Mihajlovic, M., Lopičić, Z., Petrović, M., Sostaric, T., & Ristić, M. (2014). Compost of Aquatic Weed *Myriophyllum spicatum* as Low-Cost Biosorbent for Selected Heavy Metal Ions. *Water Air and Soil Pollution*, 225(4). Retrieved August 21, 2019, from https://www.researchgate.net/publication/262198172_Compost_of_Aquatic_Weed_Myriophyllum_spicatum_as_Low-Cost_Biosorbent_for_Selected_Heavy_Metal_Ions
- [9] Aroonrote N. (2014). *Effects of Cross-linked Chitosan Beads with Epichlorohydrin and N-carboxymethyl on Adsorption of Lead(II) and Zinc(II) Ions from Aqueous Solutions and Electroplating Wastewater*. Master of Science (Environmental Science and Technology). Bangkok: Graduate school of Kasetsart University.
- [10] Waiyasusri S. (2015). *Phosphate Removal in Waste Water by Adsorption on Calcium Carbonate and Calcium Oxide from Eggshell*. Bangkok: Dhurakij Pundit University.
- [11] Naylor, L.M., & R.R. Dague. (1975, October). Simulation of lead removal by chemical treatment. *J. AWWA*, 1, 560-565.