

การกำจัดไอออนโลหะหนักออกจากน้ำเสียโดยใช้ถ่านขาว

Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by White Charcoal

ศิริวรรณ ศรีสรณ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

63 หมู่ 7 ถนนรังสิต-นครนายก ตำบลองครักษ์ อำเภอองครักษ์ จังหวัดนครนายก 26120

E-mail: siriwans@g.swu.ac.th

บทคัดย่อ

ศึกษาการดูดซับแบบกะของไอออนโลหะ 4 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว(II) สังกะสี(II) แคดเมียม(II) และนิกเกิล(II) ในสารละลายเดี่ยวโดยใช้ถ่านขาวกะละมะพร้าวเป็นตัวดูดซับ พบว่าถ่านขาวกะละมะพร้าวสามารถดูดซับไอออนตะกั่ว(II) สังกะสี(II) แคดเมียม(II) และนิกเกิล(II) ได้ โดยใช้ตัวดูดซับที่มีขนาดอนุภาคช่วง 500 ถึง 710 ไมโครเมตร มีค่าความสามารถดูดซับไอออนตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ออกจากสารละลายที่พีเอช 5 เท่ากับ 10.81, 9.10, 4.89 และ 1.92 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ และตัวดูดซับขนาดอนุภาคช่วง 500 ถึง 710 ไมโครเมตร สามารถดูดซับไอออนโลหะได้สูงกว่าตัวดูดซับที่มีขนาดอนุภาคช่วง 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร เมื่อศึกษาผลของค่าพีเอชสารละลายระหว่างพีเอช 2 ถึง 5 พบว่าค่าการดูดซับไอออนโลหะทั้ง 4 ชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นจากพีเอช 2 จนมีค่าสูงสุดที่พีเอช 5 สำหรับการดูดซับไอออนโลหะผสมแบบแข่งขัน พบว่าถ่านขาวกะละมะพร้าวขนาดอนุภาคช่วง 500 ถึง 710 ไมโครเมตร สามารถดูดซับไอออนผสมออกจากสารละลายที่พีเอช 5 มีค่าเป็น 4.63, 2.26, 1.73 และ 1.54 มิลลิกรัมต่อกรัมสำหรับตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) นิกเกิล(II) และสังกะสี(II) ตามลำดับแบบจำลองการดูดซับไอออนโลหะทั้ง 4 ชนิดเป็นแบบแลงเมียร์และมีค่าความสามารถดูดซับสูงสุด (q_m) ของไอออนโลหะต่างๆ เป็น 17.12, 15.82, 4.48 และ 3.60 มิลลิกรัมต่อกรัม สำหรับตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ตามลำดับ และเมื่อนำถ่านขาวกะละมะพร้าวนี้ไปกำจัดไอออนตะกั่วจากน้ำเสียจริงพบว่าสามารถกำจัดไอออนตะกั่วออกจากสารละลายที่พีเอช 5 ได้ประมาณร้อยละ 90 หรือ 0.56 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้นถ่านขาวกะละมะพร้าวจึงสามารถใช้เป็นตัวกำจัดไอออนโลหะหนักออกจากน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักได้จริง

คำสำคัญ การกำจัดไอออนของโลหะหนัก ถ่านขาว แบบจำลองการดูดซับ

ABSTRACT

This research was to study heavy metal ion removal efficiency by coconut shell white charcoal. Batch adsorption experiments of Pb(II), Cd (II), Zn(II) and Ni(II) ions from aqueous solution were conducted by using coconut shell white charcoal as an adsorbent. The adsorption processes were carried out at room temperature with 100 mg/L initial metal ion concentration, particle size of 500-710 μ m and 1000-2000 μ m, and solution pH between 2 and 5. The results showed that the adsorption of metal ions were size and pH dependent and the optimum conditions were sizes of 500-710 μ m and pH 5. Single ion adsorption capacity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Ni(II) from solution were 10.81, 9.10, 4.89 และ 1.92 mg/g respectively by 500-710 μ m adsorbent at pH 5. However, for mixed metal ions adsorption, the

competitive adsorption showed a different sequence, adsorption percentage with preference for Pb(II). The adsorption capacity and sequence of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from solution were 4.63, 2.26, 1.73 และ 1.54 mg/g respectively. The adsorption behavior of all metal ions conformed to Langmuir adsorption isotherm model, with maximum adsorption capacity (q_m) of 17.12, 15.82, 4.48 and 3.60 mg/gm for Pb(II) Cd(II) Zn(II) and Ni(II) respectively. The coconut shell white charcoal also showed the removal capability of Pb(II) at in contaminated wastewater obtained from soldering shops with removal efficiency of Pb(II) around 90 percent (about 0.56 mg/g). This study also confirmed that coconut shell white charcoal could be used for the removal of Pb (II) ions in wastewater treatment.

Key words: Heavy metal ions removal, Coconut shell white charcoal, Adsorption isotherm

1. บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยประสบปัญหาน้ำเสียจากการปนเปื้อนของโลหะหนักที่มีค่าเกินมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง [1] ซึ่งโลหะหนักที่ปนเปื้อนนั้นจะมีความเป็นพิษสูง และไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำและยังส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศน์รวมถึงคุณภาพชีวิตของผู้คนที่อาศัยอยู่ในบริเวณนั้นๆ ซึ่งผู้ที่ได้รับโลหะหนักจะเป็นโรคที่เกี่ยวข้องกับสมองและมีความพิการต่างๆ [2] และเนื่องจากประเทศไทยมีการผลิตถ่านขาวจากไม้ชนิดต่างๆ ส่งออกจำหน่ายทั้งภายในและต่างประเทศ โดยใช้ไม้วัตถุดิบแตกต่างกัน เช่น ไม้ไผ่ ไม้ยูคาลิปตัส กะลามะพร้าว และกามมะพร้าว โดยถ่านขาว (White charcoal) เป็นสีน้ำตาลดำ มีค่าความต้านทานประมาณ 20 ถึง 3000 โอห์ม ซึ่งกรรมวิธีการผลิตถ่านขาวคือการนำไม้มาเผาด้วยอุณหภูมิภายในเตามากกว่า 1,000 °ซ มีการนำถ่านขาวมาใช้ในด้านสุขภาพและดูดซับกลิ่นหรืออนุภาคต่างๆ และมีการส่งไปจำหน่ายในต่างประเทศ [3-5] นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการใช้ตัวดูดซับที่เป็นถ่านกัมมันต์จากวัสดุทางการเกษตรหลายชนิดมากำจัดไอออนโลหะหนักออกจากสารละลาย เช่น F.Y. Wang และคณะ [6] ได้ทำ การศึกษาการดูดซับแคดเมียม(II) จากสารละลายเพื่อช่วยในการบำบัดน้ำเสียด้วยถ่านไม้ไผ่ M.M. Rao และคณะ[7] ได้ใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเปลือกของ *Phaseolus aureus* ซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรมา

ดูดซับไอออนตะกั่ว(II) ทองแดง(II) สังกะสี(II) และแคดเมียม(II) ออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ได้ และพบว่า ถ่านกัมมันต์ดังกล่าวใช้ได้ดี Z. Tan และคณะ [8] ได้ใช้ถ่านขาวไม้ไผ่ปรับด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาดูดซับปรอท พบว่าสามารถใช้ในการดูดซับปรอทใน ที่อุณหภูมิสูงๆ ได้และปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีผลทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นจึงทำให้การดูดซับปรอทเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ M. Sekar และคณะ[9] ได้ใช้ถ่านกะลามะพร้าวมากำจัดไอออนตะกั่วออกจากสารละลายได้ดี และเนื่องจากประเทศไทยมีวัสดุเหลือทางการเกษตรมากมายที่มีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับได้ดี เช่น กะลามะพร้าว ไม้ไผ่ ซึ่งจะสามารถช่วยลดมลพิษทางน้ำในระดับเบื้องต้นได้ และสามารถส่งเสริมประชาชนทำเป็นวัสดุตัวกำจัดโลหะหนักในน้ำที่ใช้อุปโภคหรือบริโภคในเบื้องต้นที่มีราคาไม่แพงและสามารถเตรียมเองได้ ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จึงได้ศึกษาการกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ถ่านขาวที่ได้จากกะลามะพร้าวที่มีค่าความต้านทานต่ำไม่เกิน 20 โอห์ม และไอออนโลหะที่ศึกษา ได้แก่ ตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) โดยศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ผลของขนาดอนุภาคของวัสดุดูดซับ พีเอชสารละลายแบบจำลองการดูดซับ และการกำจัดไอออนตะกั่ว(II) ในน้ำเสียจากแหล่งประกอบการจริง

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

สังกะสีไนเตรต ($Zn(NO_3)_2$) แคดเมียมไนเตรต ($Cd(NO_3)_2$) ตะกั่วไนเตรต ($Pb(NO_3)_2$) นิกเกิลไนเตรต ($Ni(NO_3)_2$) และไอโอดีน (I_2) เป็นชนิดเกรดวิเคราะห์ สารละลายมาตรฐาน Pb(II) Zn(II) Ni(II) และ Cd(II) เป็นชนิด AAS standard (Spectrosol) เข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.2 การเตรียมตัวดูดซับ

ถ่านขาวชนิดต่างๆ ที่ใช้เป็นตัวดูดซับในการศึกษาได้รับอนุเคราะห์จากอาจารย์ประเสริฐศิลป์ อรรถาเมศวร์ ได้แก่ ถ่านขาวจากกะลามะพร้าว ถ่านขาวจากไม้ไผ่ ถ่านขาวจากกาบมะพร้าว และถ่านขาวจากไม้เบญจพรรณที่เตรียมที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000°C นำถ่านตัวดูดซับชนิดต่างๆ มาวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยเครื่องมัลติมิเตอร์ แล้วเลือกตัวดูดซับที่มีคุณสมบัติเป็นถ่านขาวที่มีค่าความต้านทานไม่เกิน 20 โอห์มมาใช้ในการศึกษาต่อไป โดยนำวัสดุดูดซับที่เลือกมาจากข้างต้นมาลดขนาดและคัดแยกขนาดด้วยเครื่องคัดแยกขนาด (Retsch รุ่น Rheinische str 36) ให้มีขนาดอนุภาคช่วง 500 ถึง 710 ไมโครเมตร และ 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร

2.3 การศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักแยกเดี่ยว 4 ชนิด

เติมถ่านขาวจากกะลามะพร้าว 1 กรัม ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ของไอออนแคดเมียม(II) หรือ ตะกั่ว(II) หรือ สังกะสี(II) หรือ นิกเกิล(II) ที่พีเอช 5 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร เขย่าสารผสมให้เข้ากันที่ความเร็ว 150 รอบ/นาที โดยใช้เครื่อง Orbital shaker (Gallenkamp) เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลาต่างๆ เป็นระยะๆ แล้วนำสารละลายที่กรองแล้วมาวัดปริมาณไอออนโลหะที่เหลือนด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS) รุ่น GBD 908 AA. บริษัท GBC Scientific Equipment. Pty Ltd ประเทศออสเตรเลีย โดยใช้แสงที่มีความยาวคลื่น 217, 228.8, 213.9 และ 232 นาโน

เมตรสำหรับตะกั่ว แคดเมียม สังกะสีและนิกเกิลตามลำดับ

2.4 การศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักแบบผสม 4 ชนิด

เตรียมสารละลายไอออนโลหะผสมของตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ในอัตราส่วนความเข้มข้น 1 : 1 : 1 : 1 โดยน้ำหนักในสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์ ใช้ถ่านขาวกะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตรจำนวน 1 กรัม สารละลายพีเอช 5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักแต่ละชนิดเท่ากับ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรสารละลาย 200 มิลลิลิตร เขย่าที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลาต่างๆ เป็นระยะๆ แล้วนำสารละลายที่กรองแล้วมาวัดปริมาณไอออนโลหะที่เหลือนด้วยเครื่อง AAS

2.5 ศึกษาแบบจำลองการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์และฟลอยด์ลิช

เตรียมสารละลายไอออนโลหะที่ต้องการศึกษาที่ความเข้มข้น 200 ถึง 600 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอช 5 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่วัสดุดูดซับขนาด 500 ถึง 710 ไมโครเมตรหนัก 1 กรัม เขย่าที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หรือการดูดซับถึงสภาวะสมดุล ทำการวัดค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะที่เหลือนของสารละลายด้วยเครื่อง AAS แล้วนำผลมาวิเคราะห์ตามแบบจำลองของแลงเมียร์และฟลอยด์ลิช

2.6 ศึกษาการกำจัดไอออนโลหะตะกั่วออกจากน้ำเสียจริง

เก็บตัวอย่างน้ำเสียจริงที่คาดว่าจะมีไอออนตะกั่วจากร้านบัดกรี ในตลาด อ.เมือง สมุทรสาคร จำนวน 2 ร้าน โดยนำตัวอย่างน้ำเสียแต่ละแหล่งมากรองและแบ่งเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกนำมาหาปริมาณไอออนโลหะตะกั่วที่มีอยู่ก่อนบำบัดด้วยการดูดซับ นำส่วนที่สองมาทำการศึกษากการดูดซับไอออนโลหะโดยใช้ถ่านขาวกะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตรหนัก 1 กรัม ปริมาตรน้ำเสีย 200 มิลลิลิตร ปรับพีเอชสารละลายให้เท่ากับ 5 และเขย่าด้วยความเร็วรอบ

150 รอบ/นาที เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลาสมมูล นำสารละลายที่ได้มากรองและนำมาวัดปริมาณไอออนตะกั่วที่เหลือด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)

3. ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

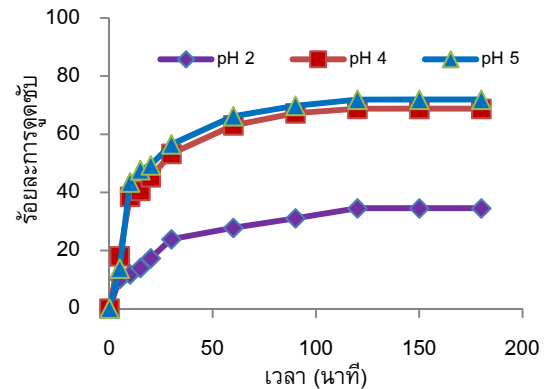
3.1 สมบัติเบื้องต้นของตัวดูดซับ

ทำการแยกถ่านตัวดูดซับแต่ละชนิดโดยอาศัยการวัดค่าความต้านทาน โดยในการศึกษานี้จะเลือกถ่านขาวที่มีค่าความต้านทานต่ำกว่า 20 โอห์มซึ่งมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีและมีประจุลบ [3, 4, 5] และจากการวัดค่าความต้านทานโดยใช้เครื่องมือวัดพบว่าตัวดูดซับที่เหมาะสมในการนำไปศึกษาต่อไปเป็นถ่านขาวจากกะลามะพร้าว และนำถ่านขาวกะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500-710 ไมโครเมตร มาหาค่าเลขไอโอดีนตามวิธี ASTM 4067-86 [10] และค่าเลขเมธิลีนบลู (methylene blue number) ตามวิธีของ Nunes และ Guerreiro [11] พบว่ามีค่าเลขไอโอดีนอยู่ในช่วง 700-750 มิลลิกรัมต่อกรัม และค่าเลขเมธิลีนบลูมีค่าเท่ากับ 56.54 มิลลิกรัมต่อกรัม กะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 1000-2000 ไมโครเมตรมีค่าเลขไอโอดีน 660-680 มิลลิกรัมต่อกรัม และค่าเลขเมธิลีนบลูมีค่าเท่ากับ 17.78 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งวัสดุที่ค่าเลขไอโอดีนในช่วง 500-1200 มิลลิกรัมต่อกรัม สามารถเทียบได้กับที่ผิวอยู่ในช่วง 900-1100 ตารางเมตรต่อกรัม และสามารถนำมาใช้ในการปรับสภาพหรือบำบัดน้ำได้ [12]

3.2 การดูดซับไอออนโลหะแบบแยกเดี่ยว

ผลการศึกษาการดูดซับไอออนโลหะแบบแยกเดี่ยวได้แก่ ตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ในสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้ถ่านขาวกะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร จำนวน 1 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรสารละลาย 200 มิลลิตร แล้วทำการศึกษาผลของพีเอช ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ โดยให้พีเอชของสารละลายเท่ากับ 2, 4 และ 5 พบว่าตะกั่ว(II) ใช้

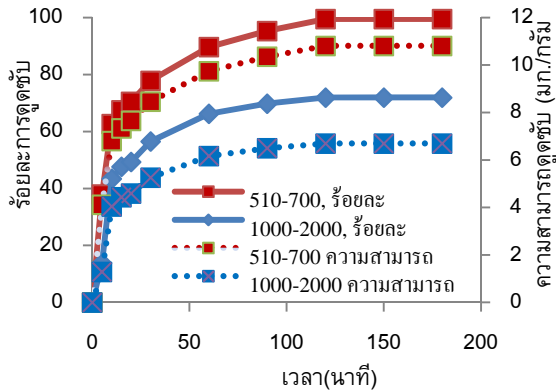
เวลาในการเข้าสู่สมมูลนานที่สุดประมาณ 120 นาที แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงค่าร้อยละการดูดซับตะกั่ว(II) กับเวลาที่พีเอชต่างๆ ขนาดอนุภาคตัวดูดซับ 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร

เมื่อเข้าสู่สภาวะสมมูลพบว่าไอออนตะกั่ว(II) ถูกดูดซับมากที่สุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือ พีเอช 4 และพีเอช 2 โดยมีค่าร้อยละการดูดซับไอออนตะกั่ว(II) ที่พีเอช 5 เป็น 71.92, 68.78 และ 34.51 หรือค่าความสามารถดูดซับเป็น 13.39, 12.61 และ 7.25 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่สภาวะเป็นกรดจะมีไฮโดรเนียมไอออน(H_3O^+) มากจึงสามารถแข่งกับไอออนโลหะ(M^{+n}) ได้ดี แต่เมื่อมีพีเอชสูงขึ้นจะมีปริมาณไฮโดรเนียมไอออนน้อยลงทำให้ไอออนโลหะต่างๆสามารถเกิดการดูดซับติดกับผิวหน้าของตัวดูดซับได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ M. Sekar และคณะ [9] ใช้ถ่านกะลามะพร้าวกำจัดไอออนตะกั่วออกจากสารละลายแบบกะ พบว่าค่าพีเอชมีผลต่อการกำจัด ตะกั่วโดยมีค่าสูงสุดที่พีเอช 4.5 นอกจากนี้ถ่านกะลามะพร้าวสามารถดูดซับไอออนโลหะทั้ง 4 ชนิด สูงสุดที่พีเอช 5 รองมาเป็นพีเอช 4 และต่ำสุดเป็นพีเอช 2 และสอดคล้องกับ Kadirvelu และคณะ [13] ที่ศึกษาการกำจัดไอออนโลหะต่างๆจากน้ำเสียจริง และเมื่อศึกษาผลของขนาดอนุภาคตัวดูดซับที่มีต่อความสามารถดูดซับไอออนโลหะโดยใช้ตัวดูดซับขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร และ 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร มาดูดซับไอออนโลหะชนิดต่างๆ ที่พีเอช 5 ความเข้มข้นเริ่มต้น 100

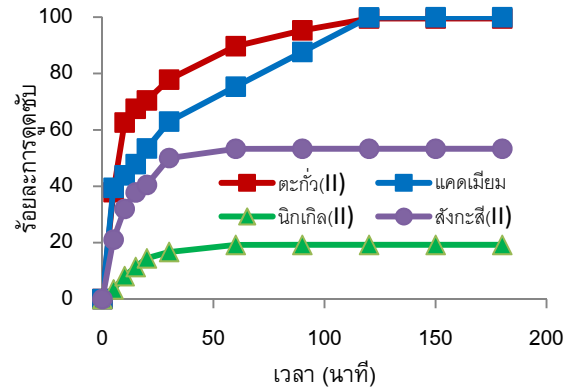
มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิตรและมีตัวดูดซับ 1 กรัม เขย่าด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที พบว่าตัวดูดซับขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร มีค่าร้อยละการดูดซับมากกว่าตัวดูดซับขนาดอนุภาค 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงผลของขนาดอนุภาคตัวดูดซับที่มีต่อ ค่าร้อยละการดูดซับตะกั่ว(II) ที่เวลาต่างๆ โดยใช้ถ่าน ขาวกะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาค 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร

โดยจะแสดงผลการดูดซับตะกั่ว(II)โดยถ่านขาว กะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาค 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตร ซึ่งในการศึกษานี้พบว่าอนุภาคตัวดูดซับขนาด 500-710 ไมโครเมตร สามารถดูดซับตะกั่ว(II) แคลเดียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) โดยมีค่าการดูดซับร้อยละ 99.48, 99.96, 53.28 และ 19.21 หรือคิดเป็น 10.81, 9.10, 4.89 และ 1.92 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ในขณะที่ตัวดูดซับขนาดอนุภาค 1000 ถึง 2000 ไมโครเมตรมีค่าร้อยละการดูดซับน้อยกว่าโดยมีค่าเท่ากับ 71.92, 40.22, 40.02 และ 10.68 หรือเท่ากับ 6.70, 3.68, 4.05 และ 1.19 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งเป็นเพราะอนุภาคขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและทำให้จำนวนรูพรุนเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งสอดคล้องกับค่าเลข ไอโอได้นและค่าเลขเมริสึนบลูที่ได้ในตอน 3.1 และจากการศึกษาเปรียบเทียบค่าร้อยละการดูดซับของ ไอออนโลหะต่างๆ แบบเดี่ยวออกสารละลายที่พีเอช 5

โดยตัวดูดซับขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร ได้ผลดังรูปที่ 3



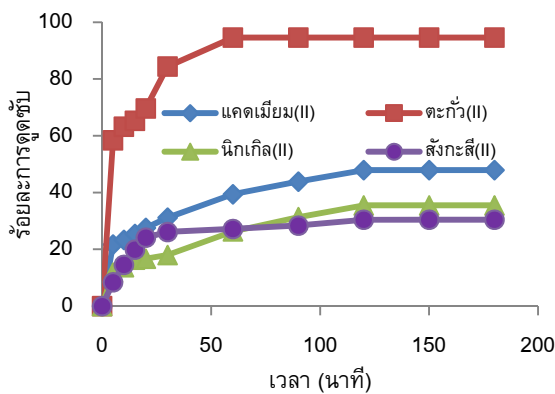
รูปที่ 3 ค่าร้อยละการดูดซับไอออนโลหะชนิดต่างๆ แบบเดียวกับเวลา ที่พีเอช 5 ขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร

ซึ่งจะเห็นว่าวัสดุตัวดูดซับนี้สามารถดูดซับตะกั่ว(II) และ แคลเดียม(II) ได้ปริมาณใกล้เคียงกัน แต่ตะกั่ว(II) จะเกิดการดูดซับได้เร็วกว่าแคลเดียม(II) และตามด้วย สังกะสี(II) ส่วนนิกเกิล(II) จะเกิดการดูดซับอัตราช้า และปริมาณน้อยที่สุด ซึ่งรูปแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างร้อยละการดูดซับไอออนโลหะกับเวลาโดย พบว่าการดูดซับตะกั่ว(II) และแคลเดียม(II) ใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลประมาณ 120 นาที ในขณะที่สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลประมาณ 60 นาที โดยพบว่าค่าร้อยละการดูดซับตะกั่ว(II) และ แคลเดียม(II) มีค่าใกล้เคียงกัน เท่ากับ 99.48 และ 99.96 และมีค่าร้อยละการดูดซับเท่ากับของสังกะสี(II) และนิกเกิล(II) เป็น 53.28 และ 19.21 หรือคิดเป็นค่า ความสามารถการดูดซับเป็น 10.81, 9.10, 4.89 และ 1.92 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งเนื่องมาจาก ไอออนโลหะมีประจุเป็น +2 แต่มีรัศมีไอออนที่แสดง ออกมา (effective ionic radii) ต่างกัน โดยตะกั่ว(II) แคลเดียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) มีรัศมี ไอออนที่แสดงออกเป็น 119, 95, 74 และ 69 พิโค เมตรตามลำดับ [14] ซึ่งขนาดไอออนตะกั่ว(II) มีขนาด ที่เหมาะสมสามารถเคลื่อนที่เข้ากับรูพรุนของตัวดูดซับได้ ดี ส่วนไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าเมื่อถูกดูดซับในรูแล้ว

สามารถหลุดออกได้ง่ายกว่าเรียงตามลำดับของขนาดไอออนที่เล็กลง

3.3 การดูดซับไอออนโลหะหนักแบบผสม

ผลการศึกษาการดูดซับไอออนโลหะผสมของตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) โดยผสมในอัตราส่วนความเข้มข้น 1 : 1 : 1 : 1 ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนโลหะหนักแต่ละชนิดเท่ากับ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรสารละลาย 200 มิลลิตร ใช้ถ่านขาวกะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร จำนวน 1 กรัม ที่พีเอช 5 เขย่าด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ค่าร้อยละการดูดซับไอออนโลหะหนักแบบผสมกับเวลา ที่พีเอช 5

จะพบว่าโลหะหนักแคดเมียม(II) และนิกเกิล(II) เข้าสู่สมดุลที่เวลา 120 นาที รองลงมาคือ โลหะหนักตะกั่ว(II) เข้าสู่สมดุลที่เวลา 60 นาที และโลหะหนักสังกะสี(II) เข้าสู่สมดุลที่เวลา 30 นาที โดยที่สภาวะสมดุลมีร้อยละการดูดซับของโลหะหนักตะกั่ว(II) สูงที่สุด รองลงมาคือ แคดเมียม(II) นิกเกิล(II) และสังกะสี(II) ซึ่งมีค่าร้อยละการดูดซับเท่ากับ 94.60, 47.88, 35.46 และ 30.43 หรือ ความสามารถดูดซับเป็น 4.63, 2.26, 1.73 และ 1.54 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ จะเห็นว่า นิกเกิล(II) และสังกะสี(II) จะมีค่าใกล้เคียงกัน โดยอัตราการดูดซับของตะกั่ว(II) เกิดเร็วที่สุดซึ่งพิจารณาจากค่าความชันของกราฟมีค่าชันมากที่สุดโดยลำดับการแข่งขันแย่งเข้าดูดซับติดผิวของตัวดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยค่า effective nuclear charges ของ

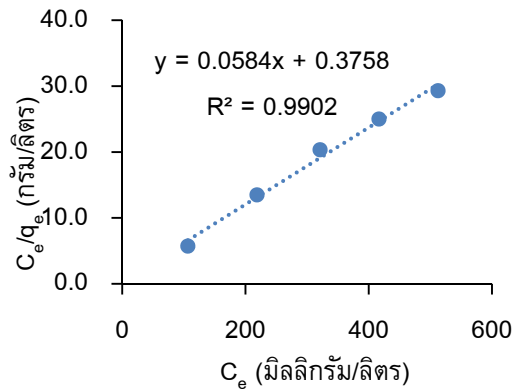
ไอออนโลหะแต่ละชนิด โดยตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) มีค่าเป็น 23.15, 19.411, 15.369 และ 14.085 หน่วยตามลำดับ [15] ซึ่งค่า effective nuclear charges นี้เป็นค่าแสดงถึงประจุนิวเคลียสที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนได้รับจากนิวเคลียสเนื่องจากการบดบัง (shielding) โดยอิเล็กตรอนภายใน จึงทำให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนได้รับประจุที่ต่ำกว่าค่าที่ควรจะเป็นตามทฤษฎี ดังนั้นไอออนที่มีค่า effective nuclear charges สูงจะมีแรงดึงดูดติดกับผิวลบบของตัวดูดซับได้ดีกว่า จะเห็นว่านิกเกิล(II) และสังกะสี(II) จะมีค่าปริมาณการถูกดูดซับใกล้เคียงกันแต่สังกะสี(II) เกิดการดูดซับได้เร็ว มากกว่า และถึงสภาวะสมดุลในช่วงเวลา 20 นาทีแรก ส่วนนิกเกิลเกิดการดูดซับได้น้อยและช้ากว่าโดยใช้เวลาถึงสมมูลนานถึง 2 ชั่วโมง ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจมีผลมาจากค่า effective nuclear charges มีอิทธิพลต่อการดูดซับมากกว่าผลจากค่า effective ionic radii ในการดูดซับช่วงแรก

3.4 ผลการศึกษาการดูดซับตามแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอยด์ลิช

จากการศึกษาแบบจำลองการดูดซับตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ในสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์ ทำการวิเคราะห์ข้อมูลตามสมการแลงเมียร์ซึ่งจัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง คือ

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

โดย C_e คือความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) q_e คือ ค่าความจุการดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_m คือ ค่าความจุการดูดซับสูงสุด(มิลลิกรัมต่อกรัม) K_L คือ ค่าคงที่การดูดซับแลงเมียร์(ลิตรต่อมิลลิกรัม) เมื่อทำการพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q_e กับ C_e จะได้สมการเส้นตรงที่จุดตัดแกนเป็น $1/(K_L q_m)$ และความชันเป็น $1/q_m$ แสดงได้ดังรูปที่ 5



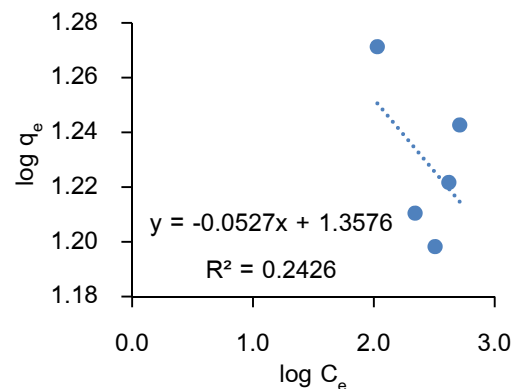
รูปที่ 5 การดูดซับตะกั่ว(II) ออกจากสารละลายที่
พีเอช 5 ตามแบบจำลองแลงเมียร์

สำหรับแบบจำลองการดูดซับฟรอลด์ลิชสามารถ
จัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง คือ

$$\log(q_e) = \log(K_F) + 1/n \log(C_e) \quad (2)$$

โดย q_e คือค่าความจุการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
 K_F คือ ค่าคงที่การดูดซับฟรอลด์ลิช (มิลลิกรัมต่อ
กรัม) (ลิตรต่อมิลลิกรัม) $^{1/n}$ C_e คือ ความเข้มข้นของ
สารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) n คือ
ค่าแฟกเตอร์ความแตกต่างของพื้นผิวตัวดูดซับ เมื่อ
ทำการพล็อตกราฟระหว่าง $\log(q_e)$ กับ $\log(C_e)$ จะได้
สมการเส้นตรงที่จุดตัดแกนเป็น $\log(K_F)$ และความชัน
เป็น $1/n$ จากผลการศึกษาแบบจำลองการดูดซับของ
ตะกั่ว(II) ตามแบบจำลองฟรอลด์ลิช พบว่าผลการ
ทดลองไม่สอดคล้องกับสมการที่ (2) ดังแสดงได้ดังรูป
ที่ 6 ดังนั้นสรุปได้ว่าการดูดซับตะกั่ว(II) มีเป็นไปตาม
แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ซึ่งแคดเมียม(II)
สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) มีผลการทดลองที่สอดคล้อง
กับแบบจำลองของแลงเมียร์เช่นกัน (ไม่ได้แสดงรูป)
โดยสรุปผลและแสดงค่าในตารางที่ 1 ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อ
ใช้แบบจำลองฟรอลด์ลิชจะทำให้คำนวณค่า n มีค่าติด
ลบ ซึ่งในทางทฤษฎีนั้นค่า n ต้องมีค่ามากกว่า 0 จึงจะ
เกิดการดูดซับได้ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการดูดซับ
เป็นแบบชั้นเดียวซึ่งเป็นการดึงดูดระหว่างประจุบวก
ของไอออนโลหะกับประจุลบบนผิวหน้าของถ่านขาว
และจะเห็นว่าไอออนโลหะที่ถูกกำจัดสูงสุด (q_m) มีค่า

แตกต่างกันโดยมีค่าสำหรับตะกั่ว(II) แคดเมียม(II)
สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) เป็น 17.12, 15.82, 4.48
และ 3.60 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ และค่าที่คำนวณ
ได้ของไอออนโลหะต่างๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 ซึ่ง
ความสามารถในการดูดซับมีลำดับที่สอดคล้องกับผล
การศึกษาการดูดซับตามรูปที่ 3 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่า
ปริมาณไอออนโลหะที่ถูกกำจัดสูงสุด (q_m) ที่คำนวณได้
จากแบบจำลองแลงเมียร์ โดยมีค่าคงที่สมดุลการดูด
ซับแลงเมียร์(K_L) ของตะกั่ว(II) และแคดเมียม(II) เป็น
0.155 และ 0.143 ลิตรต่อมิลลิกรัม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน
ส่วนในกรณีของสังกะสี(II) และนิกเกิล(II) มีค่า 0.023
และ 0.011 ลิตรต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องตามค่า
effective nuclear charges ของไอออนแต่ละชนิด
[15]



รูปที่ 6 การดูดซับไอออนตะกั่ว(II) ออกจาก
สารละลายที่พีเอช 5 ตามแบบจำลองฟรอลด์ลิช

ซึ่งผลการศึกษาที่สอดคล้องกับการดูดซับ
แคดเมียม(II) จากสารละลายโดย F.Y. Wang และ
คณะ [6] ซึ่งพบว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวตาม
แบบจำลองแลงเมียร์ (Langmuir) ได้ผลในทำนอง
เดียวกับ Amuda และคณะ [16] ที่ทำการกำจัดสังกะสี
(II) ในสารละลายโดยใช้ถ่านกัมมันต์ทะเลสาบพร้าวตัด
แปรแบบต่างๆ และอธิบายได้ด้วยแบบจำลองแลงเมียร์
โดยมีค่าสังกะสี(II)ที่ถูกกำจัดสูงสุด (q_m) อยู่ในช่วง 45-
60 มิลลิกรัมต่อกรัม และการศึกษาของ M. Sekar
และคณะ [9] ซึ่งใช้ถ่านทะเลสาบพร้าวกำจัดไอออน
ตะกั่วออกจากสารละลายแบบกะที่ผลการศึกษาพบว่า
สอดคล้องกับแบบจำลองแลงเมียร์โดยมีค่า

ความสามารถดูดซับสูงสุดเท่ากับ 26.50 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าผลการศึกษาในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 1 แสดงค่า K_L , q_m , K_F , n และ R^2 ของไอออนโลหะต่างๆ

โลหะ	Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
ตะกั่ว	17.12	0.155	0.99	-19	22.782	0.24
แคดเมียม	15.82	0.143	0.98	-72	16.773	0.04
สังกะสี	8.48	0.023	0.95	-34	11.657	0.02
นิกเกิล	3.60	0.011	0.97	-3.6	24.797	0.63

3.5 ผลการกำจัดไอออนโลหะตะกั่วในน้ำปนเปื้อน จากแหล่งน้ำเสียจริง

ผลการศึกษาการดูดซับไอออนโลหะหนักจากแหล่งน้ำเสียจริง ได้แก่ ตะกั่ว(II) ทำการทดลองโดยทำการวัดค่าความเข้มข้นไอออนตะกั่วที่มีอยู่ในน้ำเสียจริง และหลังจากนั้นนำน้ำเสียจากงานบัดกรีปริมาตร 200 มิลลิลิตร มาปรับให้มีพีเอช 5 มาบำบัดโดยใช้ถ่านขากะลามะพร้าวขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร จำนวน 1 กรัม จากการวิเคราะห์พบว่าน้ำเสียจากแหล่งที่ 1 และ 2 มีความเข้มข้นของตะกั่ว(II) เริ่มต้น 2.89 และ 3.15 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เมื่อผ่านการดูดซับโดยใช้ถ่านขากะลามะพร้าวจนถึงเวลาสมดุล พบว่าความเข้มข้นไอออนตะกั่วเหลืออยู่ 0.29 และ 0.33 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เมื่อคิดเป็นค่าร้อยละการดูดซับของถ่านขากะลามะพร้าวจากแหล่งน้ำเสียทั้งสอง พบว่ามีร้อยละการดูดซับตะกั่ว(II) เท่ากับ 89.97 และ 89.52 หรือ 0.52 และ 0.56 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ซึ่ง Kadirvelu และคณะ [13] ซึ่งทำการกำจัดไอออนโลหะต่างๆ จากน้ำเสียที่เก็บจากโรงงานผลิตหมอน้ำรถยนต์โดยใช้ถ่านกัมมะพร้าว (coirpith carbon) พบว่าสามารถกำจัดตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) และนิกเกิล (II) ที่พีเอช 5 ได้ร้อยละ 100, 100 และ 92 ตามลำดับ แต่ไม่ได้รายงานเป็นความสามารถในการกำจัดในหน่วยมิลลิกรัมต่อกรัม จึงไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ อย่างไรก็ตามใน

การศึกษาของงานวิจัยนี้จะได้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการใช้วัสดุตัวดูดซับกำจัดโลหะที่ปนเปื้อนออกจากน้ำเสียจริงได้ โดยค่าความเข้มข้นของโลหะหนักตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี และนิกเกิล ในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่อนุญาตให้ปล่อยออกมาตามประกาศของกระทรวงทรัพยากร ธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม กำหนดให้ความเข้มข้นตะกั่ว แคดเมียม สังกะสีและนิกเกิลไม่เกิน 0.2, 0.03, 5.0 และ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ [1]

4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการกำจัด ไอออนตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ออกจากสารละลายโดยใช้ถ่านขากะลามะพร้าวพบว่า

4.1 การดูดซับไอออนโลหะหนักแบบเดี่ยว

พบว่าสารละลายตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) ที่พีเอช ระหว่าง 2 ถึง 5 มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น โดยที่พีเอช 5 ถ่านขากะลามะพร้าวสามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้มากที่สุด รองมาคือแคดเมียม สังกะสี และนิกเกิล ตามลำดับ ขนาดอนุภาคตัวดูดซับที่เล็กกว่าสามารถดูดซับไอออนโลหะได้มากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่กว่า โดยสารละลายไอออนโลหะพีเอช 5 ซึ่งมีค่าความเป็นกรดเล็กน้อยและใช้ตัวดูดซับขนาดอนุภาค 500 ถึง 710 ไมโครเมตร มีค่าร้อยละการดูดซับ ไอออนตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) สังกะสี(II) และนิกเกิล(II) เท่ากับ 99.48, 99.96, 53.28 และ 19.21 หรือคิดเป็น 10.81, 9.10, 4.89 และ 1.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

4.2 การดูดซับไอออนโลหะหนักแบบผสม

ถ่านขากะลามะพร้าวสามารถดูดซับตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) (II) สังกะสี(II) และนิกเกิลที่ผสมในสารละลายแบบแข่งขันที่พีเอช 5 ตัวดูดซับขนาดอนุภาค 500 ถึง 710ไมโครเมตรได้ โดยมีค่าร้อยละการดูดซับตะกั่ว(II) แคดเมียม(II) นิกเกิล(II) และสังกะสี(II) เท่ากับ 94.60 47.88 35.46 และ 30.43

หรือ ความสามารถดูดซับเป็น 4.63, 2.26, 1.73 และ 1.54 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ

4.3 แบบจำลองของแลงเมียร์และฟอลยต์ลิช

การดูดซับไอออนโลหะทั้ง 4 ชนิดเป็นไปตามแบบจำลองการดูดซับแบบแลงเมียร์ และถ่านวากะลามะพร้าวสามารถนำมาใช้กำจัดไอออนโลหะตะกั่วในน้ำปนเปื้อนจากร้านบัดกรีซ่อมหม้อน้ำรถยนต์ได้จริง โดยสามารถกำจัดได้ประมาณร้อยละ 90 หรือ 0.56 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้นถ่านวากะลามะพร้าวจึงสามารถใช้เป็นตัวกำจัดไอออนโลหะหนักออกจากน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประจำปีงบประมาณ 2556 เลขที่สัญญา 435/ 2556 ขอขอบคุณนางสาวนัชชา สุริยงหาญพงศ์ นางสาวปิยรัตน์ สีเอี่ยม และนายพีรวัชร ประทุมรัตน์ ได้ช่วยเก็บข้อมูล ขอขอบคุณอาจารย์ประเสริฐศิลป์ อรรถาเมศวร์ ได้อนุเคราะห์ถ่านวากะลามะพร้าวชนิดต่างๆ

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] มาตรฐานคุณภาพน้ำ กรมควบคุมมลพิษ. (2557, ตุลาคม, วันที่ 6). *มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม*, [ระบบออนไลน์]: www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html
- [2] Toxic Substances Portal. (2014, Oct.6). *Medical Management Guideline for Acute Chemical Exposures*. [Online] Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/mmg/index.asp>
- [3] บริษัทไทยซุმი จำกัด (2557, ตุลาคม, วันที่ 6). *ข้อมูลรายละเอียดถ่านวากะลามะพร้าว*. [ระบบออนไลน์]: www.charcoal.snmcenter.com/
- [4] White Charcoal.(2014, Oct.). *White Charcoal: The True Living*. [Online] Available: <http://www.whitecharcoal.com/>
- [5] Junji Takano.(2014, Oct.15). *Black Charcoal and White Charcoal*. [Online] Available: <http://www.pyroenergy.com/articles08/black-white-charcoal.htm>
- [6] F.Y. Wang, H. Wang and J.W. Ma, "Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-bamboo charcoal," *J. Hazard. Mater.* vol.177, pp. 300–306, 2010.
- [7] M. M. Rao, D. K. Ramana, K. Seshaiyah, M.C.Wang and S.W. Chang Chien, "Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls," *J. of Hazard. Mater.* vol.166, pp. 1006–1013, 2009.
- [8] Z. Tan, J. Qiu, H. Zeng, H. Liu and J. Xiang, "Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H₂O₂," *Fuel*, vol. 90, pp.1471–1475, 2011.
- [9] M. Sekar, V. Sakthi, and S. Rengaraj, "Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell," *J. of Coll. and Interface Sci.*, vol. 279(2), pp.307–313, 2004.
- [10] American Standard of Testing Material. 1996a. "Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon," ASTM 4067-86, pp. 397-400.
- [11] C.A. Nunes and M.C. Guerreiro, Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers, *Quim. Nova*, vol. 34(3), pp. 472-476, 2011.
- [12] Iodine number and methylene blue number. (2015, March30). *Activated Carbon*. [Online] Available: <http://en.wikipedia.org/>

- [13] K. Kadirvelu , K. Thamaraiselvi and C. Namasivayam, "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste," *Bioresour. Technol*, vol. 76(1), pp. 63–65, 2001.
- [14] Effective ionic radii. (2015, March30). Ionic_radius. [Online] Available: <http://en.wikipedia.org/>
- [15] Effective nuclear charge. (2015, March30). [Online] Available: <http://jpkc.whut.edu.cn>.
- [16] O.S. Amuda , A.A. Giwa and I.A. Bello, "Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon," *Biochem. Eng. J.*, vol. 36(2), pp. 174-181, 2007.