การดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays

ปิยมาภรณ์ จารุวงศ์[1] และ รัตนวรรณ เกียรติโกมล[1*]

Charuwong, P.[1] *and Kiattikomol, R.*[2*] *(2004).* **Removal of Organic Compounds from Aqueous Solution by Montmorillonite clays and Organo-clays**. *Suranaree J. Sci. Technol. 11:39-51.*

Received: Sep 4, 2003; Revised: Dec 1, 2003; Accepted: Jan 12, 2004

Abstract

The aim of this research was to investigate the feasibility of utilizing Montmorillonite and Organo-clays for the removal of organic compounds from aqueous solution. The Quaternary Ammonim Cations (QACs) used in the surface modification of Organo-clays were Tetramethylammonium (TMA), Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), Tetradecyltrimethylhexadecylammonium (TDMA) and Benzyldimethylammonium (BDHDMA). The targets of the removal were humic acid, methylene blue, methyl orange, phenol, 3-chlorophenol and naphthalene. From batch adsorption results, Montmorillonite clays and Organo-clays were able to uptake the studied organic compounds from aqueous solution. Organo-clays (HDTMA-clays, TDMA-clays and BDHDMA-clays) had the higher efficiency than Montmorillonite clay. From fixed-bed adsorption results, the capacity of adsorption depended on the contact time between the adsorbent and adsorbate. The capacity of adsorption increared with the contact time.

Keywords: Montmorillonite, Organo-clays, organic compounds, adsorption

บทคัดย่อ

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีอยู่ตามธรรมชาติ และ Organo-clays มาดูดซับสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในน้ำ สาร Quaternary Ammonium Cations (QACs) ที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงสมบัติพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ตามธรรมชาติให้เป็น Organo-clays ได้ Tetramethyl-ammonium (TMA), Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), Tetradecyltrimethylhexadecylammonium (TDMA) และ Benzyldimethylammonium (BDHDMA) สารอินทรีย์ที่ต้องการดูดซับจากน้ำได้แก่ กรดฮิวมิค เมธิลีนบลู เมธิออเรนจ์ ฟีนอล 3-คลอโรฟีนอล และแนฟธาลีน ในการทดลองแบบกะแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays สามารถดูดซับ

---

[1] *สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000*

[*] *ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ*

สารอินทรีย์จากน้ำได้ และพบว่า Organo-clays (HDTMA-clays, TDMA-clays และ BDHDMA-clays) มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ได้มากกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ สำหรับการทดลองแบบเบดนิ่ง พบว่า ความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ในระบบหอดูดซับขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการสัมผัสระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ปริมาณการดูดซับสารอินทรีย์จะมีปริมาณมากเมื่อระยะเวลาในการสัมผัสมาก

คำนำ

การพัฒนาอุตสาหกรรมและการขยายตัวของเมืองก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำซึ่งเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ สาเหตุหลักของการละเลยการบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ได้แก่ ค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียมีการลงทุนที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นหากสามารถปรับปรุงกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพแต่มีราคาถูกลง ก็อาจเป็นแรงจูงใจให้ภาคอุตสาหกรรมทำการบำบัดน้ำเสียเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปแล้วกระบวนการบำบัดน้ำเสียแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ กระบวนการทางกายภาพ และกระบวนการทางชีวภาพ

การดูดซับเป็นกระบวนการทางกายภาพอีกกระบวนการหนึ่งในการบำบัดน้ำเสียซึ่งมีความสำคัญมาก โดยเฉพาะในการกำจัดสารที่ไม่สามารถย่อยสลายได้โดยกระบวนการทางชีวภาพ (McKay, 1996) งานวิจัยนี้สนใจที่จะนำสารที่มีอยู่ในธรรมชาติ คือ แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite Clays) มาใช้เป็นตัวดูดซับในระบบการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากแร่ดินดังกล่าวมีราคาถูกและพบในประเทศไทย นอกจากนี้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยผ่านกระบวนการเผาไหม้

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีส่วนประกอบหลักคือ อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และซิลิกาออกไซด์ (SiO_4) ในลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น (Lamellar Structure) การเกิดช่องว่างระหว่างชั้นเหล่านี้จึงทำให้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติมีพื้นที่ผิวสูง ลักษณะโครงสร้างที่เป็นชั้นสามารถขยายตัวได้เมื่ออยู่ในของเหลว และชั้นโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติจะแสดงประจุเป็นลบ ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของประจุ โดย Al^{3+} ในชั้นโครงสร้างถูกแทนที่ด้วยประจุ Mg^{2+} ในแผ่นอลูมินาและ Al^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Si^{4+} ในแผ่นซิลิกาของชั้นโครงสร้างผลึกทำให้แร่ดินชนิดนี้แสดงประจุเป็นลบ เมื่อการแทนที่เกิดขึ้นมาก ๆ ประจุลบจะมีอำนาจสูงพอที่จะยึดไอออนบวกได้ ลักษณะโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ดังรูปที่ 1 (Wibulswas, 1999) นอกจากนั้นยังสามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติให้มีสภาพเหมาะสมกับการนำไปใช้ดูดซับสารปนเปื้อนที่ต่างชนิดกันในน้ำ เช่น การทำปฏิกิริยา (ion exchange) ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติด้วยสารลดแรงตึงผิวประเภท QACs เพื่อเปลี่ยนแปลงพื้นผิวในโครงสร้างของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ให้เหมาะกับการดูดซับสารอินทรีย์ (Dentel *et al.*, 1998; Michot; Pinnavaia, 1991; Gitipour *et al.*, 1997) ซึ่งแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวด้วยวิธีนี้มีชื่อเรียกโดยทั่วไปว่า Organo-clays ซึ่งวิธีการนี้ไม่ต้องใช้กระบวนการทางความร้อนซึ่งเหมาะสมที่จะทดลองนำแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays มาเป็นตัวดูดซับในระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อลดค่าใช้จ่าย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีอยู่ตามธรรมชาติและ Organo-clays เป็นตัวดูดซับในระบบการดูดซับแบบกะและแบบเบดนิ่ง โดยสารอินทรีย์ที่ต้องการ

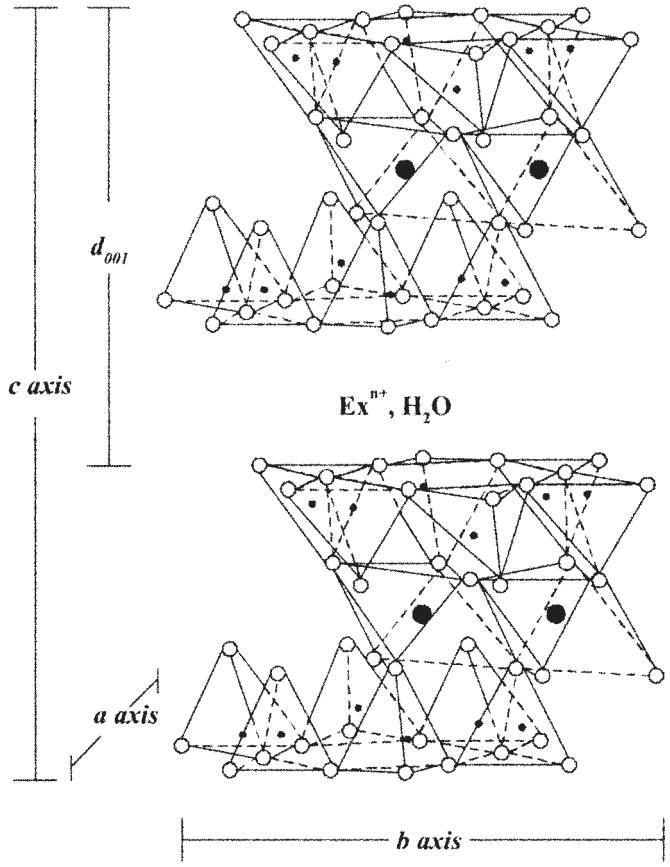

Figure 1. Ideal structure of Montmorillonite clays. Small black circles are Si^{4+}, big black circles are Al^{3+} or Mg^{2+}, open circles oxygen atoms. Exchange cations are water occupies the interlayer region.

ดูดซับจากน้ำมีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างกัน เช่น กรดฮิวมิค (Humic acid) เป็นสารอินทรีย์ที่พบทั่วไปในแหล่งน้ำธรรมชาติซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับคลอรีนที่ใช้ทั่วไปในระบบบำบัดน้ำเสีย แล้วเกิดเป็นสารก่อมะเร็ง เมธิลีนบลู (Methylene blue) เป็นสีอินทรีย์ (Dye) ที่มีประจุบวก เมธิลออเรนจ์ (Methyl orange) เป็นสีอินทรีย์ที่มีประจุลบ สีอินทรีย์ทั้งสองชนิดนี้พบมากในอุตสาหกรรมฟอกย้อมและสิ่งทอ ฟีนอล (Phenol) 3-คลอโรฟีนอล (3-Chorophenol) และแนฟธาลีน (Naphthalene) เป็นสารอินทรีย์สังเคราะห์ที่ประกอบด้วยวงเบนซีน (Benzene Ring) พบในน้ำยาทำความสะอาด

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยนิปปอนเคมีภัณฑ์อุตสาหกรรม จำกัด องค์ประกอบทางเคมี (ตารางที่ 1)

2. สารอินทรีย์ QACs ที่ใช้ได้แก่ TMA HDTMA TDMA และ BDHDMA จาก บริษัท ฟูลกา เคมีกา จำกัด ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 2-5

3. สารอินทรีย์ที่ต้องการดูดซับ 6 ชนิด ได้แก่ กรดฮิวมิค ($C_{36}H_{30}O_{15}N_2nH_2O$) เมธิลีนบลู เมธิลออเรนจ์ ฟีนอล 3-คลอโรฟีนอล และแนฟธาลีน ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 6-10

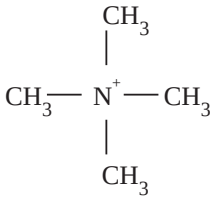

Figure 2. Structure of TMA.

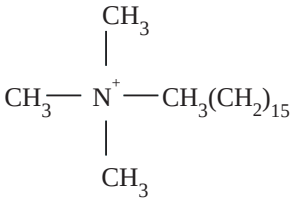

Figure 3. Structure of HDTMA.

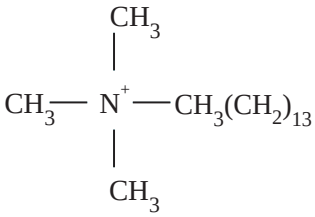

Figure 4. Structure of TDMA.

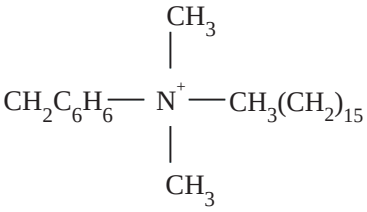

Figure 5. Structure of BDHDMA.

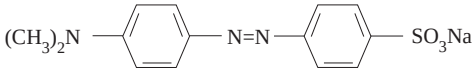

Figure 6. Structure of Methylene blue.

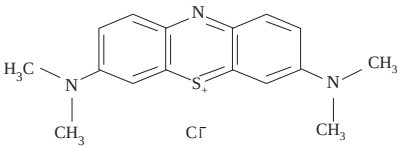

Figure 7. Structure of Methyl orange.

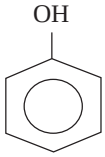

Figure 8. Structure of Phenol.

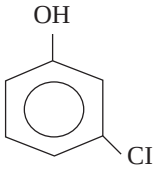

Figure 9. Structure of 3-Chorophenol.

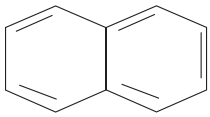

Figure 10. Structure of Naphthalene.

Table 1. Chemical composition (%w) of Montmorillonite clays.

SiO_2	56-60	MgO	1.5-2.0
Al_2O_3	16-18	CaO	1.9-2.1
Fe_2O_3	5-7	K_2O_3	0.3-0.5
Na_2O	2.4-3	TiO_2	1.2-1.5

วิธีการทดลอง

การเตรียม Organo-clays

เริ่มจากคำนวณหาปริมาณ QACs ที่ต้องใช้ในการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติจากสมการต่อไปนี้

ปริมาณ QACs ที่ต้องใช้

(g) = AxBxCxD

เมื่อ A คือ จำนวนเท่าของค่า Cation Exchange Capacity (CEC) ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติที่ต้องการปรับปรุงสภาพพื้นผิว

B คือ ค่า CEC ของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ มีค่าเท่ากับ 0.8 $\frac{meq}{g}$

C คือ ปริมาณแร่ดินมอนต์มอริล-โลไนต์ธรรมชาติที่ต้องการปรับปรุงสภาพพื้นผิว (g)

D คือ น้ำหนักโมเลกุลของสาร QACs ที่ต้องใช้

จากนั้นนำสาร QACs ตามปริมาณที่คำนวณได้ไปละลายน้ำกลั่น 1 ลิตร นำสารละลายที่ได้ไปเขย่ารวมกับแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ที่เตรียมไว้ด้วยเครื่องเขย่าแนวราบที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งค่าการนำไฟฟ้าเหลือน้อยกว่า 1.5 μS กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปบดให้ละเอียด เช่น การเตรียม Organo-clays (100%CEC-TMA-clay) ปริมาณ TMA ที่ต้องใช้คือ

น้ำหนักของ TMA =

$$1X0.8\ \frac{meq}{g}\ X\ 20\ (g)\ X\ 109.6\frac{g}{mole}\ X\ \frac{mole}{eq}\ X\ \frac{eq}{1000meq}\ =\ 1.7536\ g$$

จากนั้นศึกษาหาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays โดยใช้เครื่อง Automatic Surface Analyzer ASAP 2010 Micromeritics (เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนเฉลี่ย) เครื่อง Mastersizer (ขนาดอนุภาค) เครื่อง X-Ray Diffraction Bruker 5005 system (เพื่อศึกษาหาระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้าง) และ เครื่อง CHNS Analyzer CNS-2000 LECO (เพื่อศึกษาหาปริมาณคาร์บอน) (ตารางที่ 2)

Table 2. Physical and chemical properties of Montmorillonite clays and Organo-clays.

Adsorbents	BET Surface area (m^2/g)	Average pore (ηm)	Particle size (μm)	d_{001}, A°	Carbon content (g/100 g of adsorbent)
Montmorillonite clay	55.80	6.3	9.70	13.143	none
100%CEC-TMA-clay	82.60	3.9	9.22	14.718	0.2643
200%CEC-TMA-clay	97.70	3.7	12.72	14.623	-
50%CEC-HDTMA-clay	12.50	15.7	27.10	17.381	10.03
100%CEC-HDTMA-clay	9.00	17.9	57.20	21.325	16.51
200%CEC-HDTMA-clay	2.00	32.1	49.10	22.872	22.57
50%CEC-TDMA-clay	12.00	22.4	41.50	18.019	13.08
100%CEC-TDMA-clay	7.40	20.9	50.60	21.325	14.33
200%CEC-TDMA-clay	9.30	24.2	65.20	21.639	14.71
100%CEC-BDHDMA-clay	11.31	25.2	72.34	24.253	20.17

การทดสอบแบบกะ

นำตัวดูดซับ (ตารางที่ 2) เขย่ารวมกับสารละลายอินทรีย์แต่ละชนิดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ กัน ด้วยเครื่องเขย่าแนวราบธรรมดาที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 คืน เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งระยะเวลาเข้าสู่สมดุลประมาณ 15-120 นาที สำหรับตัวดูดซับแต่ละชนิด (ตารางที่ 3) จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงแยกที่ความเร็วรอบ 3,000 รอบต่อนาที เพื่อแยกแร่ดินจากสารละลายเป็นเวลา 30 นาที นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer รุ่น Cary 5E ของ Varian ที่ความยาวคลื่น (λ_{max}) (ตารางที่ 4) เพื่อหาความเข้มข้นที่เหลือในสารละลาย

นอกจากนั้นยังศึกษาผลของอุณหภูมิต่อระบบการดูดซับโดยทำการทดลองเช่นเดียวกันแต่เปลี่ยนจากเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบธรรมดาเป็นเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแนวราบแบบควบคุมอุณหภูมิ รวมทั้งทำการศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างต่อระบบการดูดซับโดยทำการทดลองเช่นเดียวกับกรณีการดูดซับสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิห้อง แต่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายอินทรีย์ โดยใช้ HCl 0.1 M และ NaOH 0.1 M

การทดลองแบบเบดนิ่ง

นำแร่ดินที่ใช้เป็นตัวดูดซับผสมทรายควอซเขย่าให้เข้ากัน (ใช้ทรายควอซ 26 และ 52 กรัม สำหรับความสูงของเบดนิ่ง 10 และ 20 เซนติเมตร ตามลำดับ) แล้วบรรจุในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร สูง 40 เซนติเมตร โดยใช้ใยแก้วรองรับตัวดูดซับผสมทรายเพื่อป้องกันการอุดตัน จากนั้นปล่อยสารละลายอินทรีย์ไหลผ่านคอลัมน์ โดยใช้ปั๊มไดอะแฟรมที่แรงดันปั๊มเท่ากับศูนย์ สโตรกเท่ากับสาม (ปั๊มของ Prominent

Table 3. Equilibrium of Montmorillonite clays and Organo-clays.

Solutions	Adsorbents	Initial concentration (mg/L)	Equilibrium time, (min)	R^2	k_2 (g/min-mg)
Humic acid	Montmorillonite clay	160	20	0.9951	0.0095
		200	20	0.9791	0.0023
	100%CEC-HDTMA-clay	160	90	0.9934	0.0024
Methylene	Montmorillonite clay	100	15	0.9302	0.0032
		200	15	0.9911	0.0013
	50%CEC-HDTMA-clay	100	120	0.9020	0.0147
		200	120	0.9303	0.0106
Methyl orange	100%CEC-HDTMA-clay	40	200	0.9806	0.0006
		80	300	0.5489	0.0001
Phenol	100%CEC-HDTMA-clay	60	60	0.9989	2.0916
		120	240	0.7346	0.0975
3-Chorophenol	200%CEC-HDTMA-clay	100	120	0.9478	0.0004
		200	120	0.9715	0.0014
Naphthalene	150%CEC-HDTMA-clay	10	40	0.9957	0.0351
		20	40	0.9985	0.0519

Fluid Contr. รุ่น CONBO806PP108A101) เก็บตัวอย่างสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ที่ระยะเวลาต่าง ๆ กัน แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารอินทรีย์ที่เหลือในสารละลาย

ผลการทดลอง

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวดูดซับ

จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลอง (ตารางที่ 2) พบว่า Organo-clays มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติและมีรูพรุนเฉลี่ยกว้างขึ้น เนื่องจาก QACs เข้าไปอยู่ในรูพรุนของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ ทำให้พื้นที่ผิวอิสระของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติลดลง ทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ขึ้น ยกเว้น TMA-clays ที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ เนื่องจากขนาดประจุบวกของ TMA มีขนาดเล็กทำให้พื้นที่ผิวและรูพรุนของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มขึ้น (Kulladapu and Boyd, 1995) จากผลการศึกษาโดยใช้ XRD พบว่าเมื่อ QACs เข้าไปอยู่ในรูพรุนของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้าง (d_{001}) ของ Organo-clays มีค่ามากกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ เมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอนบนตัวดูดพบว่าปริมาณคาร์บอนบน Organo-clays ขึ้นอยู่กับปริมาณคาร์บอนในโครงสร้างของสาร QACs ที่นำมาปรับปรุงคุณสมบัติ เช่น Organo-clays ที่ถูกปรับปรุงด้วยสาร QACs เป็นปริมาณหนึ่งเท่าของค่า CEC (100%CEC-clays) จะมีปริมาณคาร์บอนเป็นดังนี้คือ BDHDMA-clay > HDTMA-clay > TDMA-clay > TMA-clay นอกจากนั้นแล้วปริมาณคาร์บอนยังขึ้นอยู่กับปริมาณสาร QACs ที่นำมาปรับปรุงคุณสมบัติ ดังนี้คือ 200%CEC- > 100%CEC- > 50%CEC- (HDTMA-clays และ TDMA-clays) แสดงว่า สาร QACs ที่นำมาปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกกับ Na^+ และ Ca^{2+} ที่มีอยู่ในแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติจริง

การศึกษา kinetics การดูดซับ

จากการศึกษา kinetics การดูดซับสารอินทรีย์ด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays (ตารางที่ 3) พบว่า ระยะเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุลการดูดซับสารอินทรีย์ของ Organo-clays นานกว่าการดูดซับด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และพบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายอินทรีย์ไม่มีผลต่อระยะเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุล ยกเว้นระบบของเมธิลออเรนจ์ และฟีนอล

เมื่อวิเคราะห์ kinetics การดูดซับอย่างง่ายตามสมการ Pseudo–First Order Equation และ Pseudo-Second Order Equation ซึ่งแสดงดังสมการ พบว่าลักษณะการดูดซับสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ เป็นแบบ Pseudo-Second Order ยกเว้นการดูดซับเมธิลีนบลูด้วย Organo-clays เป็นแบบ Pseudo-First Order

Pseudo–First Order Equation:

$$log(q_e - q_t) = logq_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$

Pseudo–Second Order Equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

เมื่อ k_1 และ k_2 คือ ค่า Rate Constant ของการดูดซับแบบ Pseudo–First Order และ Pseudo-Second Order ตามลำดับ

Table 4. UV maximum wavelength (λ_{max}) of adsorbate studied.

Adsorbates	Humic acid	Methylene blue	Methyl orange	Phenol	3-Chlorophenol	Napthalene
λ_{max} (ηm)	400.00	698.00	463.33	268.89	277.00	275.00

q_e คือ ปริมาณการดูดซับสารที่สภาวะสมดุล (mg/g)

q_t คือ ปริมาณการดูดซับสารที่เวลา t (mg/g)

t คือ เวลาที่ทำการดูดซับขณะนั้น (min)

การดูดซับสารอินทรีย์โดยกระบวนการดูดซับแบบกะ

ผลการดูดซับสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิคงที่

เมื่อศึกษาความสามารถของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays ในการดูดซับสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิคงที่ พบว่าส่วนใหญ่ปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับโดย Organo-clays จะมากกว่าปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ ยกเว้น TMA-clays ที่ไม่สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ เนื่องมาจากขนาดประจุบวกของ TMA มีขนาดเล็ก และมีค่า Hydration สูง (Sanchez-Camazano and Sanchez-Martin, 1994) ผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติจากชอบน้ำ (Hydrophilic) เป็นชอบสารอินทรีย์ (Organophilic) ได้ ดังนั้นลักษณะพื้นผิวของ TMA-clays จึงสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ในปริมาณน้อย เช่น การดูดซับกรดฮิวมิค (รูปที่ 11) นอกจากนั้นยังพบว่าลักษณะของหมู่อัลคิล (Alkyl Group) บน QACs ที่ใช้ปรับปรุงสมบัติของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีผลต่อปริมาณการดูดซับสารอินทรีย์ เช่น 100%CEC-BDHDMA-clay สามารถดูดซับแนฟธาลีนได้ดีกว่าตัวดูดซับชนิดอื่นเนื่องจาก BDHDMA มีหมู่อัลคิลเป็นวงเบนซีน ส่วนแนฟธาลีนจะประกอบด้วยวงเบนซีนสองวงเช่นเดียวกัน ทำให้ความสามารถของตัวดูดซับชนิดนี้ดีกว่าตัวดูดซับชนิดอื่น ส่วนใหญ่แล้วตัวดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีคือ Organo-clays ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติด้วยสาร QACs ที่มีหมู่อัลคิลยาว และมีปริมาณสาร QACs บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มาก การดูดซับสารอินทรีย์ของ Organo-clays เกิดจากแรงกระทำระหว่างสารอินทรีย์กับหมู่อัลคิลของ QACs บนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Hydrophobic Interaction)

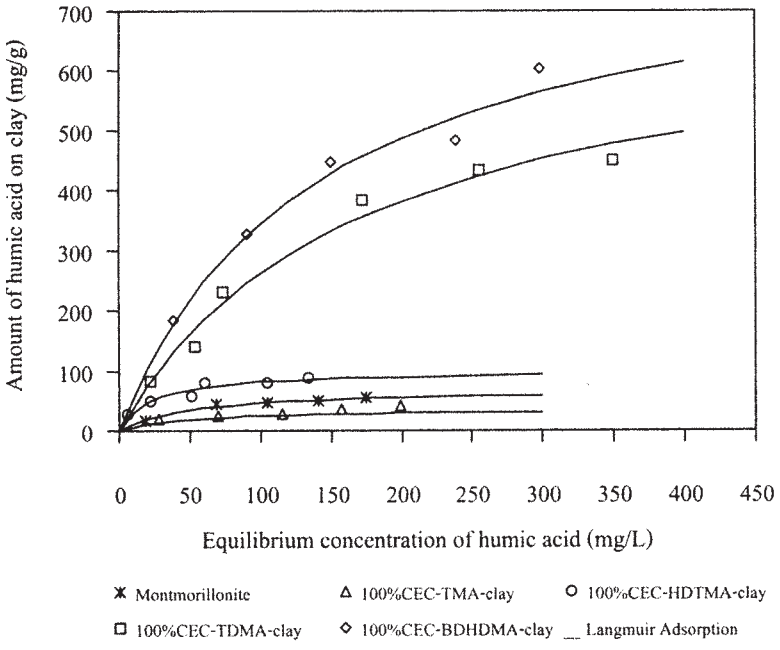

Figure 11. Adsorption isotherm of humic acid on various clays.

แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมีของสารอินทรีย์ที่ต้องการดูดซับด้วยเช่น การดูดซับเมธิลีนบลู พบว่า Organo-clays มีความสามารถในการดูดซับเมธิลีนบลูได้น้อยกว่าแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ นั้นเป็นเพราะว่า QACs ที่ใช้ปรับปรุงคุณสมบัติแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติทำให้ความสามารถในการดูดซับเมธิลีนบลูมีค่าลดลง เนื่องจากเมธิลีนบลูเป็นสีอินทรีย์มีประจุบวก และกลไกการดูดซับเมธิลีนบลูบนแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเกิดขึ้นด้วยการแลกเปลี่ยนประจุบวกระหว่างเมธิลีนบลูกับ Na^+ และ Ca^{2+} ที่มีอยู่ในแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ แต่สำหรับ Organo-clays Na^+ และ Ca^{2+} ที่มีอยู่ในแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ QACs ไปหมดแล้วจึงไม่เหลือประจุบวกของ Na^+ และ Ca^{2+} บนพื้นผิวทำให้ความสามารถในการดูดซับเมธิลีนบลูเกิดขึ้นได้น้อย (ตารางที่ 5)

Langmuir Adsorption Isotherm

เป็นรูปแบบการแสดงระบบของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ตัวถูกดูดซับถูกจำกัดให้ปกคลุมตัวดูดซับเพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ไม่มีการซ้อนทับกันของโมเลกุล แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$q = \frac{ac_e}{1+bc_e}$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สมดุลหลังการดูดซับ (mgL^{-1})

q คือ ปริมาณตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับ (mgg^{-1})

a, b คือ ค่าคงที่

สามารถจัดใหม่ได้เป็น

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{a} + \frac{bc_e}{a}$$

เมื่อ *a/b* คือ maximum monolayer capacity

ผลของอุณหภูมิและความเป็นกรด-ด่างของระบบ

เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถการดูดซับสารอินทรีย์พบว่าการดูดซับสารอินทรีย์

Table 5. Property of adsorbates and adsorbents, the best of adsorbent for each adsorbate.

Adsorbates: **Property of adsorbate**	**Adsorbents:** **Property of QACs**	***Maximum monolayer capacity (mg/g)**
Humic acid: substance has a part of hydrophobic and hydrophilic	200%CEC-TDMA-clay long alkyl group	1,000.00
Methylene blue: cation dye	Montmorillonite clays: surface area is anion charge	322.6
Methyl orange: anion dye	200%CEC-HDTMA-clay long alkyl group	196.08
Phenol: Benzene ring, height solubility	Organo-clays: they have long alkyl group	-
3-Chorophenol: Benzene ring, low solubility	200%CEC-HDTMA-clay long alkyl group	131.58
Naphthalene: Benzene ring, ideal hydrophobic	100%CEC-BDHDMA-clay long alkyl group and benzene ring	-

* From Langmuir Adsorption Isotherm

ด้วยแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีเมื่ออุณหภูมิของระบบต่ำ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเหมือนปฏิกิริยาการดูดซับโดยทั่วไป ส่วนผลของความเป็นกรด-ด่างของระบบต่อความสามารถการดูดซับสารอินทรีย์ พบว่าจะแตกต่างกันไปตามลักษณะของตัวดูดซับและสารที่ต้องการดูดซับ (ตารางที่ 6)

การดูดซับสารอินทรีย์โดยกระบวนการดูดซับแบบเบดนิ่ง

จากการศึกษาความสามารถการดูดซับของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติ และ Organo-clays ในระบบต่อเนื่อง เช่น ในระบบเบดนิ่ง 100%CEC-BDHDMA-clay สำหรับการดูดซับ กรดฮิวมิค เมธิลออเรนจ์ ฟีนอล 3-คลอโรฟีนอล และแนฟธาลีน ในระบบหอดูดซับ ส่วนการดูดซับเมธิลีนบลูใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ ตัวดูดซับที่เลือกใช้ในการทดลองแบบเบดนิ่งมาจากผลการทดลองแบบกะ ที่ความสูงเบดนิ่ง 20 เซนติเมตร อัตราการไหล 9.7 มิลลิลิตรต่อนาที (ตารางที่ 7) จากผลการทดลองพบว่า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาตรที่จุดเบรคทรู (จุดที่ตัวดูดซับหมดสภาพในการดูดซับมีค่าเท่ากับ 0.005 เท่าของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารสะลาย) มีค่าลดลง (รูปที่ 12) เนื่องจากระยะเวลาสัมผัสระหว่างสารละลายอินทรีย์กับตัวดูดซับมีค่าน้อยลงทำให้ตัวดูดซับสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้น้อย สำหรับการดูดซับฟีนอลด้วย 100%CEC-BDHDMA-clay ไม่สามารถหาปริมาตรที่จุดเบรคทรูได้เนื่องจากตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลองมีความสามารถในการดูดซับฟีนอลได้น้อย

จากการเปรียบเทียบผลการทดลองแบบเบดนิ่งกับการทดลองแบบกะ พบว่ามีความเป็นไปได้ใน การดูดซับสารอินทรีย์ในระบบหอดูดซับแบบเบดนิ่ง จะเห็นว่าประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ในช่วง 50-80 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นอยู่กับสภาวะการทดลองที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารสะลายอินทรีย์ต่ำ

Table 6. Property of adsorbates and adsorbents in the best condition.

The best condition	Adsorbates: Property of absorbate at best condition	Adsorbents: Property of absorbent at best condition
Acid	Humic acid: Cation	Montmorillonite clays: Anion
Base	Methylene blue: Organic compound has cationic dye	50%CEC-HDTMA-clay and 100%CEC-HDTMA-clay organophilic adsorbent
pH didn't influence the adsorption	Methylene blue: Organic compound has caionic dye	Montmorillonite clays: Base: small spacing Acid: competition between methylene blue and hydrogen ion
	Methyl orange: Base: organic compound has anionic dye Acid: methyl orange changes form	100%CEC-HDTMA-clay Organophilic adsorbent
	Naphthalene: Acid: organic compound has benzene ring Base: naphthalene changes form	200%CEC-HDTMA-clay Organophilic adsorbent

Table 7. The results of fixed bed at height of fixed bed 20 cm and flow rate 9.7 mL/min.

Solutions	Initial concentration (mg/L)	Amount of adsorbent (g)	Contact time, (minL/mg)	Breakthrough volume (mL)
Humic acid	40.00	2.7368	0.0920	4,060.5
	73.38	2.7368	0.0488	1,873.0
Humic acid*	40.00	1.0612	0.0911	334.0
Methylene blue	2.50	1.0612	1.5146	93,680.0
	15.00	1.0612	0.2402	6,918.0
Methyl orange	25.00	2.7368	0.1443	2,291.0
	50.00	2.7368	0.0743	1,380.0
3-Chorophenol	20.00	2.7368	0.1826	881.0
	50.50	2.7368	0.0732	349.0
Naphthalene	30.00	2.7368	0.1134	3,917.0

*Height of fixed bed 10 cm

$$\textit{Contact time}^{8} = \frac{\textit{volume of fixed bed}}{\textit{(flow rate) (initial concentration)}}$$

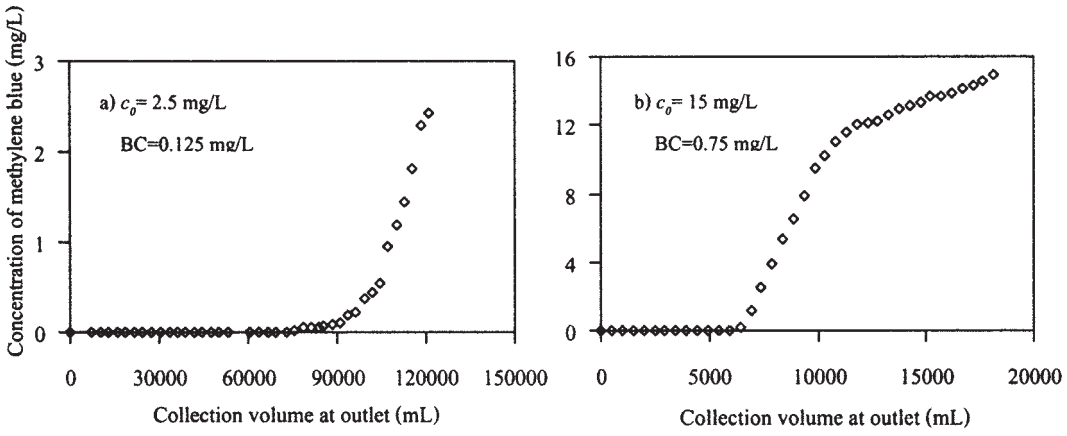

Figure 12. Breakthrough volume of methylene blue by Montmorillonite clays at height of fixed bed 20 cm, 2% of Montmorillonite clays and volume flow rate 9.7 mL/min. *Breakthorugh concentration (BC)* = 0.05* *initial concentration* (c_0).

Table 8. Comparison of adsorbate amount between batch and fixed bed adsorption.

Solutions	Initial concentration (mg/L)	Fixed bed (cm)	Amount of adsorbent (g)	Amount of adsorbate per adsorbent (g/g)		Efficiency (%)
				Batch	Fixed bed	
Humic acid	40.00	10.00	1.0612	833.33	640.87	70.90
Methylene blue	2.50	20.00	1.0612	322.60	253.53	78.59
	15.00	20.00	1.0612	322.60	138.38	42.90
Methyl orange	25.00	20.00	2.7368	126.58	70.32	55.55
	50.00	20.00	2.7368	126.58	69.39	54.82

$$Efficiency\ (\%) = \frac{(amount\ of\ batch\ adsorption - amount\ of\ fixed\ bed\ adsorption) * 100}{amount\ of\ batch\ adsorption}$$

ประสิทธิภาพการดูดซับสารอินทรีย์จะมีค่ามากกว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสูง (ตารางที่ 8)

สรุปผลการทดลอง

แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ และ Organo-clays สามารถดูดซับสารอินทรีย์จากน้ำได้ และ Organo-clays ที่ถูกปรับปรุงด้วย QACs ที่มีแขนของหมู่อัลคิลยาวสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดี เนื่องจากการปรับปรุงคุณสมบัติแร่ดินมอนต์มอริล-โลไนต์ธรรมชาติด้วยสาร QACs ทำให้ลักษณะพื้นผิวของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ธรรมชาติเปลี่ยนไปจากชอบน้ำเป็นชอบสารอินทรีย์ ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสารอินทรีย์ แต่ทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ อุณหภูมิ และความเป็นกรด-ด่างของระบบ สำหรับการทดลองแบบเบดนิ่งพบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับสารอินทรีย์ขึ้นอยู่กับสภาวะการทดลอง เช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายอินทรีย์ต่ำจะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูง เนื่องจากมีระยะเวลาสัมผัสระหว่างตัวดูดซับกับสารละลายมีค่ามาก

เอกสารอ้างอิง

Dentel, S.K., Jamrah, A.L. and Sparks, D.L. (1998). Sorption and co-sorption of 1-2-4-trichloro-benzene and tannic acid by organo-clays. Water Research. 32:3689-3697.

Gitipour, S., Bowers, M.T. and Bodocsi, A. (1997). The use of modified Bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil. Journal of Colloid and Interface Science. 196:191-198.

Kulladapu, R.K. and Boyd, S.A. (1995). Tetramethylphosphonium-and Tetramethylamethyl ammonium- Smectite as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: Effect of water on adsorption efficiency. Clays and Clay Minerals. 43:318-323.

McKay, G. (1996). Use of adsorbent for the removal of pollutants from Wastewaters. CRC Press Inc., New York.

Michot, L.J. and Pinnavaia, T.J. (1991). Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. Clays and Clay Minerals.

39(6):634-641.

Wibulswas, R. (1999). Removal of organic compounds from water using modified montmorillonite [Ph.D. thesis]. Imperial College of Science Technology & Medicine, University of London.

Sanchez-Camazano, M. and Sanchez-Martin, M.J. (1994). Organo-clays as adsorbents for azinphosmethyl and dichlorvos in aqueous medium. Water, Air and Soil Pollution. 74:19-28.