

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครเมียม

2.1.1 ลักษณะทั่วไป

โครเมียมเป็นธาตุในหมู่ VI B เป็นโลหะสีขาวยเงิน บางครั้งอยู่ในรูปผลึก มีน้ำหนักอะตอม 52.01 เวเลนซ์ 0, 2, 3, และ 6 มีจุดหลอมเหลว 1890 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นมันวาวและแข็งมาก สามารถต้านทานทนการผุกร่อนได้ดี คงความเป็นมันเงาได้นานในอากาศจึงใช้ทำโลหะบริสุทธิ์และโลหะผสมเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เช่น สารประกอบของออกซิเจนและคลอรีนได้สารประกอบของโครเมียมที่มี Oxidation State +3 ในธรรมชาติแร่สำคัญของโครเมียมคือ โครไมต์ (FeCr_2O_4 หรือ $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) ซึ่งเป็นออกไซด์ผสม ถ้ารีดิวซ์แร่นี้ด้วยคาร์บอนจะได้โลหะเจือสีเหล็ก-โครเมียม ซึ่งเป็นประโยชน์ในการผลิตเหล็กกล้าไร้สนิม

โครเมียมใช้มากในอุตสาหกรรม ชุบโลหะด้วยไฟฟ้า เช่น ชุบชิ้นส่วนรถยนต์ อุปกรณ์ไฟฟ้านำมาเป็นส่วนผสมระหว่างโครเมียม เหล็ก และ นิกเกิล เป็นโลหะผสมปราศจากสนิม และผสมกับโลหะอื่น ๆ แต่ละตัว เช่น นิกเกิล โคบอลต์ ไทเทเนียม เป็นโลหะผสมธรรมดา

สารประกอบโครเมียมชนิดอนินทรีย์ที่ใช้ในทางพาณิชย์มีสองวาเลนซ์ ชนิดที่มีวาเลนซ์ 3 (โครมิกออกไซด์ และ โครมิกซัลเฟต) ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง และชนิดที่มีวาเลนซ์ 6 ใช้ในการผลิตเม็ดสี ช่วยรักษาเนื้อไม้ ชุบเครื่องประดับ ป้องกันการกัดกร่อน ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตแก้ว ทำให้แก้วมีสีและเป็นเงางาม และในอุตสาหกรรมพิมพ์ย้อมผ้า ขนสัตว์และไหม (เพ็ญประภา, 2541)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของโครเมียม (อัณฑลี, 2535 อ้างถึง Rollinson, 1973)

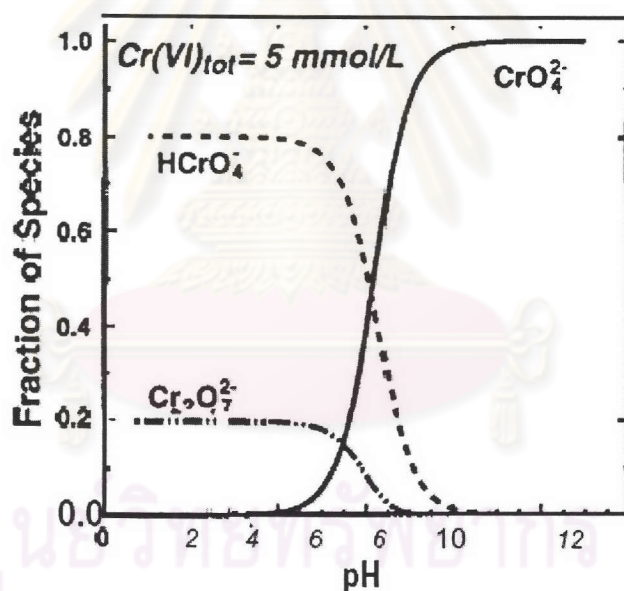
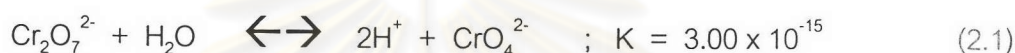
| | |
|--|-------------|
| เลขอะตอม | 24 |
| น้ำหนักอะตอม | 51.01 |
| การจัดระดับอิเล็กตรอนรอบนอก | $3d^5 4s^1$ |
| จุดหลอมเหลว(องศาเซลเซียส) | 1890 |
| จุดเดือด(องศาเซลเซียส) | 2480 |
| ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) | 7.2 |
| Electronegativity | 1.56 |
| Oxidation State | 2, 3, 6 |
| ค่าความต่างศักย์ (V) ของครึ่งปฏิกิริยา | -0.91 |
| $Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$ | |

ตารางที่ 2.2 การใช้สารประกอบโครเมียมในอุตสาหกรรม (พุทธิสาร, 2538 อ้างถึง Ullmann, 1986)

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

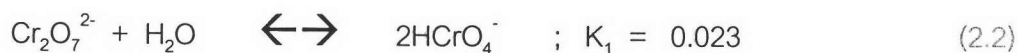
2.1.2 เฮกซะวาเลนต์โครเมียม (Hexavalent Chromium)

ส่วนใหญ่เกือบทั้งหมด เฮกซะวาเลนต์โครเมียมเกิดเป็นสารประกอบร่วมกับออกซิเจน (Oxospecies) คือ โครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) และ ไดโครเมตไอออน ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Reger et.al., 1997) โดยเฮกซะวาเลนต์โครเมียมมีแนวโน้มที่จะปรากฏเป็นไดโครเมตไอออนในสารละลายที่ค่าพีเอชเป็นกรด และความเข้มข้นของโครเมียมมากกว่า 10 มิลลิโมล/ลิตร (Khaothiar, 1997) และปรากฏเป็นโครเมตไอออนในสารละลายที่ค่าพีเอชในสารละลายที่มีค่าพีเอชเป็นกลางหรือต่าง สมการเคมีแสดงความสัมพันธ์ระหว่างไดโครเมตและโครเมตไอออน เป็นดังสมการ 2.1 และแสดงได้ดังรูปที่ 2.1

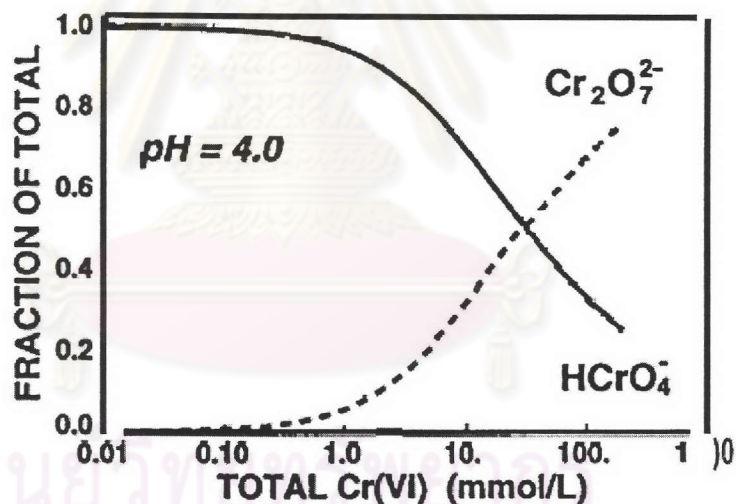
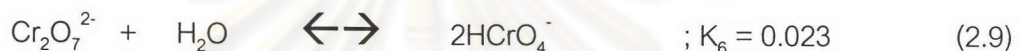
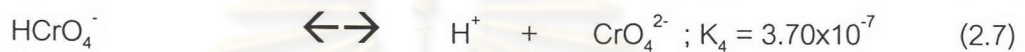
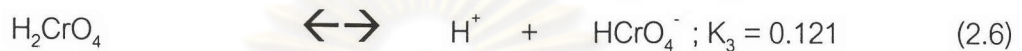
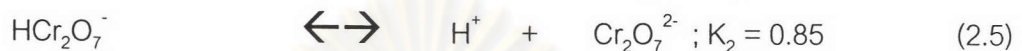


รูปที่ 2.1 การกระจายตัวของ Cr (VI) เป็นฟังก์ชันกับพีเอช (Carl และ Robert, 1994)

สมการเคมีแสดงความสัมพันธ์ระหว่างไดโครเมตไอออน ไบโครเมตไอออน และโครเมตไอออนเป็นดังสมการที่ 2.2 ถึง 2.3 (Quagliano, 1963)



ภายใต้สภาวะที่ค่าพีเอชน้อยกว่า 6 สารประกอบของเฮกซะวาเลนทโครเมียม จะอยู่ในรูปไบโครเมตไอออน แต่เมื่อค่าพีเอชมากกว่า 6 สารประกอบเฮกซะวาเลนทโครเมียมจะอยู่ในรูปโครเมตไอออน (Khaodhjar, 1997) สมการเคมีแสดงการแตกตัวให้เฮกซะวาเลนทโครเมียมไอออนต่าง ๆ เมื่อสารประกอบของเฮกซะวาเลนทโครเมียมละลายน้ำแสดงดังในสมการ 2.3 ถึง 2.9 (จินตนา, 2544) และแสดงในรูปที่ 3.2 โดยเฉพาะที่พีเอช = 4.0



รูปที่ 2.2 สัดส่วนของไบโครเมต (HCrO_4^-) และ ไดโครเมต ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ที่พีเอช 4 เป็นฟังก์ชัน ของความเข้มข้น Cr(VI) ทั้งหมด (Carl และ Robert, 1994)

2.1.3 ความเป็นพิษต่อมนุษย์

โครเมียมจะไม่ก่อให้เกิดพิษเฉียบพลันต่อมนุษย์ เนื่องจากโครเมียมในธรรมชาติจะมีความคงตัวสูง อย่างไรก็ตาม โครเมียม (VI) มีความเป็นพิษสูงกว่า โครเมียม (III) เนื่องจากเป็นสารที่ก่อให้เกิดการระคายเคืองและมีฤทธิ์กัดกร่อนสามารถถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้โดยทางเดิน-อาหาร ผิวหนังและทางเดินหายใจ แต่ผลกระทบต่อผู้ประกอบอาชีพส่วนใหญ่เป็นที่ระบอบทางเดินหายใจ

และผิวหนัง ในสภาพธรรมชาติ โครเมียม (VI) จะถูกรีดิวส์ไปเป็นโครเมียม (III) ซึ่งจะช่วยลดความเป็นพิษของโครเมียมที่ระบายทิ้งออกมา จากการศึกษาของ Lofroth และ Ame อ้างถึงใน พิญญา ประภา, (2541) ว่า โครเมียม (VI) มีคุณสมบัติให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม (Mutagenic) ส่วนโครเมียม (III) ถึงแม้ว่าจะไม่มีผลรุนแรงแต่ก็มีความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม (Mutagenic) จากการศึกษาทางระบาดวิทยาโดย Sittig (1980) แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ในเชิงบวกระหว่างอาชีพที่มีโอกาสสัมผัสกับโครเมียมและโอกาสการเกิดโรคมะเร็ง คนงานในโรงงานโครเมียมมีความเสี่ยงสูงต่อการเกิดมะเร็งปอด เกลือของโครเมียม (VI) ที่ละลายน้ำ แม้เพียงเล็กน้อย เช่น แคลเซียมโครเมต ($\text{Ca}(\text{CrO}_3)$) ก็อาจเกิดโรคมะเร็งได้ สารประกอบเหล่านี้มีแนวโน้มสูงที่จะก่อให้เกิดการถ่ายทอดทางพันธุกรรมที่ผิดปกติในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม มีรายงานว่าชาวอเมริกัน และชาวเยอรมันที่ทำงานในโรงงานผลิตเกลือโครเมตมานาน และตายด้วยสาเหตุต่าง ๆ กันพบว่าประมาณ 20 % ของคนงานที่ตายทั้งหมดจะมีมะเร็งปอด และประมาณ 30 % ตายเนื่องจากมะเร็งที่อวัยวะส่วนอื่น เมื่อเทียบการเกิดมะเร็งของบุคคลทั่วไปที่ไม่ได้เกี่ยวข้องกับสารประกอบโครเมียมแล้วก็พบว่าอุบัติการณ์เกิดมะเร็งในคนงานกลุ่มดังกล่าวสูงกว่าคนทั่วไปถึง 16-25 เท่า มะเร็งของปอดที่เกิดจากพิษโครเมียม มักจะพบในคนงานที่มีอายุอยู่ระหว่าง 45-70 ปี (Lofroth และ Ames, 1978)

สำหรับค่ามาตรฐานความเข้มข้นของเฮกซะวาเลนทีโครเมียมที่ยอมให้มีได้ในน้ำใต้ดิน คือไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร (กรมควบคุมมลพิษ, 2543)

2.2 กระบวนการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน (Contaminant Transport Mechanisms in the Groundwater)

กระบวนการหลักๆ ของการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดินประกอบด้วย การพา การแพร่และการกระจายตัว การดูดซับ การย่อยสลายได้ทางชีววิทยา

การพา (Advection) คือการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนไปตามการไหลของน้ำใต้ดินด้วยความเร็วการไหลของน้ำใต้ดิน การแพร่ (Diffusion) คือการกระบวนการถ่ายเทมวลในระดับโมเลกุล ซึ่งสารละลายจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ การกระจายตัว (Dispersion) คือการกระบวนการของการผสมที่เกิดจากความแปรปรวนของการไหลในตัวกลางรูพรุน การดูดซับ (Adsorption) คือการกระบวนการการแยกสารปนเปื้อนจากสถานะของเหลวในรูปสารละลายไปติดอยู่บนไปสถานะของแข็งติด บนผิวของก้อนดิน การย่อยสลายทางชีววิทยา (Biodegradation) เป็นกระบวนการการเปลี่ยนรูปจากสารปนเปื้อนไปเป็นในรูปของเซลล์จุลินทรีย์ได้ผิวดิน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ น้ำ

กระบวนการทั้ง 5 ที่กล่าวมาข้างต้น มีการวิเคราะห์รายละเอียดต่าง ๆ ทั้งในห้องปฏิบัติการ และภาคสนาม โดยการใช้การจำลองลักษณะทางกายภาพในรูปของคอลัมน์ดินขึ้น โดยบรรจุดิน ตัวอย่างและสารอินทรีย์ที่มีในสภาพสนามจริง ๆ โดยค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (Dispersion Coefficient) อัตราการดูดซับ และการย่อยสลายทางชีววิทยา สามารถประเมินได้จากคอลัมน์ดินนี้ แสดงได้ในรูปที่ 2.3 ซึ่งทำการเก็บข้อมูลเพื่อวิเคราะห์ Breakthrough Curve ของคอลัมน์ดินโดยการใช้สารตามรอย (Tracer) ที่ทำยาด้านหนึ่งและทำการเก็บข้อมูลที่ทางน้ำออก ในรูปของฟังก์ชันของเวลา

2.2.1 การพา (Advection Process)

การพา คือ การเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนตามการไหลของน้ำใต้ดิน ด้วยความเร็วในการไหลของน้ำใต้ดินซึ่งจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการซึมผ่านของดิน ค่าความชันของการไหล ($\frac{dh}{dl}$) และค่าความพรุนประสิทธิผล (n) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎของ Darcy ดังสมการ 2.10 และสมการ 2.11

$$\text{Darcy Velocity} = q = -K \frac{\partial h}{\partial l} \quad (2.10)$$

$$\text{Seepage Velocity} = v_x = \frac{q}{n} = -\frac{K}{n} \frac{\partial h}{\partial l} \quad (2.11)$$

โดยที่ n คือ ค่าความพรุนประสิทธิผล (Effective porosity)

$\left(\frac{\partial h}{\partial l}\right)$ คือ ความชันของการไหล

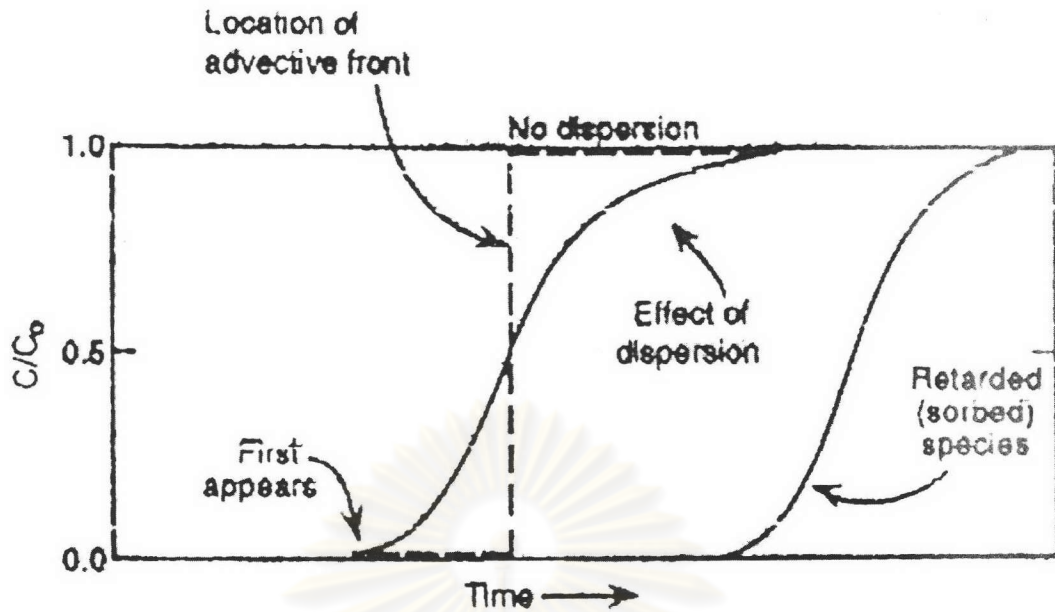
K คือ ค่าคงที่ของการซึมผ่านของดิน

ค่า Advection Mass Flux (F_x) ของการพาเท่ากับผลคูณของความเร็วในการไหล กับค่าความเข้มข้นของสารละลาย ดังสมการ 2.12

$$\text{Advection Mass Flux} = F_x = v_x nC \quad (2.12)$$

โดยที่ C คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลาย

สำหรับบางกรณี แบบจำลองของการพามีประโยชน์ต่อการประเมินการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน



รูปที่ 2.3 Breakthrough Curve แสดงให้เห็นผลของการกระจายตัว (Dispersion) และผลของการดูดซับ (Philip และคณะ, 1994)

2.2.2 การแพร่และการกระจายตัว (Diffusion and Dispersion Processes)

การแพร่เป็นกระบวนการระดับโมเลกุล ซึ่งเป็นผลของจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสารละลาย (Concentration gradient) และการเคลื่อนที่แบบสุ่ม (Random motion) การแพร่เกิดจากการที่สารละลายในน้ำเดินทางจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูง ไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ

การเคลื่อนที่ด้วยการแพร่สามารถเกิดขึ้นได้แม้ในที่ที่ไม่มีความเร็วในการไหลของน้ำใต้ดินก็ได้ การเคลื่อนที่ของมวล (Mass Transport) ของการแพร่ได้ผิวดินในรูป 1 มิติ (One Dimension) สามารถอธิบายด้วยกฎการแพร่ข้อแรกของ Fick (Fick's First Law of Diffusion)

$$f_x = -D_d \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.13)$$

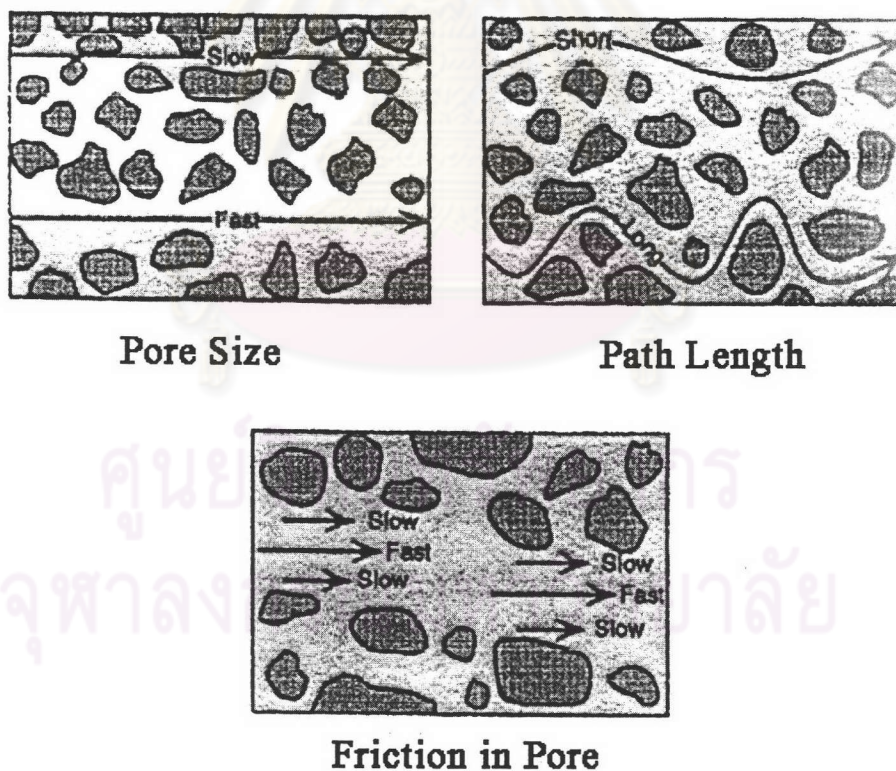
โดยที่ f_x = Dispersion Mass flux (M/L^2T)
 D_d = Diffusion Coefficient (L^2/T)
 $\frac{\partial C}{\partial x}$ = Concentration gradient (M/L^2-L)

การแพร่ก็จะมีผล แต่ในกรณีที่มีความเร็วในการไหลต่ำ เช่นในชั้นดินแน่น หรือชั้นดินเหนียว หรือ ในกรณีที่มีการเคลื่อนที่ของมวลใช้เวลายาวนาน การกระจายตัว (Dispersion) เป็นการเคลื่อนที่ลักษณะเดียวกันกับการแพร่ การกระจายตัวเกิดขึ้นจากการแปรปรวนของการไหลและเส้นทางของการไหลซึ่งความแปรปรวนนี้สามารถเกิดจากแรงเสียดทานในช่องของทางกรไหล ความแตกต่างของความเร็วในการไหลระหว่างช่องทาง หรือความแตกต่างของความยาวของช่องทางในการไหล

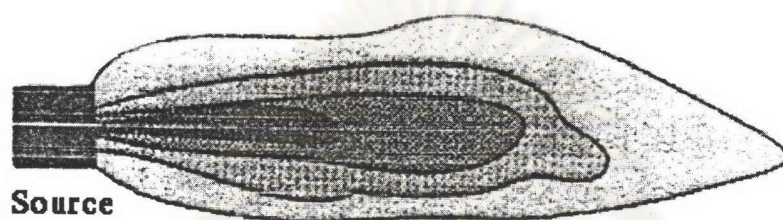
จากการศึกษาการทดลองแบบคอลัมน์ ในห้องปฏิบัติการชี้ให้เห็นว่าการกระจายตัวเป็นฟังก์ชันของความเร็วในการไหล และเรียกค่าคงที่ว่า Dispersivity (α)

รูปที่ 2.4 ปัจจัยที่ทำให้เกิดการกระจายตัวตามยาว (Longitudinal Dispersion, D_L) ของสารปนเปื้อนในตัวกลางรูพรุน

รูปที่ 2.5 รูปแบบธรรมชาติของ Plume แหล่งกำเนิดอย่างต่อเนื่องที่มีการเคลื่อนที่แบบการพาพร้อมกับ การกระจายตัว เปรียบเทียบกับการเคลื่อนที่ด้วยการพาเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 2.4 ปัจจัยที่ทำให้เกิดการกระจายตัวตามยาว (Longitudinal Dispersion, D_L) ของสารปนเปื้อนในตัวกลางรูพรุน (Philip และคณะ, 1994)



(a.)



Source

(b.)

รูปที่ 2.5 รูปแบบธรรมชาติของ Plume จากแหล่งกำเนิดอย่างต่อเนื่องที่มีการเคลื่อนที่แบบ การพาร่วมกับการกระจายตัว (a.) เปรียบเทียบกับการเคลื่อนที่ด้วยการพาเพียงอย่างเดียว (b.)

(Philip และคณะ, 1994)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.3 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับ เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมของอนุภาคที่ผิวหน้าหรือระหว่างผิวของสารสองสถานะ ไม่ว่าจะเป็นสถานะของแข็งหรือของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีพื้นผิวเป็นที่เกาะจับของสารถูกดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent)

2.3 การดูดซับ (Adsorption)

ดังที่กล่าวมาข้างต้น สารปนเปื้อนอินทรีย์ หรือ อินทรีย์ที่ละลายในน้ำใต้ดินหลาย ๆ ชนิดสามารถถูกแยกออกจากสารละลายโดยกระบวนการดูดซับ โดยสารปนเปื้อนในรูปสารละลายนี้จะถูกกักในบ้นผิวช่องว่างรูพรุนของดินในชั้นดินอุ้มน้ำ (Aquifer Matrix) ได้ในกระบวนการพา (Advection) ซึ่งจากกระบวนการนี้สารปนเปื้อนที่ละลายในน้ำใต้ดินจะถูกแยกออกจากสารละลายบางส่วนส่งผลให้การเคลื่อนที่ถูกหน่วงไว้ ทำให้การเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนทำได้ช้าลง

การดูดซับ สามารถจะเกิดย้อนกลับได้โดยที่ความเข้มข้นใดใด สารปนเปื้อนจะถูกแยกให้ติดบนผิวช่องว่างรูพรุนของดินในชั้นดินอุ้มน้ำ และ บางส่วนสามารถคายตัวละลายกลับรูปสารละลายในน้ำใต้ดินได้ โดยเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนปริมาณของความเข้มข้นสัมพัทธ์ของสารปนเปื้อน ที่ถูกดูดซับและการคายตัว (Desorption) ย่อมเปลี่ยนด้วย เช่น ในกรณีของความเข้มข้นลดลงเนื่องจากการเจือจาง หรือ การที่ Plume เปลี่ยนทิศทาง ปริมาณของการคายตัวย่อมเพิ่มขึ้น การดูดซับในช่องว่างรูพรุนของดินในชั้นดินอุ้มน้ำ ไม่ถือว่าเป็นการกำจัด หรือแยกสารปนเปื้อนออก แต่เป็นการทำให้เกิดการหน่วงการเคลื่อนที่เท่านั้น

2.3.1 กลไกการดูดซับ (Adsorption Mechanism)

กระบวนการการดูดซับสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทได้แก่ การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแรงที่มาเกี่ยวข้อง

การดูดซับทางกายภาพบนของแข็งเชื่อว่าเป็นคุณสมบัติของแรงระหว่างผิวหน้าของของแข็งกับโมเลกุลของสารถูกดูดซับ ซึ่งเรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) แรงดังกล่าวเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน และนิวคลีไอของระบบ ซึ่งได้แก่แรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Force) และแรงกระจาย (Dispersion Force) แรงกระจายมีอยู่ทั่วไปในวัตถุทุกชนิดและเป็น

แรงดึงดูดระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ติดกัน การดูดซับจะเกิดขึ้นแบบหลาย-ชั้น (Multi layers) โดยแต่ละชั้นของโมเลกุลจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลที่อยู่ก่อนหน้านั้น โดยจำนวนชั้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ หรือจำนวนชั้นของโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับเพิ่มมากขึ้น

การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างสารดูดซับและสารที่ถูกดูดซับเกิดเป็นสารประกอบทางเคมีขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนรูปของพันธะเคมีระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับผิวหน้าของของแข็ง เนื่องจากการดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับพันธะเคมี มักจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและมีความสัมพันธ์กับพลังงานการกระตุ้น (Activation Energy) ดังนั้นจึงทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับติดอยู่ที่ใดที่หนึ่งเฉพาะที่ และไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาไต่บนพื้นผิวได้ จึงอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับทางเคมีเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ย้อนกลับและเป็น การดูดซับแบบชั้นเดียว

การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) สามารถแยกออกจากการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) เมื่อมีความเป็นไปได้ตามข้อใดข้อหนึ่ง ดังนี้

1. การดูดซับทางกายภาพเป็นแรงที่เกี่ยวกับสารชนิดเดียวที่สามารถเกิดย้อนกลับได้ กล่าวคือ สามารถเกิดการคายสารออก (Desorption) ได้ที่อุณหภูมิเดียวกัน แม้กระบวนการที่เกิดขึ้นจะเป็นไปอย่างช้า ๆ เนื่องจากกระบวนการแพร่โดยไม่มี ความเกี่ยวข้องกับการแบ่งถ่ายหรือการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ซึ่งการดูดซับทางเคมีจะ เกี่ยวข้องกับพันธะเคมีและไม่สามารถเกิดการย้อนกลับได้ (Irreversible)
2. การดูดซับทางกายภาพไม่เจาะจงบริเวณที่จะเกิดการดูดซับ โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีอิสระที่จะเคลื่อนย้ายได้ตลอดทั้งพื้นผิว สามารถวัดพื้นที่ของของแข็งของสารดูดซับได้ ในทางตรงกันข้าม การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับเฉพาะที่ โมเลกุลที่ถูกดูดซับทางเคมีจะติดอยู่กับบริเวณที่เจาะจงให้เกิดการดูดซับเท่านั้น
3. ความร้อนที่เกิดขึ้นของการดูดซับทางกายภาพจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางเคมีซึ่งขีดจำกัดบนสุดยอดของการดูดซับทางกายภาพอาจสูงกว่า 20 kcal/mol ของสารที่ถูกดูดซับที่มีรูพรุนเล็กมาก ๆ ส่วนความร้อนการดูดซับทางเคมีอยู่ในช่วงค่าที่สูงกว่า 100 kcal/mol และต่ำกว่า 20 kcal/mol

จะเห็นได้ว่ากระบวนการดูดซับ เป็นปรากฏการณ์ที่ซับซ้อน มีสาเหตุจากหลายกลไก กล่าวโดยรวมคือ แรงวันเดอร์วาลส์ (Van der Waals Force) แรงคูลอมบ์ (Coulombic Force) พันธะไฮโดรเจน การแลกเปลี่ยนลิแกนด์ การดูดซับทางเคมีและแรงไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic

Force) เป็นต้น สำหรับในช่องว่างรูพรุนของดินในชั้นดินอุ้มน้ำ ส่วนประกอบสำคัญที่มีผลต่อการดูดซับ คือ สารอินทรีย์และคุณสมบัติของวัสดุดินเหนียวในดิน (Clay Material)

2.3.2 การเคลื่อนที่ของการดูดซับ (Adsorption Kinetics)

การเคลื่อนที่ของการดูดซับเกี่ยวข้องกับอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecular Transfer) ซึ่งมีความสำคัญของการดูดซับ การดูดซับสารละลายโดยการดูดซับที่มีรูพรุน สามารถอธิบายได้ดังนี้

1. การดูดซับขั้นแรก เป็นการขนส่งสารถูกการดูดซับทั้งก้อน (Bulk Transport) โดยวิธีการแพร่ของโมเลกุลจากสารละลายไปยังพื้นผิวภายนอกของชั้นของเหลวบาง ๆ ที่หุ้มอยู่ที่ผิวของสารดูดซับ เรียกว่า การแพร่ภายนอก (External or Film diffusion)

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

3. การดูดซับขั้นที่สาม เป็นการดูดซับของสารถูกละลายที่อยู่ในพื้นผิวของรูพรุน ซึ่งมีการแพร่ของสารดูดซับ (Pore Diffusion) กล่าวว่าได้เป็นการขนส่งกันภายในอนุภาค (Intraparticle Transport) การดูดซับในขั้นนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากจึงไม่มีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่โดยรวม

อัตราการดูดซับทั้งหมดถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด ซึ่งอาจเป็นได้ทั้ง Internal diffusion and External or film diffusion อย่างไรก็ตามการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาในบางระบบอาจเกิดระหว่าง Intraparticle Transport และ External or film diffusion

จากการที่กล่าวมาข้างต้น มีความเป็นไปได้ในการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับในช่องว่างรูพรุนของดินในชั้นดินอุ้มน้ำได้ โดยการแสดงปริมาณสารถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับในแง่ของความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) สมการที่ใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับที่ใช้กันมาก โดยจะกล่าวแยกเป็น สองชนิดของกระบวนการดูดซับ คือ

- การดูดซับแบบสมดุล (Equilibrium or Instantaneous Adsorption)
- การดูดซับแบบไม่สมดุล (Non-Equilibrium or Kinetic Adsorption)

2.3.3 การดูดซับแบบสมดุล (Equilibrium or Instantaneous adsorption)

การดูดซับของสารละลายเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของตัวถูกละลายที่อยู่บนผิวหน้าของสารดูดซับ เมื่อกระบวนการดูดซับเกิดขึ้น ตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับจะมีแนวโน้มที่จะหลุดออกมาสู่สารละลายอีกครั้งหนึ่ง ตัวถูกละลายจะเกิดการถูกดูดซับและหลุดออกมาในจำนวนเท่า ๆ กันที่เวลาเดียวกัน จนกว่าจะเกิดสภาวะสมดุล ซึ่งเป็นสภาวะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายในสารละลายอีกต่อไป

โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับในรูปของดินในชั้นดินอุ้มน้ำ มักสมมติในเงื่อนไขที่สภาวะสมดุล ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดการดูดซับจะเกิดขึ้นเร็วสัมพัทธ์เพียงพอเกี่ยวกับความเร็วในการไหลของน้ำใต้ดิน เพื่อที่สามารถออกแบบระบบบำบัดได้ในกรณีเช่นนี้ โดยการแสดงปริมาณสารที่ถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับในแง่ของความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) ซึ่งจะกล่าวถึงแต่ละแบบจำลองโดยสังเขป ดังนี้

1. ไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง (Linear Adsorption Isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง เป็นการอธิบายสมดุลของการดูดซับที่ง่ายที่สุดโดยความปริมาณของสารละลายที่ถูกดูดซับเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่ละลาย โดยส่วนมากจะอธิบายการดูดซับของสารอินทรีย์ โดยสามารถแสดงโดยรูปที่ 2.6 และ สมการที่ 2.14 ได้ดังนี้

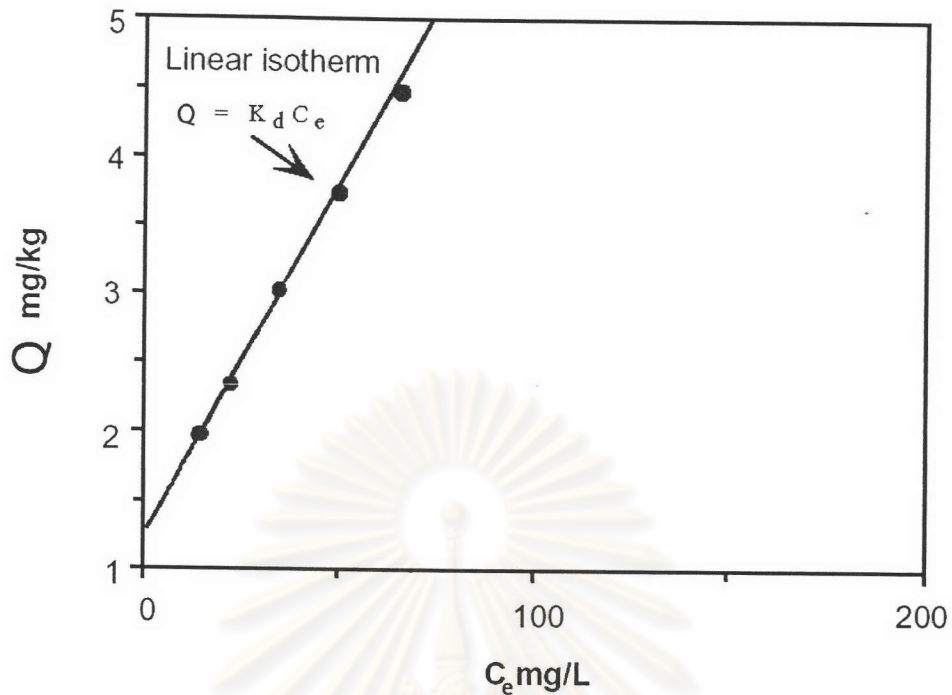
$$Q = K_d C_e \quad (2.14)$$

โดย Q คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนตัวกลาง (mg/kg)

K_d คือ ค่าคงที่ของการกระจาย

C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

และแสดงดังรูปได้ดังรูปที่ 2.6 ดังนี้



รูปที่ 2.6 Linear Adsorption Isotherm (Joan และ Bert, 1992)

2. ไอโซเทอมการดูดซับของ Langmuir (Langmuir Adsorption Isotherm)

สมการของ Langmuir เป็นสมการที่อธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียว ที่มีสมมติฐานดังนี้

1. โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่จำกัดของการดูดซับ
2. แต่ละพื้นที่ที่ถูกดูดซับจะเกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว
3. พื้นที่ในแต่ละแห่งจะถูกจำกัดปริมาณของสารที่ถูกดูดซับด้วยสภาพทางเรขาคณิต ของพื้นผิวนั้น ๆ

4. พลังงานในการดูดซับจะมีค่าเท่ากันในทุกบริเวณพื้นผิวของสารดูดซับ

นอกจากนี้โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระตลอดพื้นผิวของสารดูดซับหรือข้ามไปยังโมเลกุลอื่นได้

สมการการดูดซับของ Langmuir แสดงได้ดังสมการที่ 2.15 ดังนี้

$$Q = \frac{abC_e}{(1 + bC_e)} \quad (2.15)$$

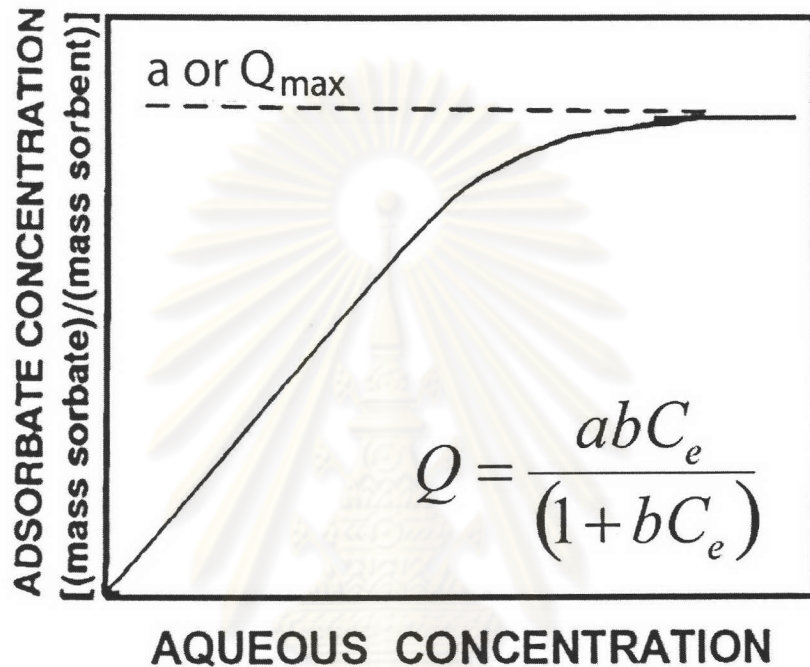
โดยที่ $Q = \frac{x}{m}$ หรือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ (X) ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (m)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล

$a = Q_{\max}$ = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับที่ต้องการ
สำหรับความสามารถในการเกิด Monolayer

b = ค่าคงที่ของการดูดซับของระบบ

โดยสามารถแสดงการเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 Langmuir Adsorption Isotherm (Carl และ William, 1992)

3. ไอโซเทอมการดูดซับของ Freundlich (Freundlich Adsorption Isotherm)

สมการของไอโซเทอมของการดูดซับของ Freundlich เป็นสมการการดูดซับทาง
คณิตศาสตร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางที่สุด ซึ่งมีความสัมพันธ์แสดงได้ดังสมการที่ 2.16 ดังนี้

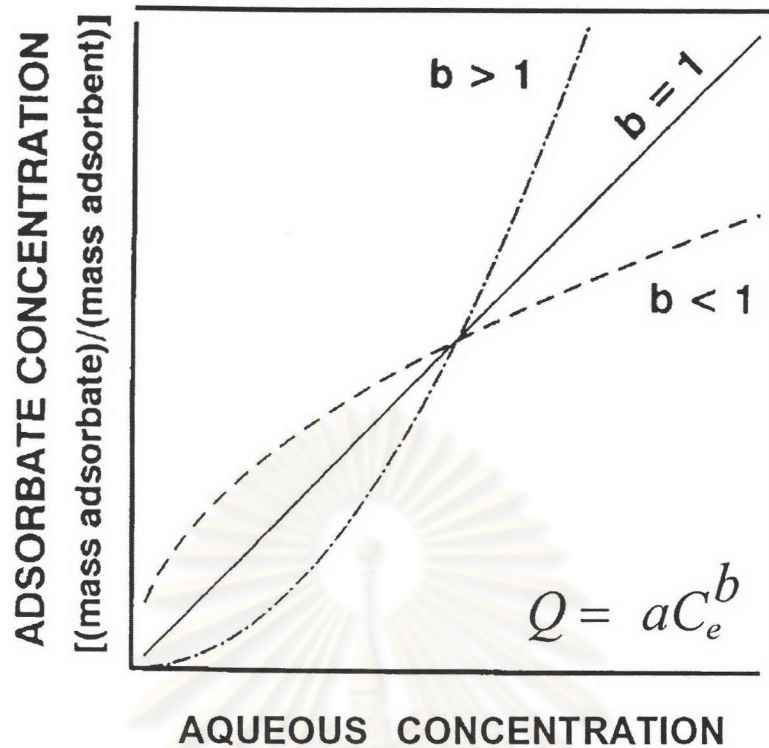
$$Q = aC_e^b \quad (2.16)$$

โดยที่ $Q = S$ = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ

C_e = ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของตัวถูกละลาย

K, b = ค่าคงที่ของการดูดซับของระบบ

โดยสามารถแสดงการเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 Freundlich Adsorption Isotherm (Carl และ William, 1992)

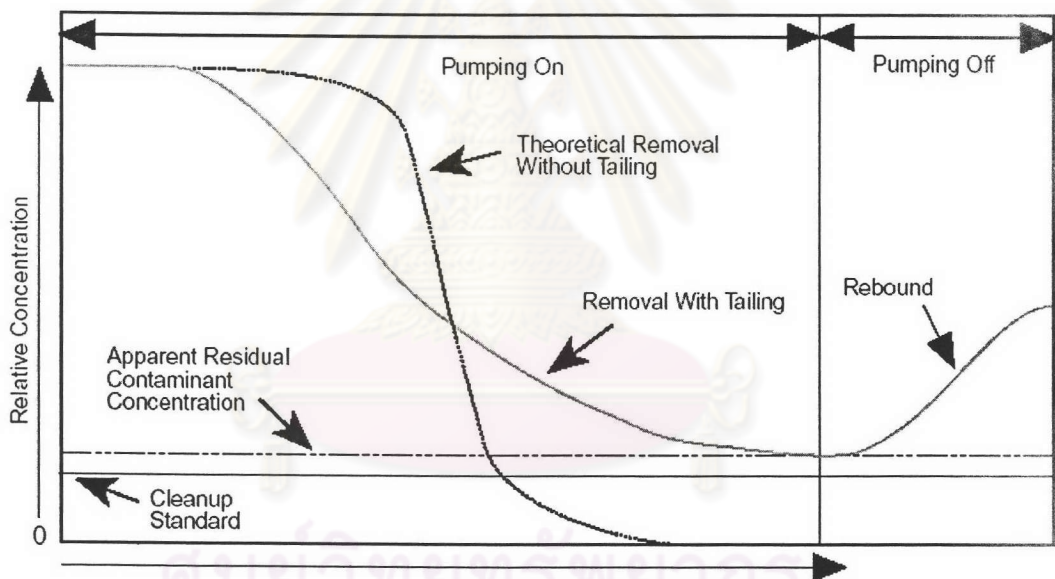
2.3.4 การดูดซับแบบไม่สมดุล (Non-Equilibrium or Slow or Kinetic Adsorption)

มีหลายสถานการณ์ที่เราไม่สามารถสมมติให้กระบวนการดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการแบบสมดุลได้ โดยเฉพาะในกรณีที่ชั้นดินอุ้มน้ำ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous Aquifer) เมื่อน้ำและสารปนเปื้อนละลายเคลื่อนที่เร็วมาก ๆ ในส่วนชั้นที่น้ำซึมผ่านได้ดีกว่า หรือช้ามาก ๆ เช่นในลักษณะของชั้นดินอุ้มน้ำที่เป็นชั้นดินเหนียว อย่างไรก็ตามการกระจายตัว (Diffusion) เป็นกระบวนการที่ทำให้สารปนเปื้อนละลายเคลื่อนที่ในชั้นดินอุ้มน้ำที่ซึมผ่านได้ยาก ดังนั้นกระบวนการที่เกิดอย่างช้า ๆ นี้เป็นลักษณะที่ไม่เป็นสมดุล กล่าวคือ การดูดซับหรือการคายตัวจะเป็นในลักษณะที่ขึ้นกับเวลา (Time-dependent) เช่น ในกรณีเมื่อ Plume สารปนเปื้อนเคลื่อนที่ผ่านชั้นดินอุ้มน้ำที่มีความสามารถซึมผ่านของน้ำที่มากกว่า สารปนเปื้อนจะถูกดูดซับมาก ทำให้สารปนเปื้อนละลายเริ่มน้อยลง โดยในสภาวะนี้การคายตัวอย่างช้า ๆ (Slow Kinetic Desorption) เริ่มเกิดขึ้นโดยจะเคลื่อนสารปนเปื้อนจากชั้นดินอุ้มน้ำที่ซึมผ่านน้ำได้น้อยไปสู่ชั้นที่ซึมผ่านน้ำได้มากกว่า นี่เป็นตัวอย่างหนึ่งในการล้มเหลวของการฟื้นฟูบำบัด ด้วยระบบ Pump and Treat ซึ่งถึงแม้ว่าจะชะล้างด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้ง การคายตัวของสารปนเปื้อนก็จะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ทำให้การคำนวณระยะเวลาในการเคลื่อนที่ผิดพลาดได้ โดย

สามารถแสดงการการดูดซับแบบไม่สมดุล (Non-Equilibrium or Slow or Kinetic Adsorption)
ได้ดังสมการที่ 2.17 ดังนี้ (Leij และคณะ, 1995)

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = k_d [(1 - F)K_d C - S_2] \quad (2.17)$$

- โดย S_2 คือ ปริมาณสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับ (mg/kg)
 K_d คือ ค่าคงที่ของการกระจาย
 F คือ ค่าเศษส่วนการดูดซับแบบสมดุลต่อการดูดซับทั้งหมด
 k_d คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบไม่สมดุล
 C คือ ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)



รูปที่ 2.9 ความเข้มข้น กับ ช่วงเวลาการสูบ หรือ ปริมาตร แสดงการเกิดการคายตัวกลับ (Cohen และคณะ, 1994)

2.3.5 ค่าคงที่ของการดูดซับ (Distribution Coefficient; K_d) และ ค่าการหน่วงการเคลื่อนที่ (Retardation Factor; R)

ค่าคงที่ของการดูดซับ (Distribution Coefficient; K_d) เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการบอกลถึงการแยกระหว่างสถานะของสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับบนช่องว่างรูพรุนของชั้นดินอุ้มน้ำ (Soil Matrix/Solid Phase) และในสถานะสารละลาย (Aqueous Phase) โดยกำหนดจากสัดส่วน

ระหว่างปริมาณสารปนเปื้อนที่ถูกดูดติดบนผิวของแข็ง S (mg/kg) กับ ความเข้มข้นสารปนเปื้อนละลายที่สมดุล C (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$$K_d = \frac{S}{C_e} \quad (2.18)$$

ในกรณีที่ไม่มีการดูดซับ $K_d = 0$ การดูดซับทำให้การเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนละลายเคลื่อนที่ได้ช้าลง และเมื่อความเร็วเฉลี่ยของสารปนเปื้อนละลายน้อยกว่าความเร็วของน้ำในช่องว่างรูพรุน (Pore Water Velocity) ของน้ำใต้ดินนั้นคือสารปนเปื้อนละลาย จะถูกหน่วงให้การเคลื่อนที่ช้าลง โดยพิจารณาจากค่าการหน่วงการเคลื่อนที่ (Retardation Factor; R) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น โดยการรวมการพา การกระจายตัว การดูดซับ (Leij และคณะ, 1995) ดังสมการที่ 2.19 ดังนี้

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \left(\frac{\rho}{n}\right) \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) \quad (2.19)$$

โดย S คือ ปริมาณสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับ (mg/kg)

C คือ ความเข้มข้นของ สารปนเปื้อนละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ρ คือ ความหนาแน่นแห้งของดิน (kg/m^3)

n คือ ความพรุนของดิน

จากสมการ Freundlich Adsorption Isotherm ทำการหาค่าอนุพันธ์แบบพาเชียล $\frac{\partial S}{\partial t}$ ได้ดังสมการที่ 2.20 ดังนี้

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_d b C^{b-1} \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) \quad (2.20)$$

โดยการแทนที่สมการและจัดรูปใหม่ได้ในเทอมของ C ได้ดังสมการที่ 2.21 ถึง 2.24 ดังนี้

$$\left\{1 + \left(\frac{\rho}{n}\right) K_d b C^{b-1}\right\} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.21)$$

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.22)$$

$$\text{ดังนั้น} \quad R = \left\{1 + \left(\frac{\rho}{n}\right) K_d b C^{b-1}\right\} \quad (2.23)$$

ในกรณีของ Linear Adsorption Isotherm: $b = 1$; $R = \left\{1 + \left(\frac{\rho}{n}\right)K_d\right\}$ (2.24)

2.3.6 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ

1. ธรรมชาติของการดูดซับ (Nature of the Adsorbent)

1.1 พื้นที่ผิวและโครงสร้างของรูพรุน เนื่องจากกระบวนการดูดซับเป็นผลของความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นผิว จึงเห็นได้ชัดว่าพื้นที่ผิวมีผลต่อความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับโดยการดูดซับสารละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวในการดูดซับเพิ่มขึ้น

1.2 ขนาดของอนุภาค พื้นที่ผิวของสารดูดซับไม่มีรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีเล็กลง จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นหารเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคลดลง อย่างไรก็ตามสำหรับสารดูดซับที่มีรูพรุนสูง พื้นที่ผิวส่วนใหญ่ที่อยู่ในโครงสร้างของรูพรุนดังกล่าวความสามารถในการดูดซับจะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค

1.3 สภาพทางเคมีของพื้นผิวหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของของสารดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยการเปลี่ยนแปลงของขั้วประจุบนผิวหน้าระหว่างการดูดซับทางเคมีจะส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายหลายชนิด

2. ธรรมชาติของสารถูกดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นหากคุณสมบัติของการถูกดูดซับได้แก่ ความยาวของสายโซ่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีการไม่ชอบน้ำมากขึ้นและมีความสามารถละลายได้ลดลง นอกจากนี้มวลโมเลกุลที่มีค่าสูงจะทำให้ขนาดของสารถูกดูดซับใหญ่ขึ้นซึ่งจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ

3. ผลของไฮโดรเจนไอออน

อาจกล่าวได้ว่าเป็นค่าพีเอช เนื่องจากพีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวของไอออนและการละลายน้ำของสารต่างๆ โดยความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชของสารละลายลดลงและจะเพิ่มมากขึ้นถึงขีดสุดเมื่อพีเอชมีค่าเท่ากับ pK_a

4. ผลของไอออนตัวอื่น ๆ ในน้ำ

องค์ประกอบของสารอนินทรีย์ในน้ำ เช่น Ca^{2+} , Mg^{2+} สามารถส่งผลกระทบต่อกระบวนการดูดซับสารอินทรีย์ในน้ำได้ เช่น การมีแคลเซียมคลอไรด์ในน้ำจะเพิ่มเนื้อที่ในการดูดซับของกรดซัลฟิวริก เป็นต้น

5. ผลของอุณหภูมิ

เนื่องจากกระบวนการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะลดลง ในทางตรงกันข้ามหากอุณหภูมิลดลงความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น

2.4 แบบจำลองการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนแบบ 1 มิติ (One Dimensional Transport Model)

แบบจำลองการเคลื่อนที่แบบ 1 มิตินี้เป็นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์หนึ่งที่สามารถนำมาใช้ในการหาความสัมพันธ์ของตัวแปรในการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในชั้นน้ำใต้ดินโดยมีสมมติฐานดังต่อไปนี้

1. สารตามรอย (Tracer) มีความหนาแน่น และความหนืดคงที่
2. ของไหลไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเมื่อมีการอัดตัว
3. ตัวกลางมีคุณสมบัติเหมือนกันและมีเนื้อเดียวกัน
4. แบบจำลองนี้จะใช้ได้ในการไหลผ่านตัวกลางอิมมิดีวเท่านั้น

ในระบบที่ไม่มีการสร้างหรือย่อยสลายจะได้ดังสมการที่ 2.19

ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สามารถใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูปซึ่งพัฒนาโดย U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California ในการทำนายการเคลื่อนที่ผ่านตัวกลางที่มีรูพรุนที่อิมมิดีวและไม่อิมมิดีว หรือ อิมมิดีวบางส่วนได้

โดยโปรแกรมสำเร็จรูปที่อาจเลือกมาใช้ในการทำนายการเคลื่อนที่ในคอลัมน์ทดลอง เช่น CXTFIT, CFITM, CFITIM, และ HYDRUS โดยมีสมมติฐานการใช้งาน คือ “ไม่ว่าจะด้วยเหตุผลทางกายภาพหรือทางเคมี การดูดติดผิวจะไม่สามารถเกิดขึ้นในอัตราที่เท่ากันในทุกส่วนของอนุภาคดิน” และสมการการเคลื่อนที่ 1 มิติ (One – Dimensional Equation) ที่ใช้ในโปรแกรมเหล่านี้คือสมการ 3.13 ดังกล่าวด้านบน (USDA-ARS, 1998)

CXTFIT เป็นโปรแกรมเพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์การเคลื่อนที่ในสารละลาย โดยใช้วิธี nonlinear least-squares เช่นสามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย (Dispersion coefficients ;D), หรือ ค่าความเร็วน้ำผ่านรูพรุน (pore water velocity ;v) และสามารถใช้โปรแกรมหาค่าความเข้มข้นซึ่งเป็นฟังก์ชันของเวลาหรือระยะทาง มีสมมติฐานการใช้สมการนี้ในโปรแกรม คือ

1. การไหลของน้ำเป็นภาวะคงตัว (steady state)
2. ปริมาณน้ำและดินคงที่
3. ไม่มีการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีและสถานะของแข็ง

CFITM เพื่อวิเคราะห์ข้อมูลของความเข้มข้นขาออกของคอลัมน์ โดยใช้สมการ One - Dimensional Equilibrium Convective-Dispersive Transport สามารถใช้เป็นโปรแกรมคำนวณ แทนโปรแกรม CXTFIT เพราะใช้งานง่ายกว่า มีความซับซ้อนน้อยกว่า

CFITM ใช้คำนวณข้อมูลความเข้มข้นขาออกของคอลัมน์เช่นเดียวกับ CFITM แต่ต่างกัน ที่สามารถคำนวณได้ทั้งที่สมดุลและไม่สมดุล โดยใช้ One-Dimensional Equilibrium and Non-Equilibrium Convective-Dispersive Transport การใช้สมการสำหรับทั้งโปรแกรม CFITM และ CFITM นี้ ต้องทราบค่าพารามิเตอร์ 2 ค่าก่อน คือ

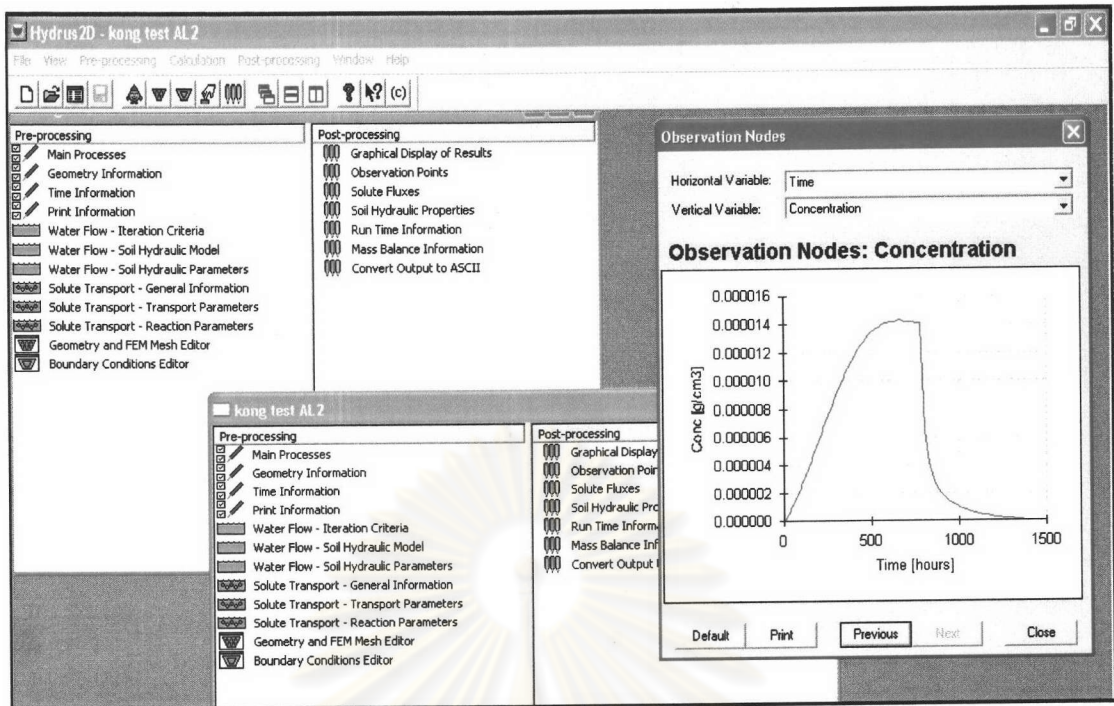
1. ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย (Dispersion Coefficient ;D)
2. Distribution Coefficient (K_d) ซึ่งมีค่าแปรผันตามการดูดติดผิวหรือการแลกเปลี่ยนระหว่างสถานะของแข็งและของเหลว

โดยค่าที่ต้องป้อนเข้าโปรแกรม CFITM และ CFITM คือปริมาณน้ำที่ไหลผ่านคอลัมน์ (Pore volume) และ ค่าความเข้มข้น แล้วโปรแกรมจะคำนวณเป็นค่าพารามิเตอร์ 2 ตัวดังกล่าว

HYDRUS เขียนขึ้นด้วยโปรแกรมไฟไนต์อีลิเมนต์ (Finite element model) ในการจำลองการเคลื่อนที่ของน้ำ สารละลาย ความร้อน ในตัวกลางทั้งที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัว สามารถใช้ในการแสดง Breakthrough curve และใช้อธิบายการเคลื่อนที่โดยการพาและการกระจายตัว (Advective-Dispersive transport) ซึ่งสมมติฐานของการเคลื่อนที่ในแบบจำลองสามารถเลือกได้ เพื่อให้เหมาะสมกับสภาพจริง เช่น ปฏิกริยาระหว่างสถานะของแข็งและของเหลว แบบไม่เป็นเชิงเส้น และ/หรือ ไม่สมดุล (Nonlinear and/or nonequilibrium reactions) ปฏิกริยาระหว่างสถานะของเหลวและก๊าซ แบบเชิงเส้นสมดุล (Linear equilibrium reactions) และปฏิกริยาการย่อยสลาย เป็นต้น

ตัวอย่างภาพโปรแกรมจะแปรค่าและแสดงผลออกมาเป็นรูปภาพ (graphic) ดังรูปที่ 2.10

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.10 ตัวอย่างผลที่ได้จากโปรแกรม HYDRUS ซึ่งแสดงเป็นค่าต่างๆ ที่แปรผันตามเวลา

2.5 การบำบัดฟื้นฟูโดยระบบสูบแล้วบำบัด (Remediation: Pump and Treat System)

ในช่วงหลายปีระหว่างปี ค.ศ.1982 ถึงปี ค.ศ.1992 ที่ผ่านมานี้ การบำบัดฟื้นฟูพื้นที่ที่ปนเปื้อนด้วยสารมลพิษในน้ำใต้ดินในสหรัฐอเมริกา ทางหน่วยงานของรัฐได้มีการนำเทคโนโลยีต่างๆ มาใช้ในการบำบัดฟื้นฟูพื้นที่ดังกล่าวมากมาย และวิธีที่เป็นที่ยอมรับในข้อตกลงของกฎหมายของทางอเมริกาที่เรียกว่า Superfund นั้น มากกว่า 73 % ของการบำบัดฟื้นฟูทั้งหมดคือให้เทคโนโลยีการสูบแล้วทำการบำบัด (Pump and Treat) และจากสถานที่ปนเปื้อนดังกล่าวได้มีการตั้งเป้าหมายการบำบัดให้นำชั้นดินอุ้มน้ำกลับมาให้ได้ดังเดิมโดยที่น้ำที่สูบขึ้นมาที่มีความเหมาะสมในการใช้ดื่มได้ โดยไม่ต้องผ่านการบำบัดเพิ่มเติม แต่ในระยะเวลาที่ผ่านมาไม่ยาวนานนี้ การเลือกเทคโนโลยี ต้องคำนึงถึงระยะเวลาในการบำบัดด้วย

การบำบัดฟื้นฟูโดยระบบสูบแล้วบำบัดนี้ ปฏิบัติโดยการสูบน้ำจากใต้ดินมาบนพื้นดินเพื่อทำการบำบัดแยกสารปนเปื้อนออก และจากนั้นทำการสูบน้ำกลับเข้าสู่ใต้ดิน (Recharging) หรือทำการปล่อยลงแหล่งน้ำธรรมชาติ หรือปล่อยลงท่อระบายน้ำเสียสูโรงบำบัดน้ำเสียชุมชนแล้วแต่เกณฑ์การบำบัดและชนิดสารปนเปื้อน ซึ่งมีภาพรวมดังแสดงในรูปที่ 2.10 อย่างไรก็ตามการสูบน้ำใต้ดินที่ปนเปื้อนขึ้นมาขึ้นมานั้น ไม่ได้เป็นการรับประกันว่าสารปนเปื้อนจะถูกแยกออกมาทั้งหมด ซึ่งการแยกออกของสารปนเปื้อนนั้นถูกจำกัดด้วยปัจจัยหลายๆ อย่าง อาทิ พฤติกรรม

ของสารปนเปื้อนชนิดนั้น ๆ ในใต้ดิน สภาพธรณีวิทยา สภาพอุทกธรณีวิทยา การออกแบบระบบการสูบน้ำ เป็นต้น

จากประสบการณ์การปฏิบัติการบำบัดฟื้นฟูโดยระบบสูบน้ำแล้วบำบัดที่ผ่านมาพบว่า ประสิทธิภาพของการบำบัดสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 โดยอธิบายได้คือ การแยกสารปนเปื้อนโดยทฤษฎีนั้นจะแสดงว่าจำนวนปริมาตรรูพรุน (Pore Volume) ที่ต้องการในการสูบน้ำขึ้นมาจะเป็นไปตามเส้นที่ 1 โดยทำการสมมติว่าสารปนเปื้อนละลายน้ำใต้ดินทั้งหมด และเส้นที่สองแสดงจำนวนปริมาตรรูพรุนที่ต้องการสูบน้ำมากกว่าโดยจะเห็นได้จากหางของเส้นที่ยาว หมายถึงว่าในบางกรณีนั้น สารปนเปื้อนไม่สามารถถูกสูบน้ำขึ้นมาได้ทั้งหมดเนื่องจาก สาเหตุต่าง ๆ กัน อาทิ สารปนเปื้อนไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำใต้ดิน หรือในกรณีที่สารปนเปื้อนถูกดูดซับเม็ดดิน หรือช่องว่างของเม็ดดิน เป็นต้น ตัวอย่างเช่นในกรณีของ NAPLs; Non Aqueous Phase Liquids ลอยอยู่เหนือระดับน้ำใต้ดิน (Water table)

การปฏิบัติการบำบัดฟื้นฟูโดยระบบสูบน้ำแล้วบำบัด ได้แบ่งการออกแบบเพื่อจุดประสงค์ต่างกัน 2 แบบคือ

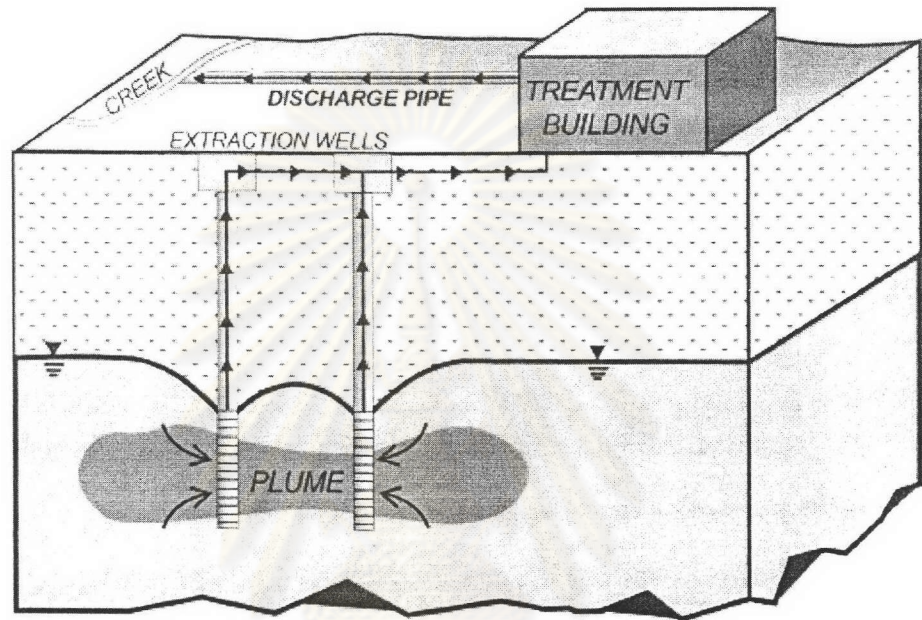
1. เพื่อกักบริเวณ (Containment) โดยป้องกันการกระจายของสารปนเปื้อน ซึ่งจะทำการสูบน้ำที่อัตราการสูบน้ำที่น้อยกว่า เพื่อจำกัดการแพร่กระจายเท่านั้น
2. เพื่อบำบัดและนำคืน (Restoration) โดยทำการแยกสารปนเปื้อนออกมาทั้งหมด โดยใช้อัตราการสูบน้ำที่มากกว่าความต้องการการทำแบบกักบริเวณ เพื่อว่าให้น้ำที่สะอาดนั้นชะล้างสารปนเปื้อนออกมามากที่สุด โดยจะใช้เวลาและการลงทุนที่สูงตามมาด้วย

ดังนั้นจะเห็นว่าการเลือกการปฏิบัติการบำบัดฟื้นฟูโดยระบบสูบน้ำแล้วบำบัดจำเป็นต้องทำการวิเคราะห์ปัจจัยต่าง ๆ ให้ดีเพื่อให้เหมาะสมกับชนิดสารปนเปื้อน เกณฑ์การบำบัดเวลา และงบประมาณที่ต้องใช้ทั้งหมดด้วย

โดยระบบทั้งหมดจะมีส่วนประกอบในการจัดทำโครงการเพียงสังเขปดังนี้

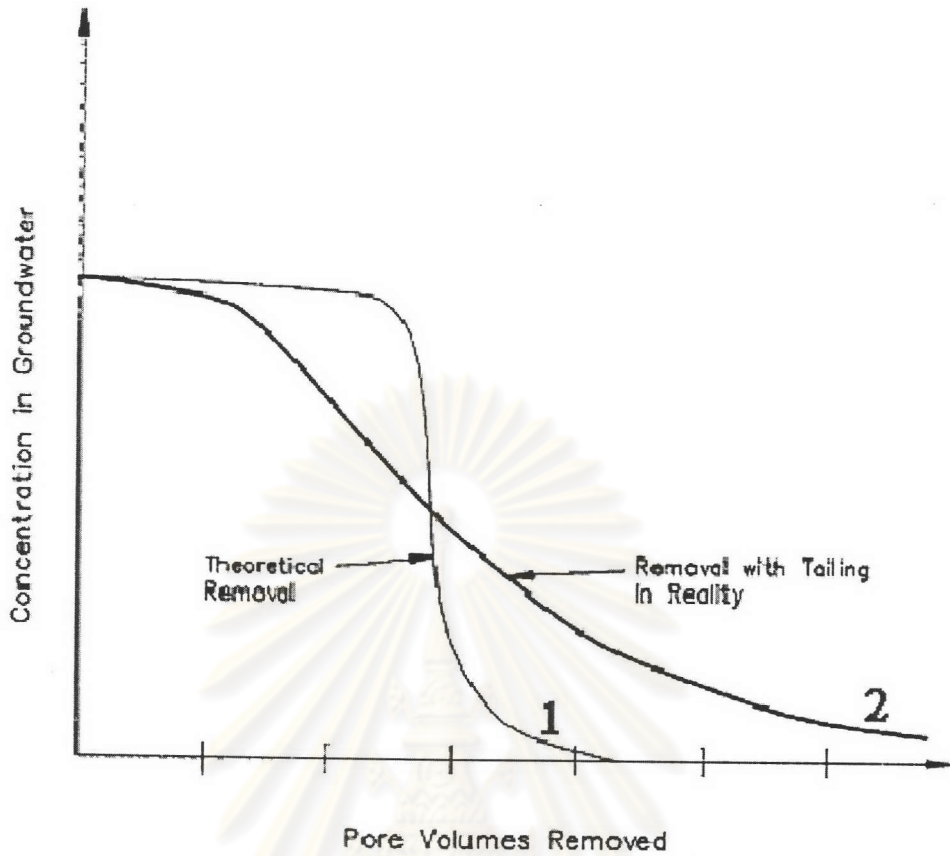
- การวิเคราะห์ปัญหา
- การคัดเลือกการแก้ปัญหา
- วิศวกรรม
- กฎ ระเบียบ และการขออนุญาต

นอกจากนี้การจัดการระบบการปฏิบัติการบำบัดพื้นฟูโดยระบบสูบแล้วบำบัด ต้องมีการจัดการกระบวนการทุกขั้นตอนโดยเฉพาะการตรวจประเมินติดตาม (Monitoring) ให้การโอนถ่ายสารปนเปื้อนถูกกำจัด (Disposal) อย่างถูกวิธีด้วย (Suthersan, 1999)



รูปที่ 2.11 ภาพโดยรวมของกระบวนการ Pump and Treat (GeoTrans, Inc., 2002)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.12 ปรากฏการณ์ Tailing กับเวลาการบำบัดพื้นฟู (Suthersan, 1999)

2.6 ทบทวนเอกสารการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Akratanakul และคณะ (1983) ศึกษาผลของ pore water velocity ต่ออัตราการดูดซับในดินโดยวัดอัตราการดูดซับของแคดเมียม (Cd) ที่การไหลแบบสถิตและจลน์ ที่ Pore water velocity 1.3, 2.3 และ 2.7 เซนติเมตรต่อชั่วโมง โดยการศึกษาในคอลัมน์และใช้วิธี Nelder Mead Simplex ในการวิเคราะห์ค่าตัวแปรในการเคลื่อนที่แบบไม่สมดุล พบว่า

1. ค่า K_d เมื่อเพิ่มค่าความเร็วน้ำผ่านรูพรุน
2. ค่า K_d ในการไหลแบบสถิตจะอยู่ในช่วง $0.07 \times 10^{-3} - 0.4 \times 10^{-3}$ ซึ่งเป็นค่าที่ทำให้การเคลื่อนที่ช้าเนื่องจากการจำกัดอัตราการดูดซับ
3. อัตราการดูดซับและคายตัว ควบคุมโดยความเร็วน้ำผ่านรูพรุน

Stollenwerk และคณะ (1985) ศึกษาการดูดซับของเฮกซะวาเลนทีโครเมียม ใน Alluvial aquifer ใกล้ Terrulide, Colorado เพื่อตรวจประเมินการปนเปื้อนของเฮกซะวาเลนทีโครเมียม ของชั้นดินอุ้มน้ำเมืองดังกล่าว โดยใช้การทดลองแบบกะและ ที่ความเร็วน้ำผ่านรูพรุน 19 เซนติเมตรต่อชั่วโมง พบว่า

1. เฮกซะวาเลนทีโครเมียมดูดซับบน Alluvium Soil ได้ดี
2. ค่า K_d อยู่ในช่วง 52 ลิตรต่อกิโลกรัม ที่ 0.4 มิลลิโมลต่อลิตร และ 1.7 ลิตรต่อกิโลกรัม ที่ 1400 มิลลิโมลต่อลิตร
3. ออกไซด์ของเหล็กมีผลต่อการดูดซับของเฮกซะวาเลนทีโครเมียม
4. จากการศึกษาแบบคอลัมน์พบว่า ในขั้นแรก การคายตัวจะเกิดอย่างรวดเร็ว และหลังจาก เวลาที่มากกว่า 60 pore volumes จะต้องใช้เวลานานมาก (500-600 pore volumes) ในการลดความเข้มข้นของเฮกซะวาเลนทีโครเมียมให้เหลือน้อยกว่ามาตรฐานน้ำดื่มของประเทศสหรัฐอเมริกา

Akran และ David (1998) ศึกษาเกี่ยวกับแบบจำลองการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดินด้วย Upwind Taylor - Galerkin Finite Element Method (UTGFEM) โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย คงที่เท่ากับ 0, 0.1, และ 0.5 เมตร²ต่อวัน และอัตราการสลายตัวคงที่ระหว่าง 0.007 ถึง 0.028 ต่อวัน จากการทดลองพบว่า แบบจำลองนี้สามารถทำนายได้อย่างแม่นยำ และ ถูกต้องที่ค่า Dispersion Coefficient มีมากกว่าหรือเท่ากับ 0.215 เมตร²ต่อวัน

Ward และ Bassett (1999) ศึกษาการดูดซับของเฮกซะวาเลนทีโครเมียมบน kaolinite และ illite ในช่วงพีเอช 4.0-8.5 โดยใช้การทดลองแบบกะในการวิเคราะห์จลนศาสตร์ของการดูดซับ และขอบเขตของการดูดซับ จากการทดลองพบว่า

1. ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์ภายใน 10 ชั่วโมง
2. การกำจัดโครเมียมจะมีประสิทธิภาพ 100 % ในช่วง ต่ำ ๆ และมีอัตราการแตกตัวของอลูมิเนียมจากดินเหนียวต่ำ
3. การดูดซับถูกจำกัดโดยอลูมิเนียมบนผิวของ Kaolinite และ อลูมิเนียม และ ซิลิกาบนผิวของ Illite

Maraqa และคณะ (1999) ศึกษาเวลากัก และระดับความอึดตัวของน้ำที่มีผลต่อดูดซับในการเคลื่อนที่แบบไม่สมดุลโดยใช้สารอินทรีย์ไม่มีขั้ว 2 ชนิด Benzene และ Dimethylphatalate ในดินทรายจาก 3 แหล่ง โดยใช้ค่าความเร็วน้ำผ่านรูพรุน 0.7, 6.3 และ 31.55 เซนติเมตรต่อชั่วโมง พบว่า

1. ความเร็วน้ำผ่านรูพรุนต่ำสุด จะทำให้การถ่ายเทมวลในการดูดซับน้อยลง
2. ค่าระดับความอึดตัวของน้ำไม่มีผลมากนัก กับการถ่ายเทมวลในการดูดซับ เมื่อเทียบกับความเร็วน้ำผ่านรูพรุน

Lawniczak และคณะ (2001) ศึกษาพฤติกรรมของเฮกซะวาเลนทีโครเมียมในน้ำใต้ดินที่มีมลพิษ พบว่าเฮกซะวาเลนทีโครเมียมมักสะสมในดินเหนียว โดยจะติดอยู่กับอนุภาคของแร่ montmorillonite นอกจากนี้ การเดินทางของเฮกซะวาเลนทีโครเมียมในแนวตั้งลงสู่ น้ำใต้ดิน จะถูกหยุดด้วยชั้นดินเหนียวที่หนามาก

Pang และคณะ (2002) ศึกษาผลของความเร็วน้ำผ่านรูพรุนต่อการเคลื่อนตัวของแคดเมียม (Cd) สังกะสี (Zn) และ ตะกั่ว (Pb) ในการเคลื่อนที่แบบไม่สมดุลโดยใช้ค่าความเร็วน้ำผ่านรูพรุน ต่างกันคือ 3 และ 60 เซนติเมตรต่อชั่วโมง โดยใช้แบบจำลอง CXTFIT เพื่อหาตัวแปรทางการเคลื่อนที่แบบไม่สมดุลและเทียบผลการทดลองในการเขียนกราฟ พบว่า

1. พฤติกรรมของโลหะทั้ง 3 มีรูปแบบการเคลื่อนที่ใกล้เคียงกัน และตะกั่วจะดูดซับมากที่สุด
2. ผลของความเร็วน้ำผ่านรูพรุนที่ไม่เท่ากันมีผลต่อการเคลื่อนตัว
3. ค่า R ; Retardation Factor ของแคดเมียม (Cd) = 26-289 สังกะสี (Zn) = 24-255 และ ตะกั่ว (Pb) = 322 – 6377

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย