

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 โครเมียม (Chromium)

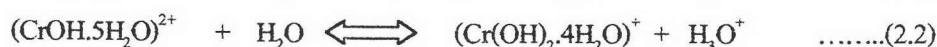
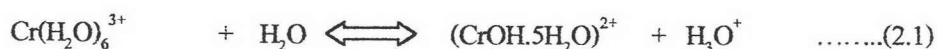
โครเมียมเป็นธาตุในหมู่ VIB เป็นโลหะสีขาวยเงิน มีน้ำหนักและแข็งมาก สามารถต้านทานการผุกร่อน คงความเป็นมันเงาได้นานในอากาศจึงใช้ทำโลหะบริสุทธิ์และโลหะผสม สำหรับคุณสมบัติของโครเมียมแสดงในตารางที่ 2.1

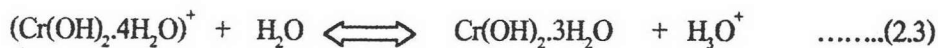
โครเมียมถูกนำมาใช้งานต่าง ๆ ได้หลายรูปแบบ รูปแบบของสารประกอบโครเมียมขึ้นอยู่กับการใช้งาน เช่น นำมาผสมเป็นสีทาอาคาร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การชุบโลหะโครเมียม เพื่อป้องกันสนิม การทำเฟอร์นิเจอร์ให้มีความมันเงาสวยงาม การใช้ในงานฟอกหนังและการย้อม ตัวอย่างการนำโครเมียมไปใช้งานดังแสดงในตารางที่ 2.2

โครเมียมมีสถานะออกซิเดชัน (Oxidation State) ตั้งแต่ 0 ถึง +6 มีเพียงโครเมียมสถานะออกซิเดชันศูนย์เท่านั้น ที่ปรากฏในรูปธาตุ สารประกอบของโครเมียมที่พบในธรรมชาติมักปรากฏในรูปที่มีสถานะเลขออกซิเดชัน +3 และ +6 คือ ไตรวาเลนต์โครเมียม (Trivalent Chromium) และเฮกซะวาเลนต์โครเมียม (Hexavalent Chromium) ตามลำดับ (Charoensrisomchit, 1998) โดยภายใต้สถานะที่มีออกซิเจน สารประกอบของเฮกซะวาเลนต์โครเมียมจะมีเสถียรภาพและคงอยู่ได้นาน แต่ในสถานะที่ขาดแคลนออกซิเจน สารประกอบของเฮกซะวาเลนต์โครเมียมจะถูกรีดิวซ์เป็นสารประกอบของไตรวาเลนต์โครเมียมซึ่งมีเสถียรภาพมากที่สุด (อริชัย, 2539)

2.1.1 ไตรวาเลนต์โครเมียม (Trivalent Chromium)

ไตรวาเลนต์โครเมียมปรากฏอยู่ในสารละลายที่ประกอบด้วยน้ำ (Aqueous Solution) ในรูปของไฮเดรตไอออน (Hydrate Ion) คือ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ และสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Reaction) ดังสมการที่ 3.1 ถึง 3.3





ตารางที่ 2.1 แสดงค่าคุณสมบัติของโครเมียม (อัญชลี, 2535)

เลขอะตอม	24
น้ำหนักอะตอม	51.996
การจัดระดับอิเล็กตรอนระดับนอก	$3d^5 4s^1$
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1890
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	2480
ความหนาแน่น (g cm^3)	7.2
อิเล็กโตรเนกาติวิตี	1.56
ออกซิเดชันสเตท	2, 3, 6
ค่าความต่างศักย์ (V)	-0.91
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	

ตารางที่ 2.2 แสดงการใช้สารประกอบโครเมียมในอุตสาหกรรม (จินตนา, 2544)

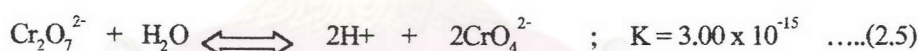
ประเภทของอุตสาหกรรม	สารประกอบโครเมียม	การใช้งาน
ก่อสร้าง	โครเมียม(II)ออกไซด์	สีทาอาคาร
อุตสาหกรรมเคมี	ไดโครเมต, โครเมียม(VI)ออกไซด์	ตัวเร่งปฏิกิริยา, ออกซิไดซ์, สารประกอบอินทรีย์
อุตสาหกรรมการพิมพ์	ไดโครเมต, โครเมียม(VI)ออกไซด์	แผ่นพิมพ์
อุตสาหกรรมปิโตรเลียม	โครเมต(VI)	ป้องกันสนิม
อุตสาหกรรมการชุบโลหะ	โครเมียม(VI)ออกไซด์	ความสวยงาม, แข็งแรง
อุตสาหกรรมไม้	ไดโครเมต, โครเมียม(VI)ออกไซด์	ป้องกันเชื้อรา และแมลง
อุตสาหกรรมการฟอกหนัง	โครเมียม(III)ออกไซด์	ฟอกสีหนัง
อุตสาหกรรมสิ่งทอ	โครเมต, โครเมียม(III)อะซิเตต, โครเมียม	ย้อมสีผ้า

ดังนั้นการเพิ่มไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) จำนวน 3 ไอออนจะทำให้ Cr(H₂O)₆³⁺ กลายเป็น Cr(OH)₂·3H₂O หรือ Cr(OH)₃ ซึ่งเป็นสารประกอบของไตรวาเลนซ์โครเมียมที่มีความสามารถในการละลายต่ำ (Quagliano, 1963) และเกิดขึ้นเมื่อสารละลายมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 6.5 ถึง 10.5 (Rai และ Zachara, 1986) ความสามารถในการละลายของสารประกอบไฮดรอกไซด์ของไตรวาเลนซ์โครเมียมขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรวาเลนซ์โครเมียม ดังแสดงในรูปที่ 3.1 (Kim, 1976) นอกจากนี้สารประกอบของไตรวาเลนซ์โครเมียมยังสามารถปรากฏในรูปสารละลายของแข็ง (Solid Solution) โครเมียม(III)-เหล็ก(III) ไฮดรอกไซด์ (Cr_xFe_{1-x}(OH)₃) (Eary และ Rai, 1988) ดังสมการที่ 2.4



2.1.2 เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Hexavalent Chromium)

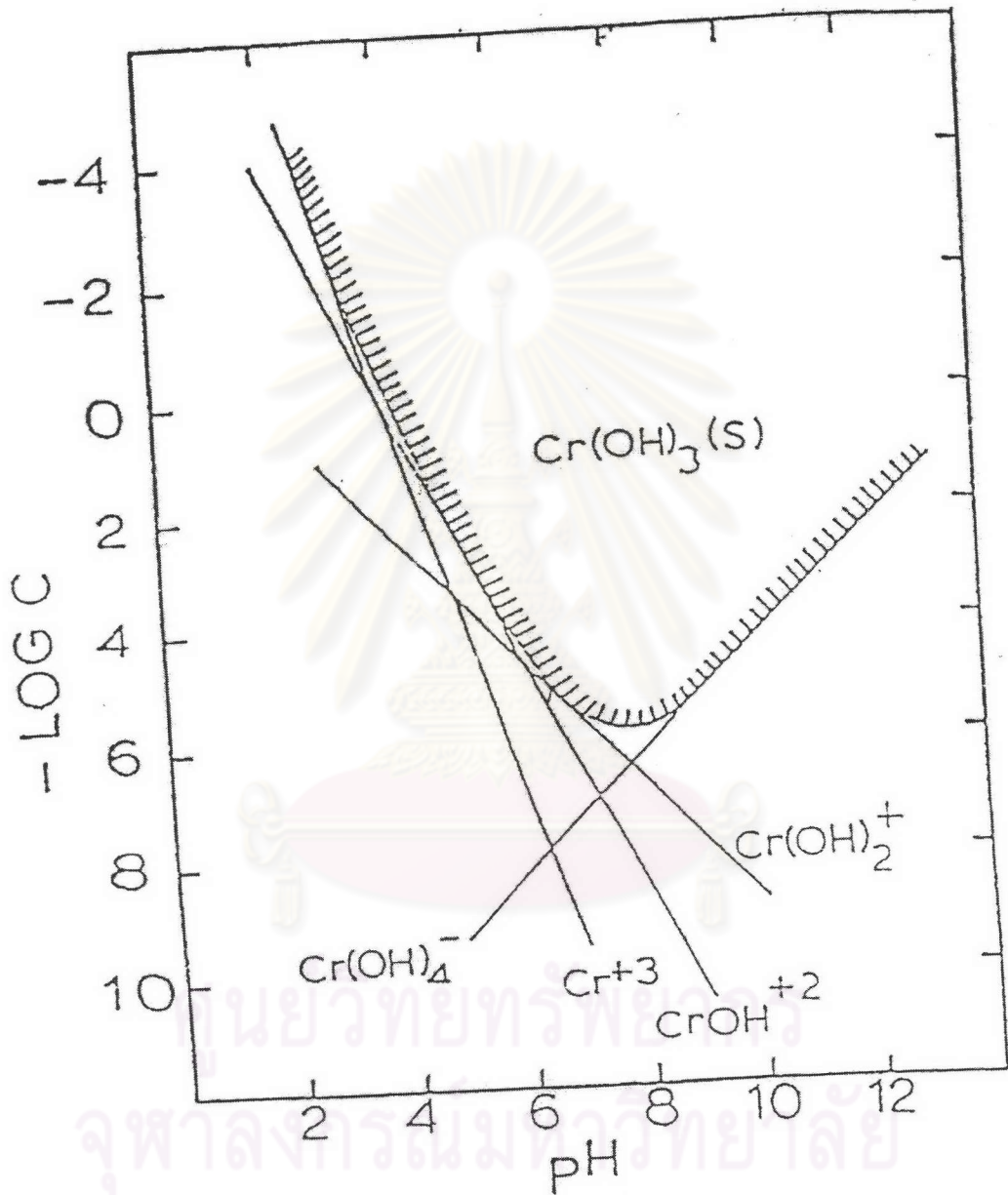
เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมส่วนใหญ่เกือบทั้งหมดเกิดเป็นสารประกอบร่วมกับออกซิเจน (Oxospecies) คือ โครเมตไอออน (CrO₄²⁻) และไดโครเมตไอออน (Cr₂O₇²⁻) (Reger, 1997) โดยเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมมีแนวโน้มที่จะปรากฏเป็นไดโครเมตไอออนในสารละลายที่ค่าพีเอชเป็นกรดและความเข้มข้นของโครเมียมมากกว่า 10 มิลลิโมล/ลิตร (Khaodhiar, 1997) และปรากฏเป็นโครเมตไอออนในสารละลายที่ค่าพีเอชเป็นกลางหรือด่าง สมการเคมีแสดงความสัมพันธ์ระหว่างไดโครเมตและโครเมตไอออนเป็นดังสมการที่ 2.5



สมการเคมีแสดงความสัมพันธ์ระหว่างไดโครเมตไอออน ไบโครเมตไอออน และ โครเมตไอออนเป็นดังสมการที่ 2.6 ถึง 2.7 (Quagliano, 1963)

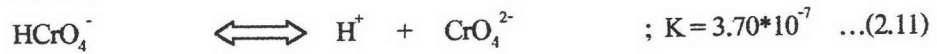
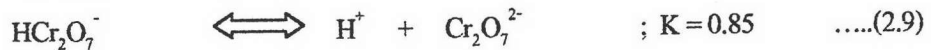


ภายใต้สภาวะที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 6 สารประกอบของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม จะอยู่ในรูปไบโครเมตไอออน แต่เมื่อค่าพีเอชมากกว่า 6 สารประกอบของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมจะอยู่ในรูปโครเมตไอออน (Khaodhiar, 1997) สมการเคมีแสดงการแตกตัวให้เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมไอออนต่าง ๆ เมื่อสารประกอบของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมละลายน้ำ ดังสมการที่ 2.8 ถึง 2.11 (จินตนา, 2541)



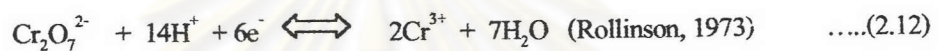
รูปที่ 2.1 ความสามารถในการละลายของสารประกอบไฮดรอกไซด์ ของไตรวาเลนต์โครเมียม

(Kim, 1976)

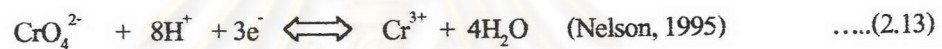


2.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเฮกซะวาเลนต์โครเมียมและไตรวาเลนต์โครเมียม

สารประกอบของเฮกซะวาเลนต์โครเมียมเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะถูกรีดิวซ์เป็นสารประกอบของไตรวาเลนต์โครเมียมโดยตัวให้อิเล็กตรอนเป็นได้ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเฮกซะวาเลนต์โครเมียมเป็นดังสมการที่ 2.12 และ 2.13



หรือ



สารประกอบของไตรวาเลนต์โครเมียมที่ได้จากปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบของเฮกซะวาเลนต์โครเมียม อาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นอีกครั้งหนึ่ง (Reoxidation Reaction) ได้ ตัวออกซิไดซ์ที่สำคัญได้แก่ สารประกอบออกไซด์ของแมงกานีส (III, IV) และสารประกอบไฮดรอกไซด์ของแมงกานีส (III, IV) (Mn(III, VI)(Hydroxide) (Buerge และ Hug, 1999) ตัวอย่างเช่น สารประกอบแมงกานีสออกไซด์ (MnO₂) ดังสมการที่ 2.14



2.1.4 ความเป็นพิษของโครเมียม

โครเมียมเป็นธาตุอาหารที่สำคัญสำหรับพืชและสัตว์รวมทั้งมนุษย์ด้วย โดยใช้ในกระบวนการกลูโคสเมตาบอลิซึม (Glucose metabolism) และการสังเคราะห์กรดอะมิโนและกรดนิวคลีอิก (amino and nucleic acid synthesis) โครเมียม +6 มีความเป็นพิษสูงกว่าโครเมียม +3 และในรูปอื่น ๆ คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ได้กำหนดค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมให้มีปริมาณโครเมียม +6 ได้ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ในอากาศมีฝุ่นของโครเมียมบริเวณที่ทำงานได้ไม่เกิน 5 มิลลิกรัมต่ออากาศหนึ่งลูกบาศก์เมตร องค์การอนามัยโลกได้กำหนดค่าโครเมียมทั่วไปไว้ว่า คนที่อยู่ในวัยเจริญพันธุ์สามารถรับโครเมียมเข้าไปในร่างกาย

ภายใต้ 50-70 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมของน้ำหนักตัว (WHO, 1988) ถ้ารับในปริมาณที่มากกว่านี้จะมีผลกระทบต่อตับ ไต และต่อระบบเลือด ผลกระทบที่เกิดขึ้นแบบเฉียบพลันทำให้เกิดการอาเจียน, อุจจาระร่วง, ตกเลือดและมีเลือดไหลเข้าสู่ลำไส้ ทำให้เกิดการช็อคได้ ถ้าคนไข้ไม่เสียชีวิต คนไข้จะมีการตายของเนื้อเยื่อบริเวณตับและไต และมีระบบเลือดที่เป็นพิษ ส่วนผู้ที่ได้รับ โครเมียมปริมาณไม่มากจะได้รับผลกระทบแบบเรื้อรัง บุคคลอาจรับโครเมียมได้ 2 ทาง คือ จากการสัมผัสกับโครเมียมโดยตรง ซึ่งโครเมียมสามารถทำลายผิวหนัง ทำให้เกิดแผลพุพอง และอีกทางหนึ่งคือการหายใจเอาไอของโครเมียมเข้าไป จะมีผลต่อปอด, ตับ, ไต, ระบบลำไส้ และโดยเฉพาะผนังกั้นจุกซึ่งสัมผัสกับโครเมียมโดยตรง อาจทำให้เป็นมะเร็งบริเวณนี้ได้ นอกจากนี้ยังอาจทำให้เป็นโรคเนื้อเยื่อจุกอักเสบ โรคปอด และโรคหลอดเลือดอักเสบ โครเมียมสามารถทำให้เกิดเป็นมะเร็งได้เฉพาะบริเวณผนังกั้นจุกและปอดเท่านั้น ส่วนบริเวณเนื้อเยื่ออื่น ๆ ยังไม่มีรายงานว่าโครเมียมสามารถทำให้เกิดมะเร็งได้ นอกจากนี้ โครเมียมยังทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรมได้ เนื่องจากโครเมียมทำปฏิกิริยากับ อาร์ เอ็น เอ (RNA) ทำให้เกิดการกลายพันธุ์ได้

2.2 กลไกการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน (Contaminant transport Mechanism)

กระบวนการหลักๆ ของการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน ประกอบด้วย การพา, การแพร่, การกระจายตัว, การดูดซับ, การย่อยสลายทางชีววิทยา และปฏิกิริยาทางเคมี การพา (Advection) คือการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนไปตามการไหลของน้ำใต้ดินด้วยความเร็วของการไหลของน้ำใต้ดิน การแพร่ (Diffusion) คือกระบวนการถ่ายเทมวลในระดับโมเลกุลซึ่งสารละลายจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ การกระจายตัว (Dispersion) คือกระบวนการของการผสมที่เกิดจากความแปรปรวนของความเร็วการไหลในตัวกลางรูพรุน การดูดซับ (Adsorption) เป็นการแยกสารปนเปื้อนอินทรีย์จากสารละลายไปติดอยู่บนผิวของก้อนดิน การย่อยสลายทางชีววิทยา (Biodegradation) เป็นการเปลี่ยนรูปจากสารอินทรีย์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ จุลชีพได้ผิวดิน

นักวิจัยได้ทำการศึกษาและวิเคราะห์หารายละเอียดต่าง ๆ ของกระบวนการทั้ง 5 กระบวนการทั้งในห้องปฏิบัติการและในสนาม ได้มีการสร้างคอลัมน์ดินขึ้นในห้องปฏิบัติการ โดยบรรจุสารประกอบอินทรีย์คล้าย ๆ กับที่พบบริเวณที่มีการทิ้งของเสียอันตราย เพื่อประเมินค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (Dispersion Coefficient) และ อัตราของการดูดซับ และ การย่อยสลายทางชีววิทยา ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งแสดงถึงตัวอย่างของผลการวิเคราะห์ (Breakthrough Curve) ของคอลัมน์ดินที่เติมสารเทอร์เซอร์ ที่ด้านท้ายด้านหนึ่ง และทำการเก็บข้อมูลที่ทางน้ำออก ในรูปฟังก์ชันของเวลา

2.2.1 การพา (Advective Processes)

การพา คือ การเคลื่อนที่ของสารมลพิษตามการไหลของน้ำใต้ดิน ด้วยความเร็วการไหล ของน้ำใต้ดินจะขึ้นอยู่กับค่าความชันของการไหล (dh/dL) และค่าความพรุนประสิทธิผล (n) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎของ Darcy ดังสมการที่ 2.15

$$\begin{aligned} \text{Darcy Velocity} &= q = K \frac{dh}{dL} \\ \text{Seepage Velocity} &= v_x = \frac{q}{n} = \frac{K}{n} \frac{dh}{dL} \end{aligned} \quad \dots\dots(2.15)$$

โดยที่ n คือ ค่าความพรุนประสิทธิผล (Effective porosity)

(dh/dL) คือ ค่าความลาดชันชลศาสตร์ (Hydraulic gradient)

K คือ ค่า Hydraulic Conductivity

ค่า Mass flux (F_x) ของการพาเท่ากับ ผลคูณของความเร็วในการไหล กับค่าความเข้มข้นของสารละลาย ดังสมการที่ 2.16

$$F_x = v_x n C \quad \dots\dots(2.16)$$

โดยที่ C คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลาย

2.2.2 การแพร่และการกระจายตัว (Diffusion and Dispersion Processes)

การแพร่ (Dispersion) เป็นกระบวนการในระดับโมเลกุล ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของความเข้มข้น (Concentration Gradient) และการเคลื่อนที่แบบสุ่ม (Random Motion) การแพร่เกิดจากการที่สารละลายในน้ำเคลื่อนที่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ การเคลื่อนที่ด้วยการแพร่สามารถเกิดขึ้นได้ในที่ที่ไม่มีความเร็วการไหลของน้ำใต้ดินก็ได้ การเคลื่อนที่ของมวล (Mass transport) ของการแพร่ได้ผิวดินในรูป 1 มิติ (One dimension) สามารถอธิบายได้ด้วยกฎของการแพร่ข้อแรกของ Fick (Fick's first Law of Diffusion)

$$f_x = -D_d \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots(2.17)$$

โดยที่ f_x = mass flux ($M/L^2/T$)

D_d = Diffusion coefficient (L^2/T)

$\frac{dC}{dx}$ = Concentration gradient ($M/L^2/L$)

การแพร่จะมีผลแต่ในกรณีที่มีความเร็วในการไหลต่ำ เช่นในชั้นดินแน่น หรือ ชั้นดินเหนียว หรือ ในกรณีที่การเคลื่อนที่ของมวลใช้เวลายาวนาน ค่า D_d ค่อนข้างจะคงที่อยู่ในช่วง 1×10^{-9} ถึง 2×10^{-9} m²/sec ที่ 25°C (Philip, Hanadi และ Charles, 1994)

การกระจายตัว (Dispersion) เป็นการเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกันกับการแพร่ แต่ในระดับที่สูงกว่า การกระจายตัวเกิดขึ้นจากความแปรปรวนของความเร็วในการไหลและเส้นทางของการไหล ซึ่งความแปรปรวนนี้สามารถเกิดได้จากแรงเสียดทานในช่องทางการไหล, ความแตกต่างของความเร็วในการไหลระหว่างช่องทาง หรือ ความยาวของช่องทางในการไหล

จากการศึกษา ในห้องปฏิบัติการโดยใช้แบบจำลองแบบคอลัมน์ ซึ่งให้เห็นว่าการกระจายตัวเป็นฟังก์ชันของความเร็วในการไหล และค่าที่เรียกว่า Dispersivity (α)

รูปที่ 3.3 แสดงถึงปัจจัยที่ทำให้เกิดการกระจายตัวตามยาว (Longitudinal Dispersion, D_x) ของสารปนเปื้อนในตัวกลางรูพรุน

รูปที่ 3.4 อธิบายถึงรูปแบบธรรมชาติของพลูม (Plume) ที่มีการเคลื่อนที่แบบการพาารวมกับการกระจายตัว เปรียบเทียบกับการพาอย่างเดียว

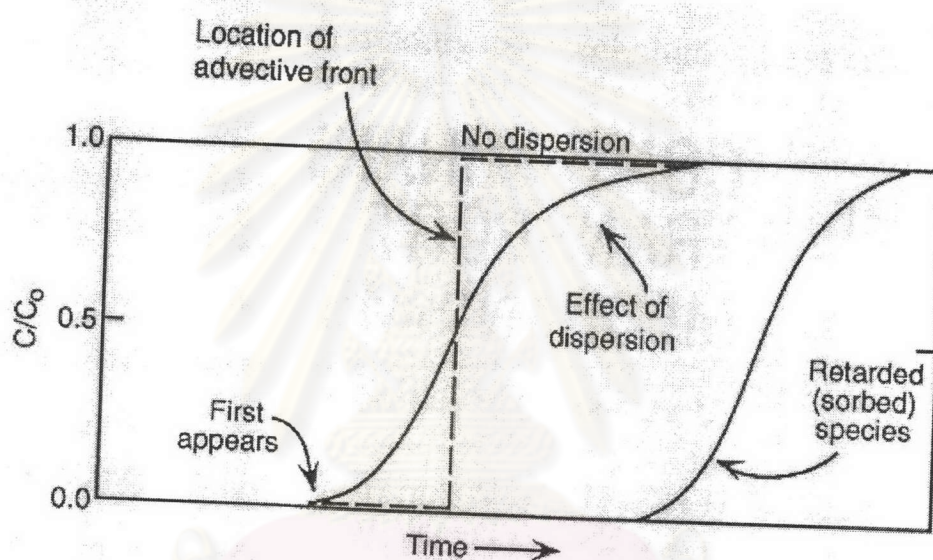
2.3 การดูดซับ (Adsorption)

2.3.1 วิธีการดูดซับหรือดูดติดผิว (Adsorption)

การดูดซับหรือการดูดติดผิวเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมความเข้มข้นของอนุภาคที่ผิวหน้าหรือระหว่างผิวของสารสองสถานะ ไม่ว่าจะเป็นสถานะของแข็งหรือของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดย โมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีพื้นผิวเป็นที่เกาะจับของสารถูกดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent)

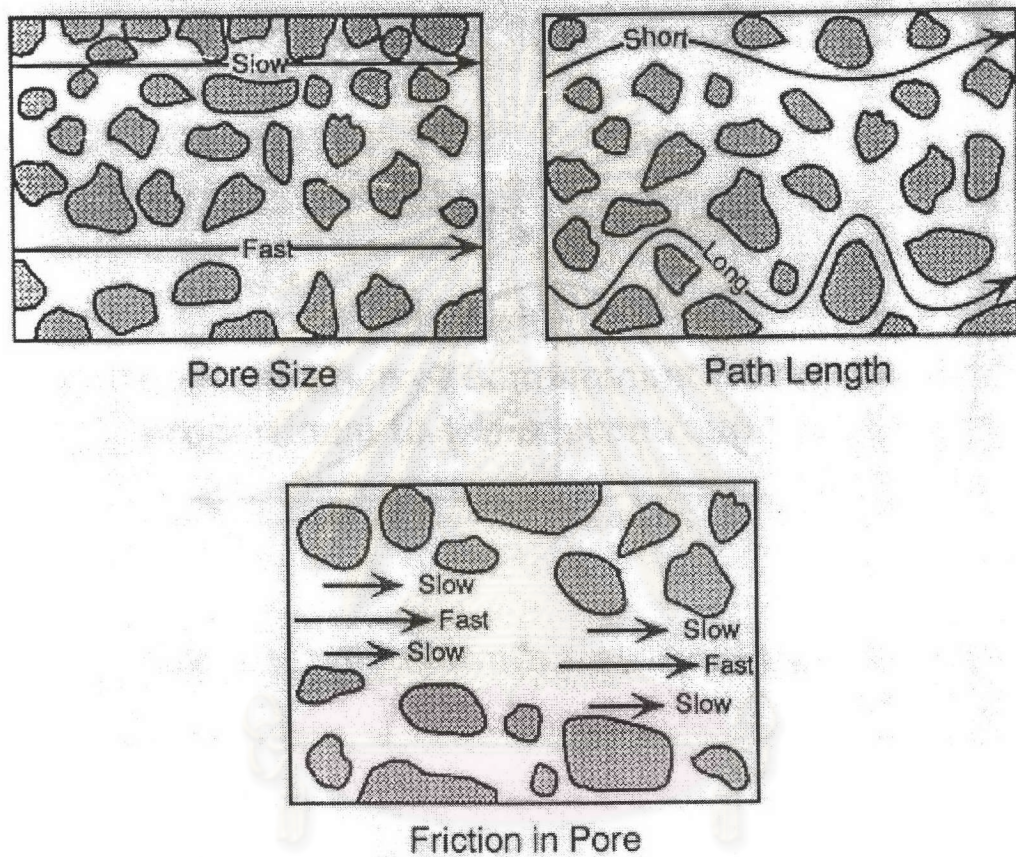
2.3.2 กลไกการดูดซับ (Adsorption Mechanism)

กระบวนการการดูดซับสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแรงที่เข้ามาเกี่ยวข้อง การดูดซับทางกายภาพบนของแข็งเป็นคุณสมบัติของแรงระหว่างผิวหน้าของของแข็งกับ โมเลกุลของสารถูกดูดซับ ซึ่งเรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) แรงดังกล่าวเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนและนิวคลีไอของระบบ ซึ่งได้แก่แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) และ แรงกระจาย (dispersion forces) แรงกระจายจะมีอยู่ทั่วไปในวัตถุทุกชนิดและเป็นแรงดึงดูดระหว่างอะตอม

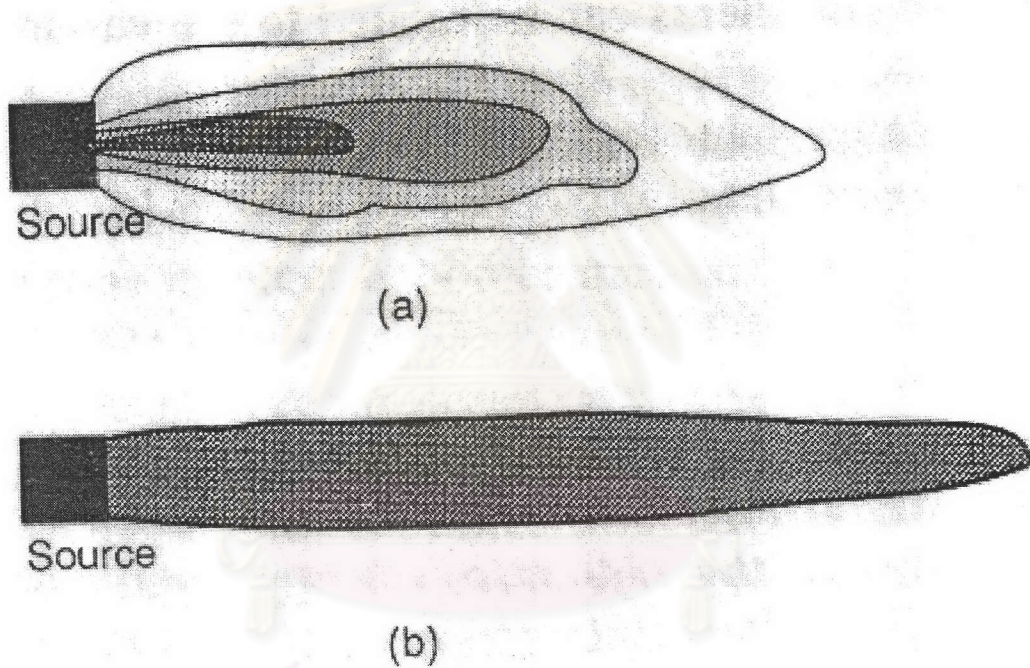


รูปที่ 2.2 Breakthrough Curve แสดงให้เห็นผลของ การกระจายตัว (Dispersion) และ การดูดซับ (Retardation) (Philip, Hanadi และ Charles, 1994)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.3 แสดงปัจจัยที่มีผลต่อการกระจายตัวตามยาว (Longitudinal Dispersion) ของสารปนเปื้อนในตัวกลางพรุน (Philip, Hanadi และ Charles, 1994)



รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบของการเคลื่อนที่แบบการพาสกับการกระจายตัว (a) เปรียบเทียบกับการเคลื่อนที่แบบการพาสอย่างเดียว (b) (Philip, Hanadi และ Charles, 1994)

หรือโมเลกุลที่อยู่ติดกัน การดูดซับจะเกิดขึ้นแบบหลายชั้น (multilayers) โดยแต่ละชั้นของโมเลกุลจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลก่อนหน้า โดยจำนวนชั้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับ หรือจำนวนชั้นของโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารถูกดูดซับเพิ่มขึ้น

การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างสารดูดซับและสารถูกดูดซับ เกิดเป็นสารประกอบทางเคมีขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนรูปของพันธะเคมีระหว่างสารถูกดูดซับกับผิวหน้าของของแข็ง เนื่องจากการดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับพันธะเคมี จึงมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและมีความสัมพันธ์กับพลังงานการกระตุ้น (activation energy) ดังนั้นจึงทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับติดอยู่ที่ใดที่หนึ่งเฉพาะที่ และไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้บนพื้นผิวดังกล่าว จึงอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับทางเคมีเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ย้อนกลับและเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer)

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) สามารถแยกแยะออกจากการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ได้เมื่อเป็นไปตามข้อใดข้อหนึ่งหรือมากกว่าตามที่กล่าวต่อไปนี้

1. การดูดซับทางกายภาพเป็นแรงที่เกี่ยวกับสารชนิดเดียวที่สามารถเกิดย้อนกลับได้ กล่าวคือสามารถเกิดการคายสารออก (desorption) ได้ที่อุณหภูมิเดียวกัน แม้กระบวนการที่เกิดขึ้นจะซับซ้อนไปอย่างไรก็ตาม ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของการแพร่ โดยไม่มีความเกี่ยวข้องกับการแบ่งหรือการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ซึ่งการดูดซับทางเคมีจะเกี่ยวข้องกับพันธะเคมีและไม่สามารถเกิดการย้อนกลับได้ (irreversible)

2. การดูดซับทางกายภาพไม่เจาะจงบริเวณที่จะเกิดการดูดซับ โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีอิสระที่จะเคลื่อนย้ายตัวเองได้ตลอดทั้งพื้นผิว สามารถวัดพื้นที่ของของแข็งของสารดูดซับได้ ในทางตรงกันข้าม การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับเฉพาะที่ โมเลกุลที่ถูกดูดซับทางเคมีจะติดอยู่กับบริเวณที่เจาะจงให้เกิดการดูดซับเท่านั้น

3. ความร้อนที่เกิดขึ้นของการดูดซับทางกายภาพจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางเคมี ซึ่งขีดจำกัดบนสุดของการดูดซับทางกายภาพอาจสูงกว่า 20 kcal/mol ของสารดูดซับที่มีรูพรุนเล็กมาก ๆ ส่วนความร้อนจากการดูดซับทางเคมีอยู่ในช่วงค่าที่สูงกว่า 100 kcal/mol และต่ำกว่า 20 kcal/mol

2.3.3 อัตราเร็วของการดูดซับ (Adsorption Kinetic)

อัตราเร็วของการดูดซับเกี่ยวข้องกับอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecular Transfer) ซึ่งมีความสำคัญต่อการดูดซับ การดูดซับสารละลายโดยสารดูดซับที่มีรูพรุน สามารถอธิบายได้ดังนี้

1. การดูดซับขั้นแรก (Bulk Transport) เป็นการขนส่งสารถูกดูดซับทั้งก้อน โดยวิธีการแพร่ของโมเลกุลจากสารละลายไปยังพื้นผิวภายนอกของชั้นของเหลวบางๆ ที่หุ้มอยู่ที่ผิวของสารดูดซับ เรียกว่า การแพร่ภายนอก (External diffusion)

2. การดูดซับขั้นที่สอง เป็นการแพร่ภายใน (Internal diffusion) เกี่ยวข้องกับการขนส่งชั้นฟิล์มของสารถูกดูดซับจากผิวหน้าของอนุภาคเข้าสู่พื้นผิวภายใน (Film Transport) โดยวิธีการแพร่เข้าไปในรูพรุนที่เต็มไปด้วยของเหลวเข้าถึงช่องว่างของสารดูดซับ และเคลื่อนที่ไปตลอดพื้นผิวรูพรุนของแข็งนั้น (Surface diffusion)

3. การดูดซับขั้นที่สาม เป็นการดูดซับของสารถูกละลายที่อยู่ภายในพื้นผิวของรูพรุน ซึ่งมีการแพร่เข้าสู่รูพรุนของสารดูดซับ (Pore diffusion) กล่าวได้ว่าเป็นการขนส่งกันภายในอนุภาค (Intraparticle Transport) การดูดซับในขั้นนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากจึงไม่มีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่โดยรวม

อัตราการดูดซับทั้งหมดควบคุมโดยขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุดซึ่งอาจเป็นได้ทั้ง การแพร่ภายใน (Internal diffusion) และ การแพร่ภายนอก (External or Film diffusion) อย่างไรก็ตามการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาในบางระบบอาจเกิดขึ้นระหว่าง การขนส่งกันภายในอนุภาค (Intraparticle Transport) และ การแพร่ภายนอก (External or Film diffusion)

2.3.4 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ

1. ธรรมชาติของสารดูดซับ (Nature of the Adsorbent)

1.1 พื้นผิวและโครงสร้างของรูพรุน

เนื่องจากกระบวนการดูดซับเป็นผลของความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นผิว ดังนั้นพื้นผิวจึงมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับ โดยการดูดซับสารละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวในการดูดซับเพิ่มขึ้น

1.2 ขนาดของอนุภาค

พื้นที่ผิวของสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลง จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นหากเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคลดลง อย่างไรก็ตามสำหรับสารดูดซับที่มีรูพรุนสูง พื้นที่ผิวส่วนใหญ่ที่อยู่ในโครงสร้างของรูพรุนดังกล่าว ความสามารถในการดูดซับจะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค

1.3 สภาพทางเคมีของพื้นผิว

หมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ที่ผิวของสารดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยการเปลี่ยนแปลงของขั้วประจุบนผิวหน้าระหว่างการดูดซับทางเคมีจะส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายหลายชนิด

2. ธรรมชาติของสารถูกดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นหากคุณสมบัติของสารถูกดูดซับได้แก่ ความยาวของสายโซ่เพิ่มมากขึ้นซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีการไม่ชอบน้ำมากขึ้นและละลายน้ำได้ลดลง นอกจากนี้มวลโมเลกุลที่มีค่าสูงจะทำให้ขนาดของสารถูกดูดซับใหญ่ขึ้นซึ่งจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ

3. พีเอช

พีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวของไอออนและการละลายน้ำของสารต่าง ๆ โดยความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชของสารละลายลดลง

4. ผลของไอออนตัวอื่น ๆ ในน้ำ

องค์ประกอบอนินทรีย์ในน้ำ เช่น Ca^{2+} , Mg^{2+} สามารถส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ในน้ำได้ เช่น การมีแคลเซียมคลอไรด์ในน้ำ จะเพิ่มเนื้อที่ในการดูดซับของกรดฟัลวิค เป็นต้น

5. ผลของอุณหภูมิ

เนื่องจากกระบวนการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะลดลง ในทางตรงข้ามหากอุณหภูมิลดลง ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น แต่อุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้อัตราการดูดซับ (Adsorption Rate) สูงขึ้น

2.3.5 สมดุลย์ของการดูดซับ (Adsorption Equilibria)

การดูดซับของสารละลายเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของตัวถูกละลายที่อยู่บนผิวหน้าของสารดูดซับ เมื่อกระบวนการดูดซับเกิดขึ้น ตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับจะมีแนวโน้มที่จะหลุดออกมาสู่สารละลายอีกครั้งหนึ่ง ตัวถูกละลายจะเกิดการถูกดูดซับและหลุดออกมาในจำนวนเท่า ๆ กันที่เวลาเดียวกัน จนกว่าจะเกิดสภาวะสมดุลซึ่งเป็นสภาวะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายในสารละลายอีกต่อไป

การแสดงปริมาณสารถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับในแง่ของความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption Isotherm) สมการที่ใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับที่ใช้กันมากได้แก่

1. ไอโซเทอมการดูดซับของแลงมัวร์ (Langmuir Adsorption Isotherm)

สมการของ Langmuir เป็นสมการที่อธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียว ที่มีสมมติฐานดังนี้

1. โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่จำกัดของสารดูดซับ
2. แต่ละพื้นที่ที่ถูกดูดซับจะเกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว (monolayer)
3. พื้นที่ในแต่ละแห่งจะถูกจำกัดปริมาณของสารที่ถูกดูดซับด้วยสภาพทางเรขาคณิตของพื้นผิว

นั้น ๆ

4. พลังงานในการดูดซับจะมีค่าเท่ากันในทุกบริเวณพื้นผิวของสารดูดซับนอกจากนี้ โมเลกุลของสารดูดซับจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระตลอดพื้นผิวสารดูดซับหรือข้ามไปยัง โมเลกุลอื่นได้ สมการการดูดซับของ Langmuir แสดง ได้ดังนี้

$$S = abC_e / (1 + bC_e) \quad \dots\dots(2.18)$$

โดยที่ $S = x/m$ หรือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ(x) ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (m)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลย์

a = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับที่ต้องการสำหรับความสามารถในการเกิด monolayer

b = ค่าคงที่ของระบบ

2. ไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช (Freundlich Adsorption Isotherm)

สมการของ Freundlich เป็นสมการการดูดซับทางคณิตศาสตร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางที่สุด ที่มีความสัมพันธ์แสดงดังนี้

$$S = x/m = KC_e^{1/n} \quad \dots\dots(2.19)$$

โดยที่ x = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ

m = น้ำหนักของสารดูดซับ

C_e = ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลย์ของตัวถูกละลาย

K, 1/n = ค่าคงที่ของระบบ

3. ไอโซเทอมการดูดซับของบีอีที (BET Adsorption Isotherm)

เป็นสมการที่ได้รับการพัฒนาโดย Brunauer, Emmett และ Teller (BET) ในการอธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียวเช่นเดียวกับสมการของ Langmuir

$$S = aBC / (C_s - C_e) \{1 + (B-1)C_e / C_s\} \quad \dots\dots(2.20)$$

โดยที่ $S = x/m$ หรือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ(x) ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (m)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลย์

C_s = ความสามารถในการละลายน้ำของสารดูดซับที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ

a = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับที่ต้องการสำหรับความสามารถในการเกิด monolayer

B, C = ค่าคงที่ของระบบ

4. ไอโซเทอมการดูดซับแบบเชิงเส้น (Linear Adsorption Isotherm)

มีสมการดังนี้

$$S = x/m = KC_e \quad \dots\dots(2.21)$$

โดยที่ $S = x/m$ หรือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ(x) ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (m)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล

K = ค่าคงที่ของระบบ

2.4 แบบจำลองการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนแบบ 1 มิติ (One-Dimensional Models)

แบบจำลองนี้อยู่บนสมมติฐานดังต่อไปนี้

- (1) สารละลายโลหะหนักมีความหนาแน่น และความหนืดคงที่
- (2) ของไหลไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติ เมื่อมีการอัดตัว
- (3) ตัวกลางมีคุณสมบัติเหมือนกัน (Isotropic) และมีเนื้อเดียวกัน (Homogeneous)
- (4) จะใช้แบบจำลองนี้ในการพิจารณาในสภาพการไหลผ่านตัวกลางที่อัดตัวเท่านั้น ซึ่งสามารถแสดงแบบจำลองนี้ได้ตามสมการคณิตศาสตร์นี้

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \quad \dots\dots(2.22)$$

โดยที่ C คือ ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนในน้ำ (ML)

S คือ ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับ (MM)

D คือ Dispersion Coefficient ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)

v คือ ความเร็วเฉลี่ยในการไหล (cmh^{-1})

t คือ เวลา

x คือ ระยะทางจากจุดปล่อยสารปนเปื้อน (cm)

ρ_b คือ Bulk dry mass density ของตัวอย่างดิน

n คือ ค่าความพรุนของตัวกลาง (porosity)

และนอกจากนี้แล้วแบบจำลองนี้ยังเป็นแบบจำลองการเคลื่อนที่ในสภาวะสมดุล (Equilibrium Transport Model) ซึ่งสามารถใช้ในการอธิบายการเคลื่อนที่ในสภาวะที่การดูดซับถึงจุดสมดุล (Equilibrium Adsorption) และจากสมมติฐานของการไหลในสภาวะคงที่ (Steady-state flow) และในสภาวะสมดุลของการดูดซับ (Local Equilibrium Assumption) ตาม Langmuir adsorption isotherm สมการเคลื่อนที่ของการพา และกระจายตัวสามารถที่จะประยุกต์ได้ดังต่อไปนี้

Langmuir adsorption isotherm;

$$S = \frac{abC}{1 + bC} \quad \dots\dots(2.23)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad \dots\dots(2.24)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C} = \frac{ab}{(1 + bC)^2} \quad \dots\dots(2.25)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \frac{ab}{(1 + bC)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \quad \dots\dots(2.26)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{ab}{(1 + bC)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \quad \dots\dots(2.27)$$

ประยุกต์ใหม่ได้เป็น

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots\dots(2.28)$$

โดยที่

$$R = \left(1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{ab}{(1 + bC)^2}\right) \quad \dots\dots(2.29)$$

การจำลองการเคลื่อนที่ของสารละลาย และการประมาณค่าพารามิเตอร์ต่างๆ จะใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ "HYDRUS" ในการจำลองพฤติกรรมเคลื่อนที่ของโลหะหนัก ในสภาวะสมดุล ซึ่งโปรแกรมคอมพิวเตอร์ "HYDRUS" เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์การเคลื่อนที่ของน้ำ และสารละลายในดักกลางพรุนที่ไม่อิ่มตัว, อิ่มตัวบางส่วน หรืออิ่มตัวโดยสมบูรณ์ ซึ่งพัฒนาโดย U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Robert W. และคณะ (1994) ได้ศึกษาถึงการเคลื่อนที่และการเปลี่ยนแปลงของเฮกซะวาเลนท์โครเมียม ผ่านชั้นดินที่อยู่ใต้โรงสูบโครเมียมลงสู่ลำน้ำใต้ดิน โดยใช้ตัวอย่างจำนวนมากกว่า 200 ตัวอย่างจากสถานที่ต่างๆมากกว่า 40 แห่ง เพื่อประเมินลักษณะทางเคมี และการกระจายตัวของโครเมียมในดิน และความสามารถในการถูกระงับของโครเมียม ความสามารถในการดูดซับ และรีดักชัน ของชั้นดินอ้อมตัวมีค่าต่ำ และแปรปรวนไม่คงที่ ในขณะที่ความสามารถในการรีดิวซ์ของดิน ไม่อ้อมตัวมีค่ามากกว่า และสัมพันธ์กับความลึก (อัตราการรีดักชันลดลง ขณะที่ความลึกเพิ่มขึ้น) และพบว่าความสามารถในการดูดซับผิวเกี่ยวข้องกับปริมาณดินเหนียวในชั้นดิน ,ค่าพีเอช และปริมาณเหล็กออกไซด์บนเม็ดดิน

Ward N. E. และคณะ (1990) ศึกษาการดูดซับผิวของเฮกซะวาเลนท์โครเมียมบน kaolinite และ illite ในช่วงค่า pH 4.0-8.5 โดยใช้การทดลองแบบแบตช์ในการวิเคราะห์จลนศาสตร์ของการดูดซับผิวของโครเมียม และขอบเขตของการดูดซับผิว จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์ภายใน 10 ชั่วโมง การกำจัดโครเมียมจะมีประสิทธิภาพ 100% ในช่วงค่าพีเอชต่ำๆ และมีอัตราการแตกตัวของอลูมิเนียมจากดินเหนียวต่ำ จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า การดูดซับผิวถูกจำกัดโดย อลูมิเนียมบนผิวของ kaolinite และ อลูมิเนียมและ ซิลิกาบนผิวของ illite

Lee และคณะ (1999) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง การดูดซับผิวของโครเมียม กับคุณสมบัติของดินในประเทศไต้หวัน โดยใช้แบบจำลอง "Partition Coefficient" พบว่าความสามารถในการดูดซับผิวโครเมียมตามความสัมพันธ์ของ แลงมัวร์(Langmuir) จะมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของค่า pH ในช่วง 2.5 ถึง 9.5 และที่ค่า pH และความเข้มข้นของโลหะหนักคงที่ ดินที่มีสารอินทรีย์มากขึ้นสามารถที่จะดูดซับโครเมียมได้มากขึ้น

Lawniczak L. S. และคณะ (2001) ศึกษาพฤติกรรมของเฮกซะวาเลนท์โครเมียมในน้ำใต้ดินที่มีมลพิษ พบว่าโครเมียมมักจะสะสมอยู่ในดินเหนียว โดยจะติดอยู่กับอนุภาคของแร่ motmorillonite นอกจากนี้การเคลื่อนที่ของเฮกซะวาเลนท์โครเมียมในแนวตั้งลงสู่ลำน้ำใต้ดิน จะถูกหยุดด้วยชั้นดินเหนียวที่หนามาก

Akran และ David (1998) ศึกษาเกี่ยวกับแบบจำลองการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดินด้วย Upwind Taylor-Galerkin Finite Element Method (UTGFEM) โดยใช้ค่า สัมประสิทธิ์การกระจายตัว (Dispersion Coefficient) คงที่เท่ากับ 0, 0.1 และ 0.5 m^2/d และอัตราการสลายตัวคงที่ระหว่าง 0.007 ถึง 0.028 d^{-1} จากการทดลองพบว่าแบบจำลองนี้สามารถทำนายได้อย่างแม่นยำ และถูกต้องที่ค่า Dispersion Coefficient มีค่ามากกว่า หรือเท่ากับ 0.215 m^2/d