

บทที่ 2

ทบทวนเอกสาร

2.1 กากตะกรันจากโรงงานถลุงแร่เหล็ก (Blast furnace slag from steel plant)

กากตะกรันจากโรงงานถลุงแร่ (Blast furnace slag) โดยทั่วไปจะเป็นอโลหะซึ่งเป็นผลพลอยได้จากถลุงโลหะจากแร่โลหะ ซึ่งกระบวนการถลุงแร่เหล็กไม่มีการผลิตภายในประเทศจึงมีการนำเข้าจากต่างประเทศ ในการทดลองนี้จะใช้กากตะกรันที่เป็นผลผลิตภักดิ์จากการถลุงแร่เหล็ก (Co-product) โดยในกระบวนการถลุงเหล็กจากสินแร่ จะทำให้มีอุณหภูมิสูงประมาณ 1300 – 1600 องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้เหล็กหลอม และสิ่งเจือปน (Impurities) ต่างๆจะแยกชั้นอยู่ด้านบนเพราะความหนาแน่นต่ำกว่า จากนั้นจะใส่ถ่านโค้กเพื่อดึงออกซิเจนและสิ่งเจือปนออกจากแร่ เพื่อให้ปนเข้าไปอยู่กับกากตะกรัน และใส่ปูนขาว เพื่อทำให้เกิดตะกรัน, ช่วยลดอุณหภูมิในการหลอม และยังช่วยทำให้เหล็กบริสุทธิ์ มากขึ้น จากนั้นนำสารที่ลอยอยู่ด้านบนซึ่งเรียกว่า กากตะกรัน (Slag) แยกออกมาจากเตาถลุงและทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วโดยใช้น้ำ (Quenching) (บริษัทกระจกไทยอาชาสี; Stocchi, 1990)

ชนิดของกากตะกรันจากเตาถลุง

กากตะกรันจากเตาถลุงแบ่งตามวิธีการผลิตเป็น 3 แบบ คือ

1. ตะกรันแบบปล่อยเย็นในอากาศ (Air cooled slag) เมื่อตะกรันถูกปล่อยให้เย็นในรถส่งหรือในบ่อ จะมีโครงสร้างคล้ายหินอัคนี เมื่อปล่อยให้แข็งแต่ยังร้อน จะใช้น้ำฉีดเพื่อให้เกิดรอยแตกร้าว เพื่อสะดวกในการส่งเข้าไม้อัด ตะกรันชนิดนี้นำมาใช้ทำถนนและมวลรวมคอนกรีต
2. ตะกรันฟอง (Foam or expanded slag) ถ้าน้ำถูกฉีดไปยังตะกรันขณะที่หลอมละลายในปริมาณจำกัด เช่นฉีดในขณะที่เทจากรถส่ง จะเกิดก๊าซและไอน้ำทำให้ขยายตัว มีน้ำหนักเบา เหมาะสำหรับนำไปทำเป็นมวลรวมน้ำหนักเบา
3. ตะกรันเม็ด (Granulated slag) เมื่อฉีดน้ำปริมาณมากและกำลังดันสูงไปยังตะกรันที่หลอมละลาย ตะกรันจะเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ไม่มีเวลารวมกันเป็นผลึก (ปรีชา ไกรศิริ เดช, 2521)

ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของกากตะกอน

Calcium oxide (CaO)	≈ 40 – 50 %
Silica Oxide (SiO ₂)	≈ 20 – 35 %
Aluminium Oxide (Al ₂ O ₃)	≈ 5 - 13 %
Magnesium Oxide (MgO)	< 8 %
Iron oxide (FeO&Fe ₂ O ₃)	< 1%
Sulfur (S)	± 1 %

(บริษัทกระจุกไทยอาซาฮี, ซีดีรอม; Stocchi, 1990)

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางฟิสิกส์ ของกากตะกอน

สี	ขาวขุ่น (off-white)
relative gravity	2.9
bulk density	1200 – 1300 kg/m ³ (vibrated)
	1000 – 91100 kg/m ³ (loose)
surface area	375 – 425 m ² /kg

(บริษัทกระจุกไทยอาซาฮี, ซีดีรอม)

2.2 การดูดซับ

2.2.1 การดูดซับ (Adsorption)

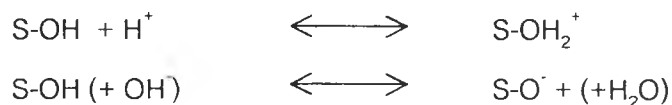
การดูดซับหรือการดูดติดผิวหรือการเกาะ เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ ซึ่งอยู่ในของเหลวหรือก๊าซ ให้มาเกาะจับและติดบนผิวของมัน ปฏิกิริยาการนี้จัดเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (Mass Transfer) จากของเหลวหรือก๊าซมายังผิวของของแข็ง โมเลกุลหรือคอลลอยด์เรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารถูกดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับเป็นกระบวนการที่นิยมใช้เพื่อแยกเอาสารออกจากกัน มีรูปแบบการดูดซับ 2 วิธีคือ ทางกายภาพ (Physisorption) และทางเคมี (Chemisorption) การดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของชั้นของเหลวเข้าใกล้และยึดติดกับผิวของของแข็ง ซึ่งเป็นผลจากแรงดึงดูดที่ผิวของของแข็งสามารถเอาชนะพลังงานจลน์ของโมเลกุลของสารที่อยู่ในของเหลวได้ (มันสัน ตันฑุลเวศม์, 2542; Patterson, 1985)

การดูดซับทางกายภาพเป็นผลจากแรงวันเดอรัวาล์ว (Van der waals forces) ซึ่งเป็น การรวมกันของแรงลอนดอน (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย (Electrostatic Force) การดูดซับแบบนี้อาจเกิดแบบหลายชั้น (Multilayered) จำนวนชั้นจะมากขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของสาร ถูกดูดซับมากขึ้น และสามารถผันกลับได้ (Reversible) ความแข็งแรงของแรงดึงดูดจะน้อยกว่าการดูด ทางเคมีโดยวัดจากผลต่างของพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นจากการดูดซับ ประมาณ 2 - 10 kcal/mol การดูดซับทางเคมีจะเกิดสารประกอบทางเคมีและเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayered) และไม่สามารถผันกลับได้ (Irreversible) พลังงานในการดูดซับประมาณ 15 - 50 kcal/mol (Patterson, 1985)

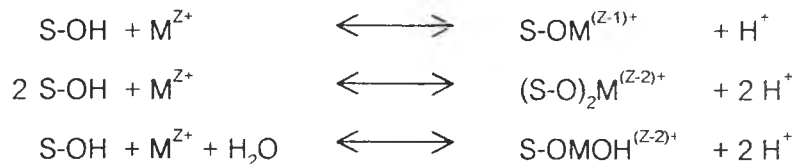
2.2.2 การสร้างพันธะระหว่างผิว (Surface Coordination)

ออกไซด์ โดยเฉพาะ Si, Al และ Fe มีปริมาณมากมายบนพื้นโลกและมีความสามารถในการดูดซับไอออนต่างๆ ดังนั้นจึงเป็นตัวดูดซับสัดส่วนใหญ่ในน้ำธรรมชาติ ผิวของออกไซด์ดังกล่าว สามารถรับและให้โปรตอนได้เมื่อพีเอชมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งมีผลทำให้ประจุไฟฟ้าบนผิวเปลี่ยนแปลง ไปตามพีเอชด้วย การดูดซับส่วนใหญ่มีรูปแบบทั่วไป ดังนี้ (Stumm, 1992)

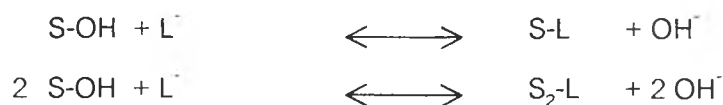
Acid base equilibria



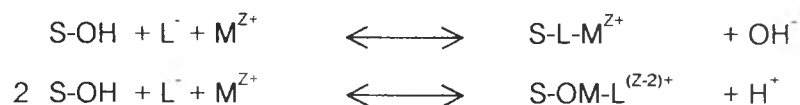
Metal Binding



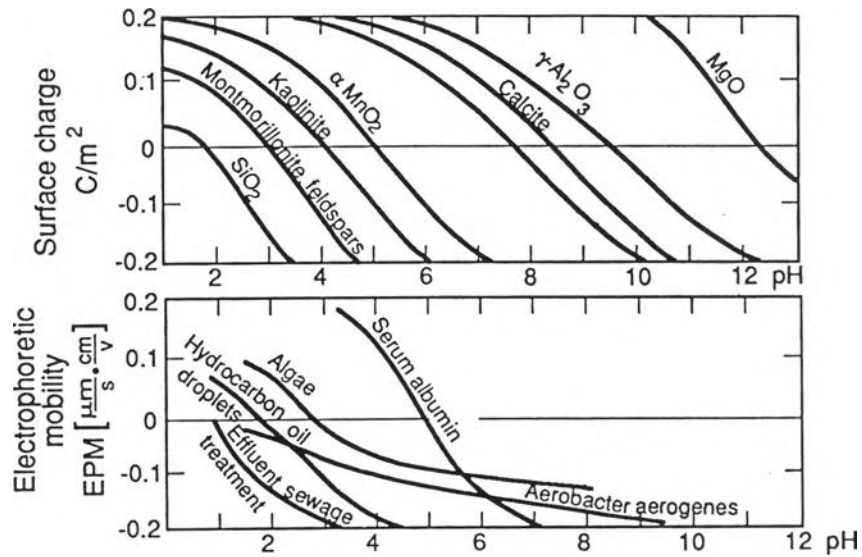
Ligand Exchange (L⁻ = ligand)



Ternary Surface complex formation



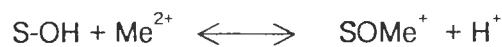
ในช่วงพีเอชธรรมชาติมักจะทำให้ประจุที่ผิวของแข็งในน้ำธรรมชาติมีประจุลบ (Negative charge) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแสดงค่าประจุที่ผิวของแข็งและของแข็งแขวนลอยหลายชนิดในน้ำ, ตะกอน และในดิน ที่มีการเปลี่ยนแปลงจากอิทธิพลของพีเอช



รูปที่ 2.1 ค่าประจุที่ผิวของแข็งและของแข็งแขวนลอยชนิดต่าง ๆ

พีเอชมีอิทธิพลอย่างมากต่อค่าประจุออกไซด์และไฮดรอกไซด์ส่วนใหญ่ โดยค่าประจุจะเป็นบวก (Positive) ที่พีเอชต่ำ ที่พีเอชสูงจะเกิดค่าประจุลบ (Negatively charged surface) ที่พีเอชในระหว่างนี้จะมีจุดที่ค่าประจุสุทธิ (The net surface charge) มีค่าเป็นศูนย์ พีเอชนี้เรียกว่า pH_{pzc} (The point of zero charge) ส่วนค่าพีเอชที่ค่าประจุที่ผิวของโปรตอน เท่ากับศูนย์ พีเอชนี้เรียกว่า pH_{pznpc} (The point of zero net proton charge) จุดนี้สัดส่วนของประจุ H^+ และ OH^- จะเท่ากับศูนย์

การดูดซับของประจุบวก (Cations) จะเพิ่มค่าพีเอช pH_{pzc} เนื่องจากโปรตอนจะถูกปล่อยเพื่อให้ไฮดรอกไซด์เข้ามาที่ผิว ดังสมการข้างล่าง แต่ลดค่า pH_{pznpc} ส่วนการดูดซับของประจุลบ (Anions) ลดค่า pH_{pzc} แต่เพิ่มค่า pH_{pznpc} ด้วยเหตุนี้ ที่พีเอชต่ำ ค่าประจุที่ผิวจะสูงและเป็นผลทำให้การดูดซับของโลหะประจุลบเกิดได้ดี แต่การดูดซับของโลหะประจุบวกจะค่อนข้างต่ำ เนื่องจากแรงผลักรังไฟฟ้า (Srivastava, 1997; Stumm, 1992)



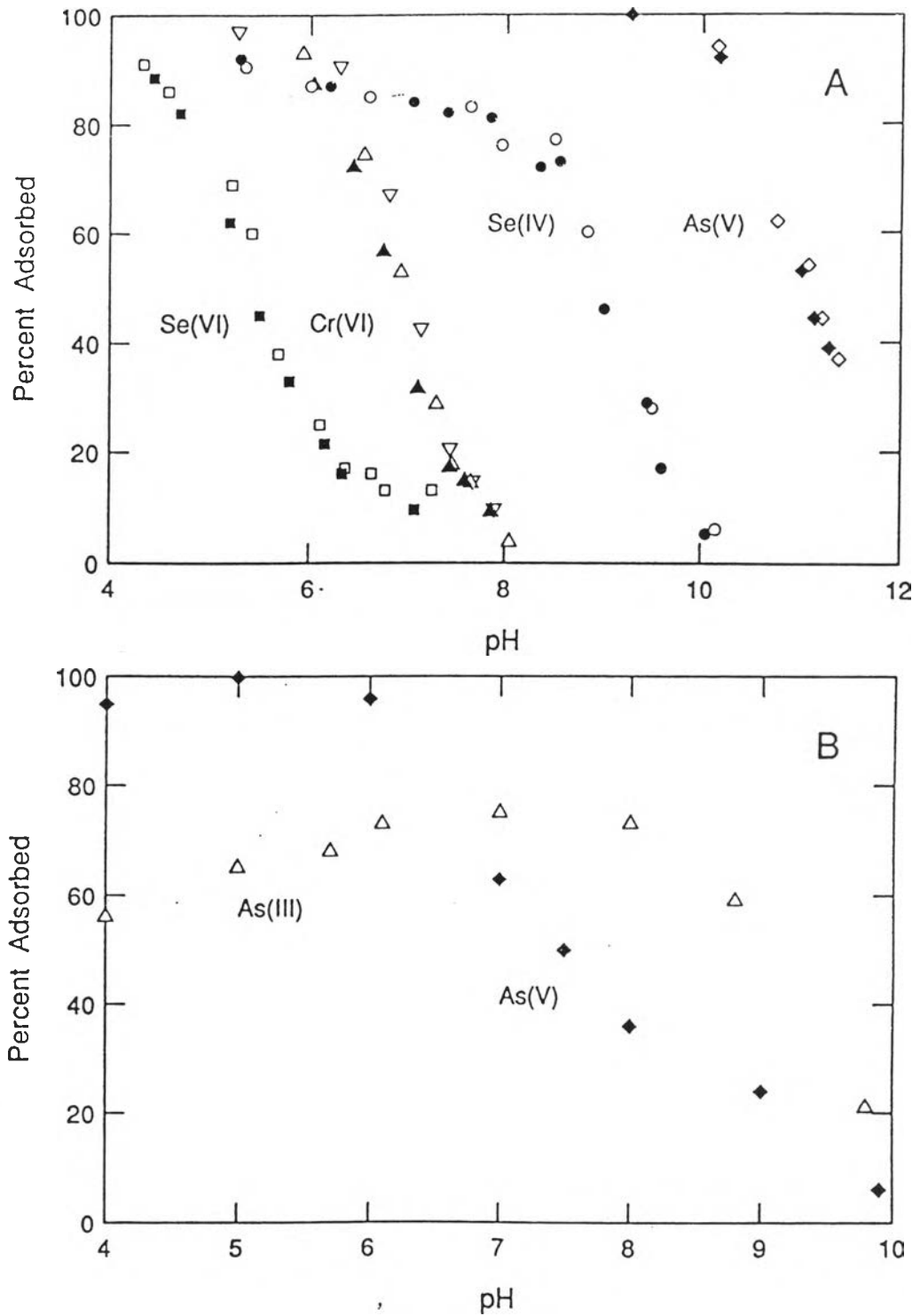
2.2.3 การดูดซับของประจุบวก (Adsorption of Cations)

การเกิด Strong Complexes ของประจุบวกโลหะ กับ OH^- ในน้ำ มักสร้างพันธะแข็งแรงกับ Hydrated oxides การดูดซับของประจุบวกจะแปรตามพีเอชบนดินที่มีองค์ประกอบหลากหลายด้วยกลุ่มฟังก์ชันของออกซิเจน สำหรับโลหะทรานซิชันส่วนใหญ่ ค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับมักจะเพิ่มจาก

ศูนย์ ถึงเกือบดูดซับได้ทั้งหมด (>99%) ในช่วงพีเอชแคบๆ นั่นคือ การดูดซับของประจุบวกบนออกไซด์ มักเกิดการปล่อยโปรตอน (หรือการดูดซับ OH⁻) โดยผิว แต่ค่าสตอยชิโอเมตริกที่เกิดขึ้นจริงของการดูดซับยังคงมีความเข้าใจกันน้อยไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจน ประจุบวกและประจุลบที่ดูดซับบนผิวออกไซด์จะมีการตอบสนองทั้งทางเคมีและแรงไฟฟ้าสถิตย์ ถึงกระนั้นก็ตาม โลหะทรานซิชันสามารถจะดูดซับได้อย่างแข็งแรง เมื่อมีการต้านกับแรงผลัทางไฟฟ้า มีการแสดงว่า ผลของการสร้างพันธะทางเคมีของปฏิกิริยาบนผิวออกไซด์มีนัยสำคัญมาก พวกไอออนของกรดอ่อนมีแนวโน้มที่จะทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิลที่เป็นเบสอ่อนที่สุดบนผิว นอกจากนี้ยังพบว่า การดูดซับของประจุบวกจะเกือบเป็นอิสระต่อความแรงไอออน (Ionic Strength) บน hydrous iron oxide แต่การดูดซับบน hydrous oxide อื่นๆ และบนแร่ดินเหนียวบางอย่าง ก็มีผลจากความแรงไอออน การดูดซับของประจุบวกอ่อนๆ (กรดแก่) จะเหมือนพวกอัลคาไลน์เอิร์ท (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺) จะไม่เกิดพันธะโคเวเลนต์และแรงทางไฟฟ้าจะมีอิทธิพลต่อการดูดซับ เห็นได้จากการที่ความแรงไอออน มีผลต่อการดูดซับ (Hochella and White, 1990)

2.2.4 การดูดซับของประจุลบ (Adsorption of Anions)

การดูดซับของประจุลบบนผิวออกไซด์จะแปรตามพีเอชแต่จะตรงข้ามกับประจุบวก คือ พีเอชสูงขึ้นจะดูดซับได้น้อยลง โดยมีปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับได้แก่ พีเอช โดยประจุลบจะดูดซับโดยรับ H⁺ บนผิวที่พีเอชต่ำๆ, ความแรงไอออน มีผลต่อสารที่มีการดูดซับแบบ Outer-sphere complexes มากกว่า Inner-sphere complexes เช่น การดูดซับของซีเลเนท (Se(VI)) มีผลจากความแรงไอออน มากกว่าซีเลไนท์ (Se(IV)) ส่วนผลจาก Oxidation State ดังเช่น As(III) และ As(V) ดูดซับบนเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ได้ แต่เปอร์เซ็นต์การดูดซับต่างกัน ดังรูปที่ 2.2 แสดงการดูดซับของประจุลบบนเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ เมื่อมีผลกระทบบของพีเอช, ความแรงไอออน, Oxidation State และความเข้มข้นประจุลบเล็กน้อย โดยรูปข้างบนเป็นการดูดซับบนเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ (0.001 M Fe และ 0.1 M NaNO₃) แสดงว่าการดูดซับที่ต่างกันของ Se(VI), Cr(VI), Se(IV) และ As(V) ส่วนรูปล่างจะแสดงให้เห็นถึงผลของ Oxidation State ทำให้การดูดซับบนเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ (42 μM) Fe ของ As(III) และ As(V) ต่างกัน (Hochella and White, 1990)



รูปที่ 2.2 แสดงผลกระทบบของพีเอช, ความแรงไอออน, Oxidation State และความเข้มข้นประจุลบเล็กน้อย การดูดซับของประจุลบบนเพอริคไฮไดรต์

2.2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่

1. ขนาดและพื้นที่ของสารดูดซับ (Size and Surface area) : ส่วนพื้นที่ผิวเป็นผลให้ความจุของการดูดซับต่างกัน ตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมากย่อมดูดซับโมเลกุลได้มากกว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวน้อย

2. ชนิดของตัวถูกดูดซับ (Nature of Adsorbate) : คุณสมบัติของสารแต่ละชนิดที่ต่างกัน เช่น ความสามารถในการละลาย โครงสร้างโมเลกุลและขนาดของสารหรือโมเลกุล จะเป็นผลให้สารแต่ละชนิดถูกดูดซับได้ไม่เท่ากัน

3. พีเอช (pH) : มีผลต่อการแตกตัวของสาร พีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวเป็นไอออนและการละลายน้ำของสารต่างๆ ดังนั้นพีเอชจึงมีผลกระทบต่ออัตราการดูดซับด้วย

4. อุณหภูมิ (Temperature) : อุณหภูมิมีอิทธิพลต่ออัตราเร็วและขีดความสามารถในการดูดซับ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การดูดซับจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการดูดติดผิวส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน (Endothermic)

5. อัตราการผสมหรือความปั่นป่วน (Mixing Speed) : อัตราเร็วในการดูดซับอาจขึ้นอยู่กับ Film Diffusion หรือ Pore Diffusion ซึ่งแล้วแต่ความปั่นป่วนของระบบ ถ้าน้ำมีความปั่นป่วนต่ำฟิล์มน้ำซึ่งล้อมรอบตัวดูดซับจะมีความหนามาก (เพราะไม่ถูกรบกวน) และเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาตัวดูดซับ ทำให้ Film Diffusion เป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางตรงข้าม ถ้าน้ำมีความปั่นป่วนสูง ทำให้น้ำไม่อาจสะสมตัวจนเป็นฟิล์มหนา เป็นผลให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ผ่านฟิล์มน้ำ เข้าไปหาตัวดูดซับได้

6. เวลาสัมผัส (Contact time) : เพื่อให้การดูดซับเข้าสู่ภาวะสมดุล (มันสิน ตันกุลเวศม์, 2542; Lopez et al., 1995; Patterson, 1985; Srivastava, 1997)

2.2.6 ตัวดูดซับ (Adsorbent)

ตัวดูดซับที่ดีโดยทั่วไปควรมีสมบัติ ดังนี้

1. มีความสามารถในการแยกสารได้สูง (High selectivity)
2. มีความจุการดูดซับสูง เพื่อจะได้ใช้ปริมาณน้อย (High capacity to minimum amount)
3. มีสมบัติทางเคมีและทางอุณหภูมิที่คงตัว เสถียร และมีความสามารถในการละลายต่ำ
4. มีความแข็งแรง ทนทานต่อการแตก การกัดกร่อนและสึกกร่อน
5. มีอายุการใช้งานยาวนาน
6. มีสมบัติการถ่ายเทได้ง่าย ไม่เกาะเป็นก้อนเหนียวหรือติดกันแน่น

7. สามารถทำการ Regeneration ได้แล้วคุ้มค่าหรือมีราคาต่ำ (Patterson, 1985)

ตัวดูดซับสามารถแบ่งได้หลายชนิด ดังนี้

1. เมล็ดเล็กๆ (Granules)
2. ทรงกลม (Spheres)
3. ทรงกระบอก (Cylindrical pellets)
4. เกล็ด (Flake)
5. ผง (Powders) มีขนาดตั้งแต่ 50 ไมโครเมตร ถึง 1.2 เซนติเมตร

ตัวดูดซับในปัจจุบันที่นิยมใช้มี 4 ชนิด ได้แก่

1. Carbon (Activated and Molecular-sieve)

ทำมาจากกระบวนการ Partial Oxidation ของมะพร้าว, ไม้, ถ่านหิน, กระดูก และวัสดุอื่นๆ จัดเป็นสารไม่ละลายน้ำ (Hydrophobic) มี High specific surface area ใช้ได้กับทั้งของเหลวและก๊าซ
2. Molecular-sieve Zeolite

เป็นสารที่สังเคราะห์ขึ้นมา
3. Silica gel (SiO_2)

มีพื้นที่ผิวมาก (High surface area)
4. Activated Alumina (Al_2O_3)

มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (High specific surface area)

นิยมใช้ดูดซับน้ำจากของเหลวและก๊าซ (Patterson, 1985)

2.2.7 ไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

สมดุลของการดูดซับ (Adsorption Equilibrium) เป็นจุดสมดุลที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนผิวของสารดูดซับ หรือในของเหลว เมื่อปล่อยให้ตัวถูกดูดซับสัมผัสสารดูดซับในช่วงระยะเวลาที่นานอย่างเพียงพอ ซึ่งในขณะนั้นปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ สมดุลกับปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับนั้นในวัฏภาคของของไหล สมดุลนี้เป็นลักษณะเฉพาะของระบบทั้งหมดไม่ว่าจะเป็นตัวถูกดูดซับ สารดูดซับ ตัวทำละลาย พิเอช อุณหภูมิ และอื่นๆ ส่วนปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับที่จุดสมดุล โดยปกติจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกละลาย สมดุลการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบจะเป็นตัวเกณฑ์ที่สำคัญเกณฑ์หนึ่งสำหรับการเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสม เมื่ออัตราการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบบนตัวดูดซับอยู่ในระดับใกล้เคียงกัน การแสดงปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้น

ชั้นที่จุดสมดุลในสารละลายที่อุณหภูมิคงที่ เรียกว่า ไอโซเทอรั่มการดูดซับ มีการนำสมการทางคณิตศาสตร์มาใช้อธิบายข้อมูลการดูดซับ ซึ่งเป็นผลมาจากการพัฒนาทางทฤษฎีและจากการทดลองมีดังนี้

สมการแลงมัวร์ (Langmuir Isotherm) มีสมมติฐานของแบบจำลองนี้คือ

1. โมเลกุลถูกดูดซับอยู่บนผิวบริเวณที่แน่นอนบนพื้นผิวของสารดูดซับ
2. แต่ละบริเวณสามารถดูดซับได้เพียงโมเลกุลเดียว
3. พื้นที่ของบริเวณที่ดูดซับมีจำนวนที่แน่นอน ซึ่งกำหนดโดยลักษณะของพื้นผิว
4. พลังงานการดูดซับแต่ละบริเวณมีค่าเท่ากัน

$$\frac{1}{X} = \left(\frac{1}{X_m b}\right) \frac{1}{C} + \frac{1}{X_m}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นตะกั่วหรือซีเลเนียมที่สมดุล

X = ปริมาณตะกั่วหรือซีเลเนียมที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตะกั่ว

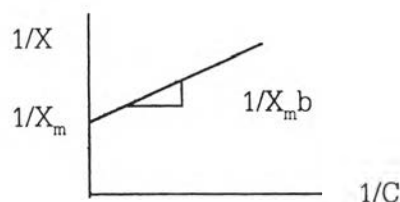
X_m = ปริมาณตะกั่วหรือซีเลเนียมที่ต้องใช้สำหรับเกิด Monolayer หรือค่าความจุการ

ดูดซับ (Adsorption Capacity)

b = ค่าคงที่

เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า $\frac{1}{X}$ กับ $\frac{1}{C}$ จะได้เส้นตรงมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{X_m b}$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ

$\frac{1}{X_m}$ ดังรูป



รูปที่ 2.3 แสดงไอโซเทอรั่มการดูดซับแบบแลงมัวร์

สมการฟรอยดลิช (Freundlich Isotherm)

$$X = KC^{\frac{1}{n}}$$

$$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

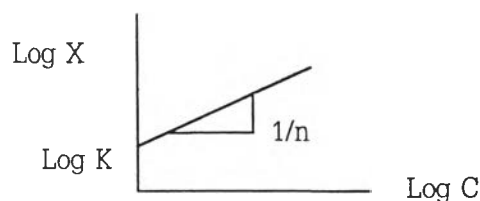
เมื่อ C = ความเข้มข้นตะกั่วหรือซีเลเนียมที่สมดุล

X = ปริมาณตะกั่วหรือซีเลเนียมที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักกากตะกั่ว

K = ค่าความจุการดูดซับ Adsorption Capacity

$$1/n = \text{ค่าคงที่}$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า $\log X$ กับ $\log C$ จะได้เส้นตรงมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{n}$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ $\log K$ ดังรูป



รูปที่ 2.4 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับแบบพรอยดลิช

สมการฟลอยดลิชเป็นสมการที่เหมาะสมเจาะจงเงื่อนไข เช่นเดียวกับเป็นเอ็มพิริคัลไอโซเทิร์ม (Empirical Isotherm) สำหรับผิวแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous surface) และพบได้บ่อยที่สามารถใช้กับข้อมูลการทดลองอย่างมีเหตุผลในช่วงที่ความเข้มข้นกว้างๆ แต่ก็มีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถบอกค่ามากที่สุดของการดูดซับ (adsorption maximum) (ยงยุทธ แสนสุพรรณ, 2541; Anderson และ Rubin, 1981; Seader และ Ernest, 1998)

สมการแลงมัวร์ไอโซเทิร์มและพรอยดลิชไอโซเทิร์ม เป็นสมการที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายเช่น การใช้อธิบายผลของการกำจัดตะกั่วจากสารละลายโดยกากตะกักรันชนิดเม็ด (Dimetrova และ Mehandgiev, 1998), การดูดซับตะกั่วบนกากตะกักรัน (Lopez และคณะ, 1995), การดูดซับโลหะหนักบนการตะกักรัน (Lopez-Delegado และคณะ, 1998), การดูดซับตะกั่วและโครเมียมบนกากตะกักรันที่ถูกกระตุ้น (Srivastava, 1997) และการกำจัดซีลีเนียมและซีเลเนทจากน้ำโดยทรายที่เคลือบอะลูมิเนียม (Wen-Hui Kuan, 1997) เป็นต้น

2.3 ตะกั่วและซีเลเนียม

ตะกั่ว มีสัญลักษณ์คือ Pb เป็นโลหะที่มีสีขาวปนฟ้า นำไฟฟ้าได้ดี ทุนการกัดกร่อนได้ดีจึงมีการนำตะกั่วมาใช้อย่างแพร่หลายดังตารางที่ 2.3 แต่ตะกั่วก็มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมรวมทั้งมนุษย์ ดังตารางที่ 2.4 น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้ตะกั่วในกระบวนการผลิตในรูป Pb^{2+} หรือรูปสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆ ดังตารางที่ 2.5

ซีเลเนียม มีสัญลักษณ์คือ Se ถูกค้นพบใน ค.ศ. 1817 โดยนักเคมีชาวสวีเดน นำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์, การผลิตแก้ว, สารเคมีและสี, การเกษตร และอุตสาหกรรมการแยกโลหะ ดังตารางที่ 2.3 ความเป็นพิษของซีเลเนียมทำให้ อาจเป็นอัมพาตและตายในที่สุด นอกจากตะกั่วแล้วซีเลเนียมยังเป็นสารก่อมะเร็งด้วย ดังตารางที่ 2.4

แยกโลหะ ดังตารางที่ 2.3 ความเป็นพิษของซีเลเนียมทำให้ อาจเป็นอัมพาตและตายในที่สุด นอกจากนี้ ตะกั่วแล้วซีเลเนียมยังเป็นสารก่อมะเร็งด้วย ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงสมบัติของตะกั่วและซีเลเนียม

สมบัติ	ตะกั่ว	ซีเลเนียม
น้ำหนักอะตอม	207.2	78.96
เลขอะตอม	82	34
จุดเดือด (°C)	1750	685
จุดหลอมเหลว (°C)	327.502	221
ความถ่วงจำเพาะ (g/cm ³) (20° C)	11.35	4.28 (ชนิดผลึก vitreous)
		4.79 (ชนิด gray)
Valence	2, 4	-2, +4, หรือ +6
สี (เมื่อบริสุทธิ์)	สีเทาแก่ รอยตัดและผิวบนจะเป็นสีเทาฟ้า	Vitreous จะเป็นผลึกสีดำ Amorphous จะเป็นผงสีแดง
ลักษณะ	ทนทานต่อการกัดกร่อน สามารถตัด รีด ตีได้ง่าย ขยายตัวมากเมื่อได้รับความร้อน เป็นโลหะอ่อนที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ สารประกอบตะกั่วมักไม่ละลายน้ำ และมีสีขาวหรือไม่มีสี ออกไซด์มักมีสีเหลืองหรือส้ม ไดออกไซด์มักมีสีเทาหรือดำ	เป็น Nonmetallic อยู่หมู่เดียวกับ S, เมื่อเผาไฟจะให้เปลวไฟสีน้ำเงินและมีกลิ่นเหม็น
ความเข้มข้นที่พบในน้ำใต้ดิน	0.01 – 5.6 มิลลิกรัม/ลิตร	0.6 – 20 มิลลิกรัม/ลิตร
ความเข้มข้นที่ยอมให้มีในน้ำดื่มน้ำใช้	50 ไมโครกรัม/ลิตร	10 ไมโครกรัม/ลิตร
ความเข้มข้นในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมในประเทศไทย	> 0.2 มิลลิกรัม/ลิตร	< 0.02 มิลลิกรัม/ลิตร

(Macintyre, 1992; www.minerals.usgs.gov; www.mtsc.unt.edu)

ตารางที่ 2.4 ตารางแสดงประโยชน์และโทษของตะกั่วและซีเลเนียม

สมบัติ	ตะกั่ว	ซีเลเนียม
ประโยชน์	<p>อุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่รถยนต์</p> <p>โลหะหุ้มสายเคเบิลไฟฟ้า</p> <p>ใช้ในระบบสัญญาณไฟฟ้าอัตโนมัติ (พีวส์)</p> <p>กระสุนปืน</p> <p>อุตสาหกรรมสีและหมึกพิมพ์</p> <p>อุตสาหกรรมกระจกและเครื่องเคลือบ</p> <p>ทำเลนส์แว่นตาและกล้องจุลทรรศน์</p> <p>อุตสาหกรรมผสมโลหะ เช่น</p> <ul style="list-style-type: none"> - ผสมดีบุก เป็น โลหะบัดกรี (Solder) - ผสมพลวง เป็นโลหะตัวพิมพ์ เป็นต้น 	<p>อุตสาหกรรม Photoelectric cell โดย</p> <p>ใช้ทำหม้อแปลงไฟฟ้า</p> <p>อุตสาหกรรมกระจก แก้ว และเซรามิก</p> <p>เป็น Decolorizer ของกระจก ใน</p> <p>อุตสาหกรรมยาง</p> <p>ใช้เป็น Additive ทำ Stainless steel</p> <p>ใช้ใน Xerography สำหรับการถ่ายภาพ</p> <p>เอกสาร</p>
พิษ	<p>ตะกั่วจะสะสมที่ไตมากที่สุด รองมาคือตับ</p> <p>หลังจากนั้นระยะหนึ่งจะกระจายไปยึดเกาะ</p> <p>ในกระดูกเป็นส่วนใหญ่ บางส่วนอยู่ที่ผม ฟัน</p> <p>ผลต่อระบบการสร้างเม็ดเลือด ทำให้โลหิต</p> <p>จาง</p> <p>ผลต่อระบบประสาท มีอาการเฉื่อยชา วิงเวียน</p> <p>กล้ามเนื้อไม่ทำงาน ส่วนใหญ่เมื่อได้รับ</p> <p>ตะกั่วเข้าสู่ร่างกายจะเกิดอาการทางจิตเด่น</p> <p>ชัดกว่าทางกาย เช่น กระวนกระวายใจ คลุ้ม</p> <p>คลั่ง</p> <p>จิตหลอน เพ้อเจ้อ</p> <p>มีผลต่อดับและเป็นสารก่อมะเร็ง</p>	<p>เข้าสู่กระแสเลือดและร่างกายสะสมใน</p> <p>ตับและไต ขับออกทางปัสสาวะ</p> <p>อุจจาระ เหงื่อและลมหายใจ</p> <p>ซีเลเนียมไดออกไซด์ เมื่อสัมผัสจะ</p> <p>ระคายเคืองต่อผิวหนัง และไอของสาร</p> <p>จะระคายเคืองต่อตา กล้ามเนื้อ ทำให้</p> <p>ตาแดง ไอ</p> <p>หากรับปริมาณมากจะหายใจขัด ปวด</p> <p>หัดอย่างรุนแรง ทั้งร่างอย่างรุนแรง</p> <p>และอาจเสียชีวิตได้ เป็นสารก่อมะเร็ง</p>

(ประภฤต เลิศจรัสอร่ามดี, 2539; อัญชลี เจตน์สัมฤทธิ์งาม, 2535; Clayton 1981)

ตารางที่ 2.5 ตารางแสดงปริมาณตะกั่วในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมบางประเภท

ประเภทโรงงาน	ตะกั่ว (มิลลิกรัมต่อลิตร)
*การผลิตแบตเตอรี่ ตะกั่วจะอยู่ในสถานะ	
- อนุภาคแขวนลอย	5 – 48
- สารละลาย	0.5 – 25
**การผลิตแบตเตอรี่ ตะกั่วจะอยู่ในสถานะ	
- อนุภาคแขวนลอย	0.4 - 66.5
- สารละลาย	2.6 - 5.1
***การผลิตแบตเตอรี่ ตะกั่วจะอยู่ในสถานะ	
- อนุภาคแขวนลอย	40.3 - 319.4
- สารละลาย	11.7
การชุบโลหะ	2 – 140
การผลิตหลอดโทรทัศน์	380 – 400
การผลิตตัวพิมพ์	1.65
การผลิตแก้ว	0.43 – 100
การเคลือบลายคราม	2.9
การทำเหมืองแร่	0.018 - 0.098
การผลิตวัตถุระเบิด	6.5
การกลั่นน้ำมัน	
- ตะกั่วอินทรีย์	126.7 - 144.8
- ตะกั่วอนินทรีย์	66.1 - 84.9
การผลิตสี	1.1 - 10.0
การผลิตเหล็กกล้า	0.47 - 1.39
การหล่อโลหะ	29 – 170
การผลิตวงแหวนลูกสูบ	94.6

*IIT Research Institute c 8213 – 2(1972)

**29 Annual Purdue Industrial Waste Conference Lafayette, In (May 1974)

***Proceedings of the 4th Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry. USEPA 600/9-82-022 (December 1982)

(Patterson, 1985)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปริมาณกากตะกอนจากกระบวนการผลิตเหล็กมีถึง 28,000 ตันต่อปีในประเทศสเปนเมื่อปี 1991 และปี 1995 เพิ่มขึ้นเป็น 31,300 ตันต่อปี (Lopez et al., 1995) การเพิ่มปริมาณของกากตะกอนเป็นการเพิ่มปัญหาในการจัดการบำบัด จึงได้มีแนวคิดที่จะนำของเสียจากอุตสาหกรรมเหล่านี้มาใช้ให้เกิดประโยชน์ โดย Yamashita และคณะ, 1983 และ Ender และคณะ, 1988 พบว่าของเสียจากอุตสาหกรรม เช่น พวกกากตะกอนและขี้เถ้า สามารถนำไปใช้ในกระบวนการการแลกเปลี่ยนไอออนและการดูดซับโลหะได้หลายชนิด และเนื่องจากราคาของกากตะกอนต่ำกว่า Activated Carbon หลายเท่า จึงทำให้การศึกษาเพื่อใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย (Dimitrova and Mehandgiev, 1998) เช่น Lopez และคณะ, 1995 นำกากตะกอนมาดูดซับตะกั่ว, Srivastava และคณะ, 1997 นำมาใช้กำจัดตะกั่วและโครเมียม, Lopez-Delgado และคณะ, 1998 นำมาดูดซับโลหะหนักได้แก่ ตะกั่ว, สังกะสี, แคดเมียม, ทองแดงและโครเมียม และ Dimitrova และคณะ, 1998 นำมาใช้ในการกำจัดตะกั่วจากสารละลาย

สมบัติของกากตะกอนมีส่วนทำให้ความสามารถในการดูดซับต่างกันออกไป ดังตารางที่ 2.6 แสดงส่วนประกอบของกากตะกอนจากการศึกษาที่ผ่านมา

ตารางที่ 2.6 แสดงส่วนประกอบของกากตะกอนจากการศึกษาที่ผ่านมา

	Lopez และคณะ %	โรงงานเหล็ก สยาม %	Dimitrova และคณะ %	Lopez-Delgado และคณะ %	Srivastava และคณะ %
Calcium oxide (CaO)	3.22	36	44	2.30	30.47
Silica (SiO ₂)	7.81	42	34	3.65	30.77
Alumina (Al ₂ O ₃)	3.21	14 – 18	6.4	1.70	23.30
Magnesia (MgO)	1.16	5	2.45	0.70	9.85
Barium oxide (BaO)	-	-	3.5	-	-
Manganese oxide (MnO)	-	-	2.33	-	0.59
Zinc oxide (ZnO)	1.49	-	-	1.20	-
Lead oxide (PbO)	0.81	-	-	0.75	-
C Total	34.05	-	-	34.05	-
Sulfur (S)	1.15	-	1.68	1.15	0.85
Iron oxide (Fe ₂ O ₃)	47.18	0.5	0.5	33.00	-
FeO	-	-	-	-	0.54

Lopez และคณะ, 1995; Lopez-Delgado และคณะ, 1998; Srivastava และคณะ, 1997 พบว่า การดูดซับตะกั่วบนกากตะกั่ว เป็นกระบวนการที่ดูดความร้อน (Endothermic Process) เมื่อให้ความร้อนหรือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการดูดซับก็จะเพิ่มขึ้น ส่วน Scott และคณะ, 1996 พบว่าอุณหภูมิมีผลเล็กน้อยต่อการปรากฏของซีเลไนท์ในสารละลายในเวลาสั้นๆ ไม่เกิน 100 ชั่วโมง โดยมีผลทำให้มีซีเลไนท์ในสารละลายลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Scott and Morgan, 1996)

Dimitrova และ Mehandgiev, 1998 พบว่า การเพิ่มปริมาณกากตะกั่วจะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดตะกั่วเพิ่มขึ้น แต่ Adsorption Capacity จะลดลง นอกจากนี้ยังพบว่ากลไกการกำจัดตะกั่วมีความซับซ้อนและพบว่ามีความสอดคล้องกับการเคลื่อนย้ายแคลเซียมไอออนจากกากตะกั่วสู่สารละลาย จึงทำให้มีบริเวณนั้นว่างจึงเกิดการดูดซับของตะกั่วได้ พีเอชช่วงที่เหมาะสมในการดูดซับตะกั่วคือ 4 – 7 เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น จะพบว่า การดูดซับตะกั่วบนกากตะกั่วจะเพิ่มขึ้น. Srivastava และคณะ, 1997 พบว่าเมื่อพีเอชเท่ากับ 3 การดูดซับตะกั่วบนกากตะกั่วจะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน. Khaodhjar และคณะ, 1999 พบว่า เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น ทองแดง (Cu^{2+}) จะมีการดูดซับบนทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ (Iron Oxide- Coated Sand) เพิ่มขึ้น ในขณะที่โครเมต (Cr^{6+}) และอาร์ซิเนต (As^{3+}) จะลดลง. Zhang และ Spark, 1990 พบว่า การดูดซับของซีเลไนท์บน Goethite จะลดลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น และจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อพีเอช 8.3 การดูดซับของซีเลไนท์จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน 2 แบบคือ HSeO_3^- และ SeO_3^{2-} โดยมีพีเอชเป็นตัวกำหนดว่าจะเกิดแบบไหน เช่น ในช่วงพีเอช 6 – 10 ที่ศึกษาที่พีเอชต่ำจะมี HseO_3^- มาก แต่ SeO_3^{2-} จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น. Wen-Hui Kuan, 1998 พบว่าที่พีเอชต่ำกว่า pH pzc ทั้งซีเลไนท์และซีเลเนตจะมีการดูดซับบน Aluminum Oxide- Coated Sand ได้เพิ่มขึ้น. Hamdy และ Gissel-Nielson, 1977 อธิบายว่า การดูดซับของซีเลไนท์ โดย Fe oxide เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว กว้างขวางและการดูดซับจะลดลงตามพีเอช 3 – 8.

Lopez และคณะ, 1995 พบว่า ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงจะทำให้ต้องใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลเพิ่มขึ้นด้วย เวลาสมดุลการดูดซับตะกั่วบนกากตะกั่ว คือ 5 - 9 ชม. ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของตะกั่วตั้งที่กล่าวข้างต้น

Lopez-Delgado และคณะ, 1998 พบว่า เวลาสมดุลของการดูดซับของโลหะบนกากตะกั่ว (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{2+}) คือ 5 ชม. ในขณะที่ Dimitrova และคณะ, 1998 พบว่าเวลาสมดุลการดูดซับตะกั่วบนกากตะกั่ว คือ 5.5 ชม. Wen-Hui Kuan, 1998 พบว่าทั้งซีเลไนท์และซีเลเนตจะมีการดูดซับบน Aluminum Oxide- Coated Sand ได้อย่างรวดเร็วใน 60 นาทีแรก และจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชม.

Novak และคณะ, 1987 ได้การศึกษาการดูดซับซีเลเนียมบน Activated Alumina ที่พีเอช 6 พบว่าการดูดซับของซีเลไนท์มากกว่าซีเลเนท คือ 23200 $\mu\text{g/g}$ Activated Alumina และซีเลเนทได้ 2000 $\mu\text{g/g}$ Activated Alumina โดยการดูดซับของซีเลเนทจะเกิดจากแรงดูดทางไฟฟ้า (Electrostatic Attraction) เป็น outer – sphere surface complex ส่วน ซีเลไนท์ เกิดจากพันธะ Chemisorption เป็น inner – sphere surface complex นั่นคือ ซีเลไนท์มีพันธะที่แข็งแรงกว่าซีเลเนท Neal และคณะ, 1987 พบว่าเมื่อมี SO_4^{2-} จะไม่มีผลของพีเอชต่อการดูดซับของซีเลไนท์ การดูดซับของซีเลไนท์เหมือนกับ Orthophosphate เนื่องจากผลการทดลองให้ค่า Competition เท่ากัน เมื่อเติมความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากัน Hingston และคณะ, 1971 พบว่า การดูดซับที่มากที่สุดจะไม่ไวต่อการเปลี่ยนแปลงของความแรงไอออน (Pengchu and Sparks, 1990)

Wen-Hui Kuan และคณะ, 1998 ได้ศึกษาการกำจัด Se (IV) และ Se (VI) จากน้ำโดย พบว่า ผลของ Competition Ion จาก SO_4^{2-} มีผลต่อการดูดซับของ Se มากกว่า HCO_3^- .

Khaodhiar, S. และคณะ, 1999 ได้ศึกษาการดูดซับของ Cu^{2+} , Cr^{6+} , As^{3+} บน Iron-oxide-coated sand (IOCS) พบว่า Cu^{2+} ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับของ Cr และ As บนผิวของ IOCS การดูดซับ As จะลดลงอย่างชัดเจนเมื่อมี Cr ปนอยู่ในสารละลาย เนื่องจากผลโดยตรงของการแข่งขันกันเพื่อแย่งบริเวณดูดซับ แต่ As แทบจะไม่ผลต่อการดูดซับของใครเลย นอกจากนี้ Mesuere and Fish (1992) พบว่าประจุลบที่มีพันธะอ่อนๆ จะลดการดูดซับอย่างชัดเจนของประจุลบที่มีพันธะแข็งแรง เมื่อประจุลบที่อ่อนกว่ามีปริมาณมากเกินไปและพีเอชต่ำ.

จากการวิจัยที่ผ่านมาสามารถสรุปได้ว่า กากตะกอนมีส่วนประกอบหลักคือ ออกไซด์ของ แคลเซียม, ซิลิกา, อะลูมิเนียม, แมกนีเซียม และ เหล็ก อุดหนุนมีผลต่อการดูดซับคือจะทำให้การดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่ออุดหนุนเพิ่มขึ้น เวลาสัมผัสมีผลต่อการดูดซับคือ เวลาเพิ่มขึ้นจะทำให้มีการดูดซับได้มากขึ้น แต่เมื่อถึงเวลาสมดุล (Equilibrium Time) การดูดซับจะไม่เพิ่มขึ้นอีก พีเอชมีผลต่อการดูดซับของแต่ละสารแตกต่างกันออกไป สำหรับตะกั่ว เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น จะพบว่าการดูดซับตะกั่วบนกากตะกอนจะเพิ่มขึ้น สำหรับซีเลเนียม การดูดซับของซีเลเนียมบน Goethite จะลดลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงทำให้ต้องใช้เวลาในการเข้าสู่จุดสมดุลเพิ่มขึ้นด้วย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการดูดซับของตะกั่วและซีเลเนียมบนกากตะกอน ถึงปัจจัยต่างๆดังนี้ เวลาสัมผัส, พีเอช, ปริมาณกากตะกอน, ความเข้มข้นเริ่มต้น รวมถึงเมื่อมีเงื่อนไขเรื่องความแรงประจุตามสัดส่วนความแรงต่างๆมาเกี่ยวข้อง เพื่อใช้เป็นแนวทางในการทำนายการดูดซับเมื่อมีโลหะมากกว่า 1 ชนิดหรือการดูดซับในแหล่งน้ำตามธรรมชาติที่มีไอออนต่างๆปนอยู่ ดังนั้นจึงมีการกำหนดขอบเขตการวิจัยให้ศึกษาอย่างครอบคลุม กล่าวคือ กำหนดสัดส่วนความแรงประจุน้อยกว่า, เท่ากัน และมากกว่า เพื่อใช้เปรียบเทียบกัน