

การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง
ที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชามลพิษสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2560

**SELECTIVE RECOVERY OF HEAVY METALS
USING CASSAVA PEEL AFTER ADSORPTION FROM
ELECTROPLATING WASTEWATER**



Kanokphon Phaisanthia

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science in Environmental Pollution and Safety**

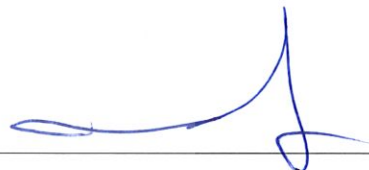
Suranaree University of Technology

Academic Year 2017

การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือก
โดยใช้เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักศึกษานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(รองศาสตราจารย์ ดร.นเรศ เชื้อสุวรรณ)

ประธานกรรมการ



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิราภรณ์ โพธิ์วิชานนท์)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รองศาสตราจารย์ ดร.ประหัด โภคจิตติกุล)

กรรมการ



(ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม่นศิริ)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาความเป็นสากล



(อาจารย์ ดร.ชลาลัย หาญเจนลักษณ์)

คณบดีสำนักวิชาสาธารณสุขศาสตร์

กนกพร ไพรสันเทียะ : การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง
ที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ (SELECTIVE RECOVERY OF HEAVY
METALS USING CASSAVA PEEL AFTER ADSORPTION FROM
ELECTROPLATING WASTEWATER) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ดร.สิราภรณ์ โพธิวิชยานนท์, 191 หน้า.

การศึกษาการดูดซับ โลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบ โลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง
โลหะหนักที่ทำการศึกษาได้แก่ นิกเกิล โครเมียมและทองแดง มีวัตถุประสงค์แรกเพื่อศึกษาสถานะที่
เหมาะสมในการดูดซับ ได้แก่ เวลาในการดูดซับ pH และปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง รวมถึง
ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนัก วัตถุประสงค์ที่สองเพื่อศึกษาชนิดกรดที่ใช้ในการย่อยเถ้าเปลือก
มันสำปะหลัง จากนั้นได้ศึกษาประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมัน
สำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก

ผลการศึกษาพบว่าสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิล โครเมียมและทองแดงได้แก่
การใช้ปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง 7.5 กรัมต่อน้ำเสีย 100 มิลลิลิตร ในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม
และทองแดงจากความเข้มข้นเริ่มต้น 7.98, 17.88 และ 6.83 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้เหลือเพียง 0.55,
2.13 และน้อยกว่า 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดที่ pH 4 เท่ากับร้อยละ
93.10, 88.10 และ 99.85 ตามลำดับ เวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ โลหะหนักคือ 300 นาที ผลของ
ชนิดกรดในการย่อยสลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง (microwave acid digestion) พบว่า กรดทั้ง 3 ชนิด
ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก และกรดผสมไนตริกไฮโดรคลอริก สามารถนำโลหะหนัก
ออกจากเถ้าเปลือกมันสำปะหลังได้ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ได้เลือกใช้สารละลายเถ้า
เปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก เนื่องจากไม่มีสารรบกวนในการตกตะกอน สำหรับผลการศึกษา
การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังพบว่าประสิทธิภาพ
การนำโลหะหนักกลับคืนของนิกเกิลมีค่ามากที่สุด รองลงมาคือโครเมียม และทองแดง คิดเป็น
ร้อยละ 98.05, 97.85 และ 95.61 ตามลำดับ

สาขาวิชามลพิษสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย
ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อนักศึกษา 17m2

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ส.ป. - 1

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ส.ป. - 1

KANOKPHON PHAISANTHIA : SELECTIVE RECOVERY OF HEAVY METALS USING CASSAVA PEEL AFTER ADSORPTION FROM ELECTROPLATING WASTEWATER. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SIRAPORN POTIVICHAYANON, Ph.D., 191 PP.

HEAVY METALS/ CASSAVA PEEL/ ADSORPTION/ WASTEWATER

This study used cassava peel as a biosorbent for removal of heavy metals; Ni, Cr and Cu, from real electroplating wastewater. The objectives are to investigate the optimum factors including adsorption time, pH and adsorbent dosage for heavy metals adsorption and efficiency; to study types of acid used for cassava peel ash digestion, and to study recovery efficiency after adsorption.

The results showed that 7.5 g of cassava peel per 100 ml of wastewater at pH 4 was suitable for Ni, Cr and Cu adsorption in reducing metals concentrations from 7.98, 17.88 and 6.83 mg/l to 0.55, 2.13 and less than 0.01 mg/l with the highest adsorption efficiency of 93.10, 88.10 and 99.85%, respectively. The adsorption time reached equilibrium at 300 minutes. In addition, Ni, Cr and Cu concentrations in hydrochloric acid, nitric acid and Aqua regia solution were similar. However, heavy metals in nitric acid solution were used in selective recovery study. Finally, recovery efficiency exhibited that Ni recovery was the highest at 98.05% while Cr and Cu recovery were 97.85 and 95.61%, respectively.

School of Environmental pollution and safety

Academic year 2017

Student's Signature 

Advisor's Signature 

Co-Advisor's Signature 

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณคณะบุคคลต่าง ๆ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำ ช่วยเหลืออย่างดียิ่งทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

ผศ. ดร. สิริภรณ์ โพธิวิชยานนท์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาอนามัยสิ่งแวดล้อม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษา ให้การอนุเคราะห์อุปกรณ์และสารเคมีในการทดลอง อีกทั้งช่วยแก้ปัญหาและช่วยให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยอย่างดียิ่ง รวมทั้งช่วยตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ผศ. ดร. ขนิษฐา มีวาสนา อาจารย์ประจำสาขาวิชาอาชีวอนามัยและความปลอดภัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ให้คำปรึกษาด้านวิชาการรวมทั้งให้กำลังใจมาโดยตลอด

รศ. ดร.นเรศ เชื้อสุวรรณ อาจารย์ประจำสาขาวิชาอนามัยสิ่งแวดล้อม ที่ให้โอกาสในการศึกษาต่อในสาขาวิชามลพิษสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย รวมทั้งถ่ายทอดความรู้ทางวิชาการให้คำปรึกษาแนะนำแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

รศ. ดร. ประหยัด โภคจิตติคุณต์ อาจารย์ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้เกียรติเป็นประธานในการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ และให้คำปรึกษาเพื่อปรับปรุงงานวิจัยให้มีคุณภาพและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

คณาจารย์ประจำสาขาอนามัยสิ่งแวดล้อมทุกท่าน ที่ให้ข้อสังเกตและให้คำแนะนำในการทำให้งานวิจัยนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยในครั้งนี้ รวมถึงคุณจรินทร์ กิจเลิศพรไพโรจน์ คุณชัยวัฒน์ คงมันกลาง คุณสุรีพร อ่อนเจริญ เจ้าหน้าที่ฝ่ายห้องปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และช่วยอำนวยความสะดวกด้านการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณบุญชู บุญทา คุณธงชัย ป้องหานาค เพื่อนร่วมงานที่ให้การสนับสนุนประสานงานในการจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ อาทิ เปลือกมันสำปะหลัง และตัวอย่างน้ำทิ้งจากการชุบโลหะ และขอขอบพระคุณบิดามารดาและครอบครัว เพื่อนและศิษย์ร่วมสถาบันที่ให้การช่วยเหลือด้านการดำเนินงานวิจัยและให้กำลังใจตลอดมา

กนกพร ไพรสันเทียะ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ต
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
1.5 คำอธิบายศัพท์.....	4
2 ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 โลหะหนัก.....	6
2.1.1 คุณลักษณะของโลหะหนัก.....	6
2.1.2 แหล่งที่มาและอันตรายของโลหะหนัก	9
2.1.3 ผลกระทบของโลหะหนักต่อสิ่งแวดล้อม.....	10
2.2 การชุบโลหะ	11
2.2.1 หลักการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า.....	11
2.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า	12
2.2.3 ประเภทการชุบโลหะ	13
2.3 น้ำเสียจากการชุบโลหะ	14
2.3.1 คุณลักษณะน้ำเสียจากการชุบโลหะ	14

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4	วิธีการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียอุตสาหกรรม.....	16
2.4.1	การสร้างตะกอนการรวมตะกอน (coagulation/flocculation).....	16
2.4.2	การลอยตัว (floatation).....	17
2.4.3	การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction).....	17
2.4.4	ซีเมนต์เทชัน (cementation).....	17
2.4.5	การทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (complexation).....	17
2.4.6	การดูดซับ (adsorption).....	18
2.5	การดูดซับ (adsorption).....	18
2.5.1	ประเภทของการดูดซับ.....	18
2.5.2	กลไกการดูดซับ.....	18
2.5.3	การดูดซับทางชีวภาพ (biosorption).....	19
2.5.4	ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ.....	21
2.5.5	คุณสมบัติของตัวดูดซับที่ดี.....	21
2.5.6	สมมูลการดูดซับ (adsorption isotherm).....	22
2.5.7	ตัวดูดซับเปลือกมันสำปะหลัง.....	25
2.6	การนำโลหะหนักกลับคืน (heavy metals recovery).....	27
2.6.1	การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange).....	27
2.6.2	วิธีการกรองผ่านเมมเบรน (membrane treatment).....	27
2.6.3	การตกตะกอนทางเคมี (precipitation).....	27
2.7	การตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation).....	27
2.7.1	การละลายของตะกอน.....	28
2.7.2	วิธีการตกตะกอน.....	28
2.7.3	ปัจจัยที่มีผลต่อการตกตะกอนทางเคมี.....	30
2.7.4	สารที่ใช้ในการตกตะกอนทางเคมี (precipitant).....	34
2.7.5	ข้อดีของการตกตะกอนด้วยสารเคมี.....	35
2.8	การย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion).....	35
2.8.1	กลไกการให้ความร้อน.....	36

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.8.2	เครื่องมือ.....	37
2.8.3	ปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในการใช้เครื่องย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ.....	39
2.9	หลักการการทำงานของเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).....	40
2.9.1	องค์ประกอบที่สำคัญของเครื่อง AAS.....	40
2.9.2	การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค AAS (quantitative analysis).....	44
2.9.3	ผลกระทบของสิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์ (interference effects).....	45
3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	47
3.1	การวางแผนการทดลอง.....	47
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลอง.....	47
3.3	วัสดุและสารเคมี.....	49
3.3.1	วัสดุในการทดลอง.....	49
3.3.2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	51
3.4	สถานที่ทำการวิจัย.....	52
3.5	การเตรียมวัตถุดิบในการทดลอง.....	52
3.5.1	การเตรียมตัวอย่างเปลือกมันสำปะหลังในการดูดซับโลหะหนัก.....	52
3.5.2	การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยว.....	52
3.5.3	การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม.....	53
3.5.4	การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียจากการชุบโลหะ.....	53
3.6	การศึกษาการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียสังเคราะห์.....	54
3.6.1	การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยว.....	54
3.6.2	การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะ หนักชนิดผสม.....	55
3.7	การศึกษาการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียจากการชุบโลหะ.....	55
3.7.1	การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ.....	55
3.7.2	การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการดูดซับ.....	57

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.7.3 การศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่เหมาะสมและไอโซเทอมในการดูดซับ	57
3.8 การศึกษาการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะในน้ำเสียจากการชุบโลหะ.....	58
3.8.1 การเตรียมถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ	58
3.8.2 การศึกษาการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียโดยวิธีย่อยโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ	58
3.9 การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์.....	59
3.9.1 การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์	60
3.9.2 การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ ..	60
3.10 การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายที่ถ้ำเปลือกมันสำปะหลังโดยวิธีการตกตะกอน	62
3.10.1 การตกตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดง	62
3.10.2 การศึกษาการนำโครเมียมกลับคืนจากสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง....	62
3.10.3 การศึกษานำทองแดงกลับคืนจากสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง	63
3.10.4 การศึกษานำนิกเกิลกลับคืนจากสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง	63
3.11 การวิเคราะห์ข้อมูล	64
3.11.1 การดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจากการชุบโลหะ	64
3.11.2 ผลของชนิดกรดต่อการย่อยถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง	66
3.11.3 ผลของ pH ต่อการตกตะกอนโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์.....	66
3.11.4 การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง 66	66
3.11.5 การเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้ง	67
3.12 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ	67
3.13 สรุปขั้นตอนการศึกษาวิจัย	67
4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	77

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1	ผลของ pH ที่มีต่อการดูดซับโลหะหนักชนิดเดียวในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือก มันสำปะหลัง	77
4.1.1	นิกเกิล	77
4.1.2	โครเมียม.....	78
4.1.3	ทองแดง.....	79
4.2	ผลของ pH ที่มีต่อการดูดซับโลหะหนักชนิดผสมในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือก มันสำปะหลัง	83
4.3	การศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง....	87
4.3.1	ผลการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักของเปลือกมันสำปะหลัง	88
4.3.2	ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังใน น้ำเสียจากการชุบโลหะ	94
4.3.3	ผลการศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังต่อการดูดซับโลหะหนัก.....	95
4.3.4	ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ	99
4.4	ผลการศึกษาการนำโลหะหนักออกจากเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะ หนักในน้ำเสีย	105
4.4.1	การเตรียมเอาเปลือกมันสำปะหลัง	105
4.4.2	การศึกษานิคของกรดในการย่อยเอาเปลือกมันสำปะหลัง.....	106
4.5	การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนัก.....	112
4.5.1	การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรม คอมพิวเตอร์	112
4.5.2	การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลาย สังเคราะห์.....	117
4.6	การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายที่ได้จากการย่อยเอา เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ	120
4.6.1	การศึกษากการตกตะกอนโครเมียมในสารละลายเอาเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่าน การดูดซับโลหะหนัก	121

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.6.2 การศึกษาการตกตะกอนของทองแดงในสารละลายแฉ่ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก.....	122
4.6.3 การศึกษาการตกตะกอนนิกเกิลในสารละลายแฉ่ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก	122
4.7 การประเมินค่าใช้จ่ายเบื้องต้นในการดำเนินงาน	128
5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	132
5.1 การศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง.....	133
5.2 การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายแฉ่ำเปลือกมันสำปะหลัง	134
5.3 ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม.....	135
รายการอ้างอิง.....	136
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. รูปประกอบการทดลอง.....	146
ภาคผนวก ข. มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ...	153
ภาคผนวก ค. ผลการทดลองการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง	160
ภาคผนวก ง. ผลการทดลองการศึกษานิคของกรดในการย่อยแฉ่ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ.....	173
ภาคผนวก จ. ผลการทดลองการศึกษา pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนัก	177
ภาคผนวก ฉ. บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ระหว่างศึกษา.....	183
ประวัติผู้เขียน	191

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	แหล่งที่มาและอันตรายจากโลหะหนัก.....9
2.2	เกณฑ์ปริมาณโลหะหนักสูงสุดที่อนุ โลมให้มีการปนเปื้อนได้ในน้ำเสียที่ระบายออกจาก โรงงานอุตสาหกรรม.....11
2.3	คุณลักษณะน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ โดยทั่วไป.....15
2.4	ลักษณะน้ำเสียจากจากโรงงานชุบโลหะขนาดกลางและขนาดเล็ก.....16
2.5	ปริมาณการดูดซับโลหะต่อกรัมตัวดูดซับสูงสุดโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง.....26
2.6	ค่า pH น้อยที่สุดในการตกตะกอนโลหะหนักด้วยไฮดรอกไซด์อย่างสมบูรณ์.....33
2.7	เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการย่อยแบบ Single mode และ Multi mode.....38
3.1	ตัวแปรในการทดลองการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมัน สำปะหลัง.....56
3.2	ตัวแปรในการศึกษาการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับ โลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ.....59
3.3	ตัวแปรในการศึกษา pH ต่อการตกตะกอนของสารละลายสังเคราะห์โลหะหนัก.....61
3.4	ตัวแปรในการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง.....64
4.1	ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยวที่ pH ของสารละลายที่ 2, 4 และ 5.....78
4.2	ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยวที่ pH ของสารละลายที่ 2, 4 และ 5.....79
4.3	ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยวที่ pH ของสารละลายที่ 2, 4 และ 5.....80
4.4	เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสียสังเคราะห์ โลหะหนักชนิดเดี่ยว.....81
4.5	เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสีย สังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยว.....81

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสียสังเคราะห์ โลหะหนักชนิดเดียว.....	82
4.7 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในน้ำเสียสังเคราะห์ โลหะหนักชนิดผสมที่ pH 2 และ pH 4.....	85
4.8 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสียสังเคราะห์ โลหะหนักชนิดผสม.....	86
4.9 แสดงคุณลักษณะน้ำเสียจากโรงงานชุบ โลหะ.....	88
4.10 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบ โลหะที่เวลาต่าง ๆ.....	90
4.11 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบ โลหะที่เวลาต่าง ๆ.....	91
4.12 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบ โลหะที่เวลาต่าง ๆ.....	93
4.13 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบ โลหะ ที่ pH 2 และ pH 4.....	94
4.14 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบ โลหะหลังจากการดูดซับด้วยเปลือกมันปะหลังเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้ง.....	96
4.15 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักของตัวดูดซับประเภทต่างๆ ในน้ำเสียอุตสาหกรรม ..	99
4.16 ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับนิกเกิล โครเมียม ละทองแดงในน้ำเสียจากการชุบ โลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง.....	100
4.17 ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักสูงสุดของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	105
4.18 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง.....	108
4.19 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียมในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง.....	108
4.20 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดงในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง.....	108
4.21 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของการใช้กรดแต่ละประเภทในการย่อยเก่าเปลือกมันสำปะหลัง ..	110
4.22 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายนิกเกิลสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ.....	118
4.23 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายโครเมียมสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ.....	119
4.24 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายทองแดงสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ.....	119
4.25 ประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง.....	120
4.26 ความเข้มข้นโลหะหนักที่ปนในการตกตะกอนแบบคัดเลือก.....	120

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.27 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการ ดูดซับ โลหะหนักเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้งในประเทศไทยและนานาชาติ.....	125
4.28 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืน โดยวิธีการตกตะกอนที่ pH ต่าง ๆ.....	126
4.29 การประมาณค่าใช้จ่ายเบื้องต้นในการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกของนิกเกิล โครเมียม และทองแดงจากสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร.....	129
4.30 อัตราค่าปรับสำหรับมลพิษน้ำที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรม.....	130
4.31 การประมาณค่าใช้จ่ายเบื้องต้นในการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกของนิกเกิล โครเมียม และทองแดงจากสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร.....	131
ข.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม	154
ข.2 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งอุตสาหกรรมชุบ โลหะและการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะสำหรับ แหล่งเดิม	158
ข.3 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งอุตสาหกรรมชุบ โลหะและการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะสำหรับ แหล่งใหม่.....	159
ค.1 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมัน สำปะหลังที่ pH 2, 4 และ 5.....	161
ค.2 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมัน สำปะหลังที่ pH 2, 4 และ 5.....	161
ค.3 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมัน สำปะหลังที่ pH 2, 4 และ 5.....	162
ค.4 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม โดยใช้เปลือก มันสำปะหลังที่ pH 2 และ 4	163
ค.5 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบ โลหะ โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 2.....	164
ค.6 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบ โลหะ โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 4.....	165
ค.7 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบ โลหะ โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 2.....	166

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ค.8 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 4.....	167
ค.9 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 2.....	168
ค.10 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 4.....	169
ค.11 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้ปริมาณเปลือกมัน สำปะหลังต่างๆ ที่ pH 2 และ pH 4	170
ค.12 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้ปริมาณเปลือกมัน สำปะหลังต่าง ๆ ที่ pH 2 และ pH 4	171
ค.13 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้ปริมาณเปลือกมัน สำปะหลังต่าง ๆ ที่ pH 2 และ pH 4	172
ง.1 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นนิกเกิลในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง.....	174
ง.2 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโครเมียมในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง.....	175
ง.3 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นทองแดงในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง.....	176
จ.1 ประสิทธิภาพการตกตะกอนนิกเกิลในสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ	178
จ.2 ประสิทธิภาพการตกตะกอนโครเมียมในสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ .	179
จ.3 ประสิทธิภาพการตกตะกอนทองแดงในสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ...	180
จ.4 ประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง.....	181
จ.5 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโลหะหนักที่เหลือในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังการนำ โลหะหนักกลับคืน	182

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	ขั้นตอนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าอย่างง่าย12
2.2	อุปกรณ์ในการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า..... 13
2.3	แผนผังขั้นตอนการชุบโครเมียม 15
2.4	กลไกการดูดซับ..... 19
2.5	กลไกการดูดซับทางชีวภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร20
2.6	ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์23
2.7	ไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนดิช24
2.8	ความสัมพันธ์ระหว่าง pH และความสามารถในการละลายของโลหะหนักต่าง ๆ.....32
2.9	อุปกรณ์ในการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟระบบปิด39
2.10	การทำงานของเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).....40
2.11	แหล่งกำเนิดแสงแบบ Hallow Cathode Lamp.....41
2.12	ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (Atomizer)42
3.1	เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการทำความสะอาดและตากแห้ง49
3.2	เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการอบและคัดขนาด 125-420 ไมโครเมตร49
3.3	เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ50
3.4	ถ้ำเปลือกมันสำปะหลังเพื่อใช้ในงานวิจัยการนำโลหะหนักกลับคืน50
3.5	สารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริกภายหลังจากย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ.....51
3.6	แผนผังการไหลของน้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะ54
3.7	แผนการศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง68
3.8	แผนการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง ที่ผ่านการดูดซับ69
3.9	การเตรียมน้ำเสียจากการชุบโลหะในการทดลองการดูดซับ..... 70
3.10	การเตรียมเปลือกมันสำปะหลังสำหรับใช้ในการศึกษาการดูดซับ.....71
3.11	การศึกษาการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลัง72
3.12	การเตรียมถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ73

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.13 แผนผังวิธีทดลองการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก ในน้ำเสียจากการชุบโลหะ	73
3.14 แผนผังการทดลองการนำนิกเกิลกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง	74
3.15 แผนผังการทดลองการนำโครเมียมกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง	75
3.16 แผนผังการทดลองการนำทองแดงกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง	76
4.1 ประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในน้ำเสียสังเคราะห์ โลหะหนักชนิดเดียว โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง	80
4.2 ประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์ โลหะผสมโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง	85
4.3 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบ โลหะที่เวลาต่าง ๆ	89
4.4 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบ โลหะที่เวลาต่าง ๆ	91
4.5 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบ โลหะที่เวลาต่าง ๆ	92
4.6 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบ โลหะด้วยปริมาณเปลือกมัน สำปะหลัง 2.5, 5 และ 7.5 กรัม ที่ pH 2	98
4.7 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบ โลหะด้วยปริมาณเปลือกมัน สำปะหลัง 2.5, 5 และ 7.5 กรัมที่ pH 4	98
4.8 ไอโซเทอมของการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบ โลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่ pH 4	101
4.9 ไอโซเทอมของการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบ โลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่ pH 2	101
4.10 ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบ โลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่ pH 4	102
4.11 ไอโซเทอมของการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบ โลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ pH 4	102
4.12 ไอโซเทอมของการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบ โลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ pH 2	102

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ pH 4.....	103
4.14 เปรียบเทียบความเข้มข้นของ นิกเกิล โครเมียม และทองแดงในสารละลายเถ้าเปลือก มันสำปะหลังในกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และ Aqua Regia	109
4.15 แบบจำลองรูปแบบของนิกเกิลในสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ.....	113
4.16 แบบจำลองรูปแบบของโครเมียมในสารละลาย ที่ค่า pH ต่าง ๆ	114
4.17 แบบจำลองรูปแบบของทองแดงในสารละลาย ที่ค่า pH ต่าง ๆ	115
4.18 การตกตะกอนของสารละลาย นิกเกิล โครเมียม และทองแดงที่ pH ต่าง ๆ	116
4.19 การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง ที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก.....	127
ก.1 น้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะที่ใช้ในงานวิจัย	147
ก.2 น้ำเสียจากการชุบโลหะภายหลังการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์.....	147
ก.3 สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก	148
ก.4 สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริกที่ผ่านการตกตะกอนด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์.....	148
ก.5 เครื่องอะตอมมิคสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบเปลวไฟ.....	149
ก.6 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter).....	149
ก.7 ตู้อบลมร้อน (Hot Air Oven)	150
ก.8 เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	150
ก.9 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance 4 Digital)	151
ก.10 ตู้ดูดความชื้นแบบอัตโนมิติ (Desiccator).....	151
ก.11 เครื่องย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Digestion)	152
ก.12 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle Furnace)	152

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AAS	หมายถึง	Atomic Absorption Spectroscopy
°C	หมายถึง	องศาเซลเซียส
× g	หมายถึง	จำนวนเท่าของแรงโน้มถ่วง (times gravity)
kWh	หมายถึง	กิโลวัตต์ต่อชั่วโมง
M	หมายถึง	โมลต่อลิตร
ml	หมายถึง	มิลลิลิตร
m ³	หมายถึง	ลูกบาศก์เมตร
mg	หมายถึง	มิลลิกรัม
Microwave digestion	หมายถึง	การย่อยสารในเครื่องย่อยอัตโนมัติโดยคลื่นไมโครเวฟ
N.D.	หมายถึง	Not Detected
rpm	หมายถึง	Revolutions Per Minutes
S.D.	หมายถึง	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation)
Support module	หมายถึง	ชุดประกอบเป็นส่วนหนึ่งของเครื่องย่อยอัตโนมัติ
Vessel	หมายถึง	หลอดใส่ตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาโลหะหนัก
Visual MINTEQ	หมายถึง	โปรแกรมจำลองเพื่อคำนวณค่าสมดุลทางเคมีของสารต่าง ๆ ในน้ำหรือสารละลาย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ประเทศไทยได้มีการพัฒนาอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอุตสาหกรรมที่ต้องใช้โลหะหนักเป็นวัตถุดิบสำหรับป้อนเข้าสู่กระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน ตามวัตถุประสงค์การใช้งาน เช่น ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ชิ้นส่วนยานยนต์ ชิ้นส่วนสุขภัณฑ์ เป็นต้น ดังนั้นอุตสาหกรรมหุบโลหะที่ผลิตชิ้นส่วนในการผลิต จึงเติบโตอย่างรวดเร็วตามความต้องการของผู้บริโภคที่มากขึ้น เช่น เหล็ก หุบโลหะ การหุบนิกเกิล และเนื่องด้วยความต้องการของผู้บริโภคที่มากขึ้น รวมถึงกำลังการผลิตที่เพิ่มขึ้น การที่อุตสาหกรรมหุบโลหะต้องใช้น้ำในกระบวนการผลิตจำนวนมาก จึงนำมาสู่ปัญหาน้ำเสียอันเกิดจากกระบวนการผลิตที่มีการปนเปื้อน โลหะหนักและสารอื่นๆ ซึ่งน้ำเสียเหล่านี้ไม่สามารถปล่อยโดยตรงสู่แหล่งน้ำ ต้องผ่านกระบวนการบำบัดให้ได้ตามมาตรฐานหรือเกณฑ์ที่กฎหมายกำหนด เนื่องจากความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมหุบโลหะที่ไม่ได้บำบัดนั้นมีโลหะหนักปนเปื้อนเกินกว่ากฎหมายกำหนด หากปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติโดยไม่ผ่านการบำบัด อาจทำให้เกิดความเป็นพิษต่อสัตว์น้ำ และเข้าสู่ระบบห่วงโซ่อาหาร โดยที่มนุษย์อาจได้รับความเป็นพิษนั้นผ่านทางอาหาร และเข้าสู่ร่างกาย ทำให้เกิดโรคต่างๆ ที่เกิดจากพิษของโลหะหนักที่สะสมในร่างกาย การบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ หรือสิ่งแวดล้อมจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้เป็นไปตามกฎหมายกำหนด และอยู่ในระดับความเข้มข้นที่ปลอดภัยต่อสัตว์น้ำ มนุษย์ และสิ่งแวดล้อม

การกำจัดโลหะหนักนั้นมีหลายวิธี ได้แก่ การตกตะกอนด้วยสารเคมี การแยกด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี การแลกเปลี่ยนไอออน รวมทั้งการกรองผ่านเยื่อเมมเบรนซึ่งแต่ละวิธีมีจุดเด่นและจุดด้อยต่างกันไป โดยวิธีที่ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรมหุบโลหะคือ วิธีการตกตะกอนด้วยสารเคมี ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย แต่ต้องใช้สารเคมีในการตกตะกอนมาก และต้องส่งกำจัดกากตะกอนที่ปนเปื้อนโลหะหนัก ทำให้ค่าใช้จ่ายในการซื้อสารเคมี และการกำจัดตะกอนสูง (ชิปาลี ศิระวรรณ, 2551) อีกวิธีหนึ่งที่ได้รับ ความนิยมคือ วิธีแยกด้วยไฟฟ้าเคมี มีประสิทธิภาพสูง ทำให้ได้โลหะที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เนื่องจากมีน้ำเสียปริมาณมาก และต้องใช้ไฟฟ้าในการแยกโลหะ วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่มีการติดตั้งและค่าใช้จ่ายในการเดินระบบโดยรวมสูง โดยวิธีที่ได้กล่าวมาข้างต้นล้วนแต่ต้องใช้สารเคมีและพลังงานในการบำบัดสูงทั้งสิ้น ถึงแม้จะเป็นวิธีที่ง่ายและได้ผลดีแต่มีค่าใช้จ่ายในการติดตั้งมากกว่าวิธีอื่น วิธี

บำบัดทางชีวภาพจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ได้ผลดีและประหยัดค่าใช้จ่ายในเรื่อง สารเคมีและพลังงาน การดูดซับทางชีวภาพได้ผลดีในการกำจัดโลหะหนักหลายประเภท โดยเลือกใช้วัสดุดูดซับให้เฉพาะเจาะจงกับชนิดของโลหะหนักที่ต้องการกำจัดออกจากน้ำเสีย (วัลภา อาชีวะปฐุทธิ์, 2543) โดยในการทำวิจัยครั้งนี้ เลือกที่จะนำเปลือกมันสำปะหลังที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมที่ใช้มันสำปะหลังเป็นวัตถุดิบ เช่น โรงงานผลิตแป้งมัน โรงงานผลิตเอทานอล เป็นต้น เพื่อใช้ในการดูดซับโลหะหนักออกจากน้ำเสียที่ต้องการบำบัดจากอุตสาหกรรมชุบโลหะ

มันสำปะหลังจัดเป็นพืชไร่นิยมปลูกกันมากในประเทศไทย โดยมีผลผลิตเฉลี่ยมากกว่า 30 ล้านตันต่อปี และมีการส่งออกผลิตภัณฑ์แปรรูปมันสำปะหลังเป็นอันดับต้นของโลก (สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, 2555) โดยภาคตะวันออกเฉียงเหนือมีพื้นที่การเพาะปลูกมากที่สุดในประเทศ โดยเฉพาะจังหวัดนครราชสีมามีการปลูกมันสำปะหลังซึ่งถือได้ว่าเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรหลักของจังหวัด (กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2556) รวมทั้งมีอุตสาหกรรมแปรรูปมันสำปะหลัง โดยทั่วไปเปลือกมันสำปะหลังนั้นจะเป็นของเสียจากการผลิตและมีการนำไปใช้ประโยชน์จากการนำไปทำเป็นปุ๋ย หรืออาหารสัตว์ การศึกษานี้ได้สังเกตเห็นปัญหาจึงมีแนวคิดที่จะนำของเสียจากกระบวนการแปรรูปเปลือกมันสำปะหลังมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งเป็นวัสดุที่หาง่ายในพื้นที่ และมีปริมาณมาก รวมทั้งราคาถูก มีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้หลายชนิด แต่อย่างไรก็ตามการดูดซับทางชีวภาพมีข้อจำกัด คือ ภายหลังจากการนำโลหะหนักออก โลหะหนักที่ได้นั้นไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ใหม่หรือขายได้ (Machado, Soares, and Soares, 2010) การศึกษานี้จึงได้มีแนวคิดที่จะนำโลหะหนักกลับคืน (recovery) โดยผสมผสานกระบวนการทางเคมีและชีวภาพเพื่อให้ได้โลหะหนักที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักและปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง ได้แก่ เวลาในการดูดซับ pH และปริมาณที่เหมาะสม

1.2.2 เพื่อศึกษาชนิดของกรดที่ใช้ในวิธีการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟที่มีผลต่อการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของ pH ที่มีผลต่อการนำโลหะหนักกลับคืนด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ของสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก

1.2.4 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนของนิกเกิล โครเมียมและทองแดงจากสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

การวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วน คือ (1) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ โลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง (2) ศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ โดยเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในขั้นตอนแรก จะถูกนำมาใช้ในการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนต่อไป โดยการศึกษาที่ได้กล่าวมามีขอบเขตดังต่อไปนี้

1.3.1 การศึกษาครั้งนี้ได้ทำการทดลองแบบช่วง (batch experiments)

1.3.2 น้ำเสียที่ใช้ในการทดลองนำมาจากน้ำเสียจากอุตสาหกรรมชุบโลหะในจังหวัดสระบุรี โดยนำมาจากน้ำเสียในบ่อพักที่ยังไม่ได้รับการบำบัด และไม่ได้รวมกับน้ำเสียจากห้องน้ำ และ โรงอาหาร ใช้วิธีการเก็บแบบจ้วง (grab sampling) ครั้งเดียวเพื่อใช้ในการทำวิจัย

1.3.3 เปลือกมันสำปะหลังที่นำมาใช้ในการทดลอง นำมาจากเศษเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการปอกเปลือกออกด้วยเครื่องจักรของโรงงานแปรรูปมันสำปะหลังแห่งหนึ่ง ในอำเภอลำทะเมนชัย จังหวัดนครราชสีมา

1.3.4 การศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังในการทดลองครั้งนี้ ทำการศึกษาปัจจัยที่อาจมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ได้แก่ เวลาในการดูดซับเพื่อเข้าสู่สมดุล (contact time) ความเป็นกรดต่าง (pH) และปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง (dosage)

1.3.5 เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักเตรียมมาจากผลการทดลองในขั้นตอนการดูดซับ ได้แก่ สภาวะที่เหมาะสมจากปัจจัยที่อาจมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ และสัดส่วนของน้ำเสียต่อกรัมวัสดุดูดซับ มาใช้เป็นสภาวะตั้งต้นในการทดลอง การนำโลหะหนักออกจากเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับด้วยวิธีย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion)

1.3.6 การเตรียมเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก ทำการเผาที่ 550°C เพื่อทำให้เป็นเถ้าก่อนที่จะนำมาย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ

1.3.7 การศึกษาชนิดของกรดในการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ โดยกรดที่ใช้ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไนตริก (HNO₃) และกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) รวมทั้ง Aqua regia (HCl/HNO₃, 3:1 v/v)

1.3.8 ผลของการนำโลหะหนักออกจากเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก มีข้อพิจารณา ดังนี้คือ สามารถนำโลหะหนักออกมาจากเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ปนเปื้อนโลหะหนักได้มาก และอยู่ในรูปสารละลายที่ไม่เกิดผลึกที่อุณหภูมิห้อง (เนื่องจากต้องการนำไปใช้ศึกษาต่อในการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกโดยการตกตะกอนด้วยไซเดียมไฮดรอกไซด์)

1.3.9 นำสารละลายกรดที่ได้มาแยกโลหะหนักแบบคัดเลือก โดยใช้การควบคุมความเป็นกรดต่าง (pH) ในการตกตะกอนที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้โลหะหนักแต่ละประเภท โดยเน้นการนำกลับคืน

ของโลหะ โดยพิจารณาตามมูลค่าของโลหะหนัก ได้แก่ นิกเกิลเป็นหลัก รองลงมา ได้แก่ โครเมียม และทองแดง ตามลำดับ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

โดยทั่วไปเปลือกมันสำปะหลังเป็นของเสียทางการเกษตรที่เกิดจากอุตสาหกรรมแปรรูปมันสำปะหลังในประเทศไทย โดยเฉพาะอย่างยิ่งภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ซึ่งเปลือกมันสำปะหลังมีปริมาณมาก หาได้ง่าย และมีราคาถูก อีกทั้งมีรายงานวิจัยในต่างประเทศหลายงานวิจัย (Horsfall, Abia and Spiff, 2006) ซึ่งให้เห็นว่าเปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียได้หลายประเภท แต่การดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในประเทศไทย ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะใช้ของเสียจากการเกษตรให้เป็นประโยชน์ ซึ่งในอนาคตอาจมีผู้วิจัยนำ การศึกษานี้ไปต่อยอดเพื่อพัฒนาระบบบำบัดน้ำเสียแบบทางเลือก โดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมที่มีโลหะหนักปนเปื้อนได้ ยิ่งไปกว่านั้นการศึกษานี้ได้มีแนวคิดที่จะนำโลหะหนักที่ผ่านการดูดซับด้วยเปลือกมันสำปะหลังกลับมาใช้ใหม่ โดยใช้เทคโนโลยีการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ มาช่วยในกระบวนการเพื่อให้โลหะหนักกลับไปอยู่ในรูปสารละลาย ซึ่งข้อดีของวิธีการดังกล่าว คือ ลดการใช้สารเคมีในการตกตะกอน และลดการเกิดกากตะกอนที่ปนเปื้อนโลหะหนัก โดยปกติจะต้องนำไปบำบัด ขนส่ง และกำจัดซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูง อาจมีปัญหากการตกค้างของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมตามมา รวมทั้งยังสามารถที่จะนำโลหะหนักที่ได้จากการนำกลับคืนแบบคัดเลือกกลับมาใช้ในกระบวนการผลิต เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตได้อีกด้วย

1.5 คำอธิบายศัพท์

ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้อธิบายศัพท์เฉพาะไว้ดังนี้

1.5.1 การดูดซับ (adsorption) หมายถึง การถ่ายเทมวลสารหรือโมเลกุลซึ่งอยู่ในสถานะของเหลว ให้มาเกาะหรือดูดติดอยู่บนผิวของของแข็ง ซึ่งการดูดซับในที่นี้เป็นการดูดซับไอออนของโลหะหนักกับเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมชุบโลหะ

1.5.2 อุตสาหกรรมชุบโลหะ (electroplating industry) หมายถึง อุตสาหกรรมที่จัดอยู่ในกลุ่มตกแต่งผิวโลหะเพื่อให้เกิดความสวยงาม แวววาว ป้องกันการผุกร่อน และยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์

1.5.3 ตัวดูดซับ (adsorbent) หมายถึง สารที่สามารถดูดซับสารอื่นไว้ที่ผิวได้ปริมาณมาก มักเป็นสารที่มีพื้นที่ผิวมาก หรือสารที่มีรูพรุนภายในมาก ตัวดูดซับในงานวิจัยนี้คือ เปลือกมันสำปะหลัง

1.5.4 ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) หมายถึง สารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กซึ่งละลายอยู่ในน้ำ โดยการทำให้อยู่บนผิวของสารอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งที่นี้ คือ โลหะหนัก

1.5.5 โลหะหนัก (heavy metals) หมายถึง กลุ่มธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 4 ขึ้นไป และส่วนใหญ่เป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่ม transition metals ซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต โลหะหนักเป็นสารที่คงตัว ไม่สามารถสลายตัวได้ตามธรรมชาติ จึงมีบางส่วนตกตะกอนสะสมอยู่ในดินตะกอนที่อยู่ในน้ำ รวมถึงสะสมอยู่ในสัตว์น้ำ ในการศึกษานี้หมายถึง นิกเกิล โครเมียม และทองแดงเท่านั้น

1.5.6 เถ้าเปลือกมันสำปะหลัง (cassava peel ash) หมายถึง เถ้าที่ได้จากการเผาเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักจากน้ำทิ้งจากการชุบโลหะ ซึ่งนำมาเผาที่ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

1.5.7 การย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) หมายถึง การย่อยสารโดยใช้หลักการให้ความร้อนและการสั่นของโมเลกุลจากคลื่นไมโครเวฟ ในงานวิจัยนี้ หมายถึงการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

1.5.8 สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง (ash solution) หมายถึง สารละลายที่ได้จากการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังด้วยกรดแต่ละชนิด ได้แก่ กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริกและ Aqua regia (HCl/HNO₃, 3:1 v/v)

1.5.9 Aqua regia คือ สารละลายที่มีส่วนผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 ส่วนกับกรดไนตริกเข้มข้น 1 ส่วน (HCl/HNO₃, 3:1 v/v) ซึ่งกรดไนตริกเป็นสารออกซิไดซ์อย่างแรงและสามารถชะละลายโลหะที่อยู่ในสภาพของแข็งให้ละลายอยู่ในรูปของไอออนได้ (US EPA., 1994)

1.5.10 การนำโลหะหนักกลับคืน (heavy metal recovery) หมายถึง การนำโลหะหนักกลับคืนเพื่อนำมาใช้ประโยชน์อย่างใดอย่างหนึ่ง ในงานวิจัยนี้ คือการนำกลับคืนของนิกเกิล โครเมียมและทองแดงมาจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

1.5.11 ความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) หมายถึง ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับกับความเข้มข้นที่เหลืออยู่ ณ จุดสมดุลของสาร ในงานวิจัยนี้หมายถึง ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลังที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โลหะหนัก

โลหะหนัก เป็นธาตุที่มีความหนาแน่นมากกว่า 5 g/cm^3 มีเลขอะตอมอยู่ที่ 23-92 และอยู่ในคาบที่ 4-7 ของตารางธาตุ โลหะหนักถือว่าเป็นโลหะที่มีปริมาณน้อย (trace element) โดยส่วนมากจะอยู่ในกลุ่มทรานซิชัน (transition element) ในสภาพปกติโลหะหนักจะเป็นผลึกบริสุทธิ์ โลหะหนักสามารถก่อให้เกิดปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อมในแหล่งน้ำและดินตะกอน เนื่องจากมีความคงตัวไม่สลายตัวโดยกระบวนการธรรมชาติ ทำให้โลหะหนักบางส่วนสะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิตและถ่ายทอดทางห่วงโซ่อาหารได้ (Wang, Chen, Hung and Shammass, 2009) ในกรณีที่โลหะหนักอยู่ในสภาวะที่เปลี่ยนแปลง เช่น อยู่ในสภาวะความดันไอสูงอาจทำให้เกิดความเป็นพิษขึ้นมาได้ในขณะที่สารประกอบโลหะหนักบางชนิดมีความเป็นพิษสูง เช่น ปรอท แคดเมียม และ โครเมียม เป็นต้น (Bowen, 1979; งามอาจ วราอัสวปติ, 2546) โดยโลหะหนักที่ทำการศึกษาในครั้งนี้มีรายละเอียดพอสังเขปดังนี้

2.1.1 คุณลักษณะของโลหะหนัก

2.1.1.1 นิกเกิล

นิกเกิล (nickel) เป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ IIB ในตารางธาตุ เลขอะตอม 28 มวลอะตอม 58.70 จุดเดือด $2,732^{\circ}\text{C}$ จุดหลอมเหลวที่ $1,453^{\circ}\text{C}$ มีความหนาแน่นในช่วง $8.0-8.9 \text{ g/cm}^3$ เลขออกซิเดชัน 2^+ โดยนิกเกิลมักเกิดร่วมกับแร่อื่นเป็นโลหะที่มีสีขาวคล้ายเงิน มีความเหนียว และขัดขึ้นมันได้ดี ทนต่อการกัดกร่อนของกรดและด่าง แต่ไม่ทนต่อกรดเข้มข้น สามารถนำนิกเกิลไปใช้ในงานเคลือบผิวป้องกันสนิม เนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนของด่างหรือนำไปทำเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก ใช้ชุบโลหะเพื่อทำเครื่องประดับ

นิกเกิลเป็นอนุภาคเล็กในสภาพแวดล้อม นิกเกิลจะรวมกับสารประกอบของเหล็กหรือแมงกานีสปนอยู่ในดินและตะกอน นิกเกิลจำเป็นสำหรับการใช้ในการซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอของร่างกายในสัตว์ สำหรับมนุษย์ผลเสียจะเกิดขึ้นคืออาการแพ้กรณีที่ได้รับสัมผัสทางผิวหนัง บางคนอาจเกิดอาการหอบหืดในรายที่แพ้ กรณีที่ได้รับทางการกลืนกินหรือทางการหายใจ การได้รับสัมผัสนิกเกิลทางการหายใจอาจจะทำให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพมากกว่าทางอื่น โดยผู้ที่ต้องทำงานกับนิกเกิล อาจหายใจรับนิกเกิลเข้าไปในปริมาณมาก ซึ่งจะมีผลต่อปอดและทำให้เกิดโรค

หาลอดลมอักเสบเรื้อรังได้ Volekey (1990) ได้กล่าวไว้ว่า ถ้ำร่างกายได้รับนิกเกิลในปริมาณสูงมีระดับความเป็นพิษสูงมากอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดโรคมะเร็งจากนิกเกิลได้ US Department of health and human service (DHHS) (2008) ได้ทำการศึกษาพบว่า นิกเกิลและสารประกอบของนิกเกิลสามารถเป็นสารก่อมะเร็งได้ ได้แก่ มะเร็งที่ปอดและโพรงจมูกในสัตว์ทดลอง นอกจากนี้งานวิจัยที่กล่าวมางานวิจัยของศุภมาส พณิชศักดิ์พัฒนา (2540) พบว่า นิกเกิลเป็นสารก่อมะเร็งในสัตว์แต่ถือว่าเป็นสารที่ไม่รุนแรงมากในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม

2.1.1.2 โครเมียม

โครเมียมมีเลขอะตอมเท่ากับ 24 มีความหนาแน่น 7.2 g/cm^3 มวลอะตอมเฉลี่ยเท่ากับ 51.99 จุดหลอมเหลวที่ $1,900^\circ\text{C}$ มีสถานะออกซิเดชันในรูป 2^+ (chromous), 3^+ (chromic), 6^+ (chromate) โดยที่ 3^+ (trivalence chromium) มีความเสถียรมากที่สุด โดยที่สถานะ 1^+ , 4^+ , และ 5^+ พบได้ยาก ในสถานะออกซิเดชัน (oxidation) โครเมียมจะอยู่ในรูป 6^+ (hexavalence chromium) ส่วน Cr^{2+} ไม่เสถียรพร้อมที่จะถูกออกซิไดซ์อยู่ในรูปของ Cr^{3+} (Wang et al., 2009)

แม้ว่าโครเมียมจะสามารถพบได้ในหลายรูปแบบ แต่ในธรรมชาติจะพบเพียง Cr^{3+} และ Cr^{6+} เท่านั้น โดยการเปลี่ยนรูปของ Cr^{3+} ไปเป็น Cr^{6+} มีปัจจัยเกี่ยวข้อง ได้แก่ ความเข้มข้นของโครเมียมในแต่ละรูปแบบ (chromium species) สารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) หรือสารรีดิวซ์ (reducing agent) ความต่างศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และรีดักชัน (reduction) อุณหภูมิ ความร้อน แสง ตัวดูดซับ (sorbent) ค่าความเป็นกรดด่าง (pH) สารประกอบเชิงซ้อน (complexing agent) และสารตกตะกอน (precipitation agent) (Saleh, Parkerton, Lewis, Huang and Dickson, 1989; Hoahan, 2007) ในการใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมด้วยลักษณะจำเพาะที่ทนต่อการกัดกร่อนและสึกหรอ สามารถนำไปใช้เคลือบผิวป้องกันสนิม ทำวัสดุผสมกับเหล็กเป็นเหล็กกล้าไร้สนิม หรือใช้เพื่อเป็นสารเคมีในการฟอกหนัง หรือเป็นสารประกอบในการทำสีย้อม เป็นต้น

โครเมียมเป็นธาตุที่พบตามธรรมชาติในดิน หิน พีช สัตว์รวมทั้งในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม มนุษย์สามารถรับสัมผัสโครเมียมได้จากการหายใจเข้าไป การรับประทานอาหารและน้ำดื่มที่ปนเปื้อนโครเมียม หรือได้รับสัมผัสทางผิวหนังจากโครเมียมโดยตรงหรือสารประกอบโครเมียม โดยส่วนใหญ่มนุษย์ได้รับ Cr^{3+} จากการรับประทานอาหารและน้ำดื่ม ซึ่งพบได้ปกติในธรรมชาติจากพืชผัก ผลไม้ ธัญพืช ในร่างกายของมนุษย์จะพบโครเมียมในปริมาณน้อย ซึ่งโครเมียมเป็นสารอาหารจำเป็นแก่ร่างกาย หากได้รับในปริมาณที่ไม่เพียงพอ อาจทำให้เกิดความผิดปกติของหัวใจ หรือเกิดภาวะขาดสารอาหารได้ แต่หากได้รับในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลเสียต่อสุขภาพได้ การได้รับ Cr^{3+} ในปริมาณมากเกินไปนั้นอาจทำให้เกิดผื่นแพ้จากการสัมผัส (contact dermatitis) นอกจากนี้การได้รับสัมผัสโครเมียมในรูป Cr^{6+} อาจก่อให้เกิดผลเสียต่อร่างกายได้

มากกว่า โดยเฉพาะในผู้ที่ทำงานเกี่ยวกับโลหะโรงงานผลิตสี และโรงงานฟอกย้อมหนังสัตว์ การได้รับสัมผัสทางผิวหนัง ก่อให้เกิดอาการผื่นแพ้ (allergic skin rash) ผิวหนังพุพองหรือเปื่อย (ulceration) หากได้รับทางการหายใจ อาจก่อให้เกิดแผลเปื่อยในเยื่อบุโพรงจมูก ในกรณีรุนแรงอาจทำให้เกิดการทะลุของเยื่อบุช่องจมูกได้ เกิดการระคายเคืองในลำคอ อาการหอบหืดจากหลอดลมอักเสบ (asthmatic bronchitis) อาการบวมน้ำ (edema) ไอ หายใจลำบาก อย่างไรก็ตามจากผลการวิจัยของ International agency of research on cancer (IARC) และ OSHA และ ACGIH ได้กล่าวไว้ว่า Cr^{6+} ไม่เกี่ยวข้องกับการก่อมะเร็งในมนุษย์ (OSHA, 1999 ; US EPA, 1980)

2.1.1.3 ทองแดง

ทองแดง (copper) มีเลขอะตอม 29 น้ำหนักอะตอม 63.54 จุดเดือด $2,595^{\circ}C$ ทองแดงมีความหนาแน่น 8.9 g/cm^3 และมีจุดหลอมเหลวในช่วง $1,083^{\circ}C$ มีเลขออกซิเดชัน 1^+ และ 2^+ ทองแดงเป็นโลหะที่ถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นหลายประการ โดยชัชวณน์ เจนวนิชย์ (2525) ได้กล่าวไว้ว่า ทองแดงมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและความร้อนดีเยี่ยม สามารถทำให้เป็นเส้นหรือตีเป็นแผ่นได้ดีมาก ทนการกัดกร่อนและสึกหรอได้ดี โดยสามารถนำมาทำเป็นวัสดุผสม ได้แก่ ทองเหลือง หรือใช้เคลือบผิวโลหะรวมทั้งการทำสายไฟ เครื่องมือและอุปกรณ์ไฟฟ้า เป็นต้น

ทองแดงสามารถพบได้ในสภาพแวดล้อมในธรรมชาติ ในดิน น้ำ และอากาศ ความสำคัญของทองแดงในมนุษย์คือ ทองแดงเป็นสารอาหารที่ร่างกายต้องการในปริมาณเล็กน้อยแต่ขาดไม่ได้ โดยในผู้ใหญ่ต้องการในปริมาณวันละ 2 มิลลิกรัมต่อวัน และในร่างกายมนุษย์มีทองแดงอยู่ในปริมาณ 100-150 มิลลิกรัม ซึ่งทองแดงมีความเข้มข้นสูงสุดที่ตับและกระดูก และมีส่วนสำคัญในการสร้างฮีโมโกลบิน โดยเป็นส่วนประกอบของเม็ดเลือดแดง ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการได้รับทองแดงในปริมาณที่เหมาะสม ไม่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย แต่หากได้รับในปริมาณที่มากเกินไป อาจทำให้เกิดผลเสียต่อร่างกายได้ การปนเปื้อนในน้ำเสียที่ถูกปล่อยจากโรงงานผลิตและแปรรูปทองแดง หรือน้ำเสียจากชุมชน ทองแดงจะเกิดเป็นอนุภาคแขวนลอยในน้ำ และซึมลงไปในน้ำใต้ดิน และทำให้ปนเปื้อนมากับอาหารและน้ำดื่ม การได้รับสัมผัสทองแดง สามารถได้รับหลายทาง เช่น การหายใจเอาฝุ่นทองแดง หรือการสัมผัสฟุ้ง (fume) ของทองแดงในผู้ปฏิบัติงาน โรงงานหลอมโลหะ โดยผลกระทบที่อาจเกิดจากการรับสัมผัสเป็นระยะเวลาสะสมยาวนาน ได้แก่ การระคายเคืองระบบทางเดินหายใจ จมูก ปาก หรือ ระคายเคืองตา อาจมีอาการเวียนศีรษะ คลื่นไส้ และท้องร่วงได้ ทองแดงที่เข้าสู่ร่างกายทางการกินและการหายใจนี้อาจก่อให้เกิดโรค copper nephropathy ซึ่งจะมีทั้งกรณีได้รับโดยทองแดงเข้าสู่ร่างกายในปริมาณมากในระยะเวลานาน (acute poisoning) และกรณีเข้าสู่ร่างกายในปริมาณเล็กน้อยแต่มีระยะเวลารับสัมผัสยาวนาน (chronic poisoning) โดยหากได้รับทองแดงสะสมในร่างกายอย่างต่อเนื่องอาจทำให้เกิดโรควิลสัน

(Willson's disease) ซึ่งเป็นอาการที่มีทองแดงสะสมในอวัยวะต่างๆของร่างกาย เช่น สมอง ผิวหนัง ตับ ตับอ่อน และหัวใจ โดยเป็นอาการที่ร่างกายสันเทายู่ตลอดเวลา กล้ามเนื้อแข็งเกร็ง มีน้ำมูก น้ำลายไหล ควบคุมการพูดได้ลำบาก (Volesky, 1990)

2.1.2 แหล่งที่มาและอันตรายของโลหะหนัก

โลหะหนักถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท โดยผ่านกระบวนการแปรรูปให้เป็นสินค้าตามต้องการ ได้แก่ อุตสาหกรรมชุบโลหะ โรงงานผลิตสี โรงงานย้อมสี และโรงกลั่นน้ำมัน เป็นต้น โดยแต่ละอุตสาหกรรมจะมีการปนเปื้อนของโลหะหนักแตกต่างกันตามประเภทของโลหะหนักใช้ในการผลิต เช่น น้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะจะมีโครเมียม แคดเมียม สังกะสี ทองแดง นิกเกิลและตะกั่วปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งของโรงงาน การปนเปื้อนของโลหะหนักสู่สิ่งแวดล้อมก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์ และสิ่งแวดล้อมทั้งจากการสัมผัสโดยตรงการสะสมในห่วงโซ่อาหาร โดยโลหะหนักที่ปนเปื้อนมากับน้ำทิ้งจะสะสมในแหล่งน้ำ สัตว์น้ำ หรือสิ่งมีชีวิตที่อาศัยในน้ำ โดยหากเป็นแหล่งน้ำที่มนุษย์ใช้ในการอุปโภคและบริโภคหรือเป็นแหล่งจับสัตว์น้ำที่บริโภคสัตว์น้ำที่ปนเปื้อนโลหะหนักเข้าไป โลหะหนักเหล่านี้จะไปสะสมในร่างกายจนถึงระดับหนึ่งจะแสดงอาการออกมาให้เห็น ซึ่งผลของความเป็นพิษของโลหะหนักต่อมนุษย์เกิดจากรบกวนเมตาบอลิซึมของเซลล์ และการทำงานของเอนไซม์ในร่างกาย (ชิปาลี ศิริวรรณ, 2551) โลหะหนักที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) สูง เช่น ทองแดง โปรอท และ เงิน จะยึดจับกลุ่มเอมีน ($-NH_2$) อะมิโน ($-NH$) และซัลไฟดริค ($-SH$) ของเอนไซม์และขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ที่หมู่เหล่านี้เป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้โลหะหนักบางชนิด เช่น แคดเมียม ทอง ทองแดง และตะกั่ว สามารถยึดกับเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้สมบัติในการเป็นตัวกั้นและตัวควบคุมในการลำเลียงสารต่างๆ ของเยื่อหุ้มเซลล์เปลี่ยนแปลงไป (กิตติ เอกอำพัน, 2528) (ตารางที่ 2.1)

ตารางที่ 2.1 แหล่งที่มาและอันตรายจากโลหะหนัก

โลหะหนัก	แหล่งที่มา	อันตราย
ทองแดง	โรงงานชุบโลหะ โรงงานผลิตโลหะอัลลอยด์ โรงงานผลิตถ่านไฟฉาย โรงงานเชื่อมโลหะ	ถ้าร่างกายได้รับทองแดงสะสมในร่างกายอย่างต่อเนื่องอาจทำให้เกิดโรควิลสัน (Willson's disease) อาจทำให้เกิดโรคโลหิตจาง การได้รับพุ่มทางการหายใจทำให้เกิดการระคายเคืองระบบทางเดินหายใจ จมูก ปาก หรือระคายเคืองตา อาจมีอาการเวียนศีรษะ คลื่นไส้ และท้องร่วงได้

ตารางที่ 2.1 แหล่งที่มาและอันตรายจากโลหะหนัก (ต่อ)

โลหะหนัก	แหล่งที่มา	อันตราย
นิกเกิล	โรงงานชุบโลหะ โรงงานแบตเตอรี่ และอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์	ความเป็นพิษของนิกเกิล ฝุ่นนิกเกิลถูกจัดว่าเป็นสารก่อมะเร็งในสัตว์ทดลอง และอาจเป็นสาเหตุให้เกิดมะเร็งปอดในสัตว์ทดลอง และอาจมีผลกระทบต่อระบบสืบพันธุ์ ผลเรื้อรังจากการสัมผัสนิกเกิล ได้แก่ การแพ้ของผิวหนังซึ่งประกอบด้วย การมีแผลไหม้ คัน เป็นผื่นแดง มีอาการแพ้ของปอด หอบหืด และ แน่นหน้าอก
โครเมียม	อุตสาหกรรมชุบโลหะ การทำเหล็กกล้าไร้สนิม และอุตสาหกรรมผลิตสี	การได้รับ Cr^{3+} ในปริมาณมากเกินไป อาจทำให้เกิดผื่นแพ้จากการสัมผัส การได้รับสัมผัสโครเมียมในรูป Cr^{6+} ทำให้ผื่นกึ่งจมูกทะเล ผื่นอักเสบได้แก่ บริเวณ มือ แขน ใบหน้า และหน้าอก ส่วนที่อักเสบจะคันมาก ถ้าร่างกายได้รับในปริมาณมากอาจก่อให้เกิดมะเร็งปอด

(กิตติ เอกอำพัน, 2528; ธิปาลี ศิระวารบุตร, 2551)

2.1.3 ผลกระทบของโลหะหนักต่อสิ่งแวดล้อม

โลหะหนักที่ปนเปื้อนมาจากน้ำทิ้งในภาคอุตสาหกรรม ถือเป็นของเสียอันตรายประเภทหนึ่งที่นอกจากส่งผลต่อสุขภาพของมนุษย์แล้ว ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วยการปนเปื้อนของโลหะหนักสู่แหล่งน้ำ การเจือปนอยู่ในอากาศ หรือเกิดจากการหกรั่วไหล หรืออับคิภย ล้วนแล้วแต่ทำให้เกิดการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อม เช่น ในน้ำ ดิน และตะกอนได้ทั้งสิ้น โดยหากไม่มีการควบคุมหรือกำจัดโลหะหนักเหล่านี้ได้อย่างถูกต้องเหมาะสมอาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพมนุษย์และสิ่งแวดล้อมได้

ดังนั้นเพื่อควบคุมปริมาณโลหะหนักในน้ำทิ้ง ที่อาจปนเปื้อนต่อสิ่งแวดล้อมทางหน่วยงานที่เกี่ยวข้องทั้งในประเทศ และระดับนานาชาติได้ออกกฎหมายและมาตรฐานหรือข้อกำหนด ต่างๆ เพื่อเป็นเกณฑ์มาตรฐานของโลหะหนักในน้ำทิ้งที่มีค่าการปนเปื้อนของโรงงานดัง

แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เกณฑ์ปริมาณโลหะหนักสูงสุดที่อนุญาตให้มีการปนเปื้อนได้ในน้ำเสียที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรม

โลหะหนัก	เกณฑ์ปริมาณโลหะหนักที่อนุญาตให้มีการปนเปื้อนได้ในน้ำเสียที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรม (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
	กรมโรงงานอุตสาหกรรม	WHO	US EPA
โครเมียม	Cr ³⁺ 0.25	5	2.77
	Cr ⁶⁺ 0.75		
นิกเกิล	1	-	3.98
ทองแดง	2	-	3.38

2.2 การชุบโลหะ

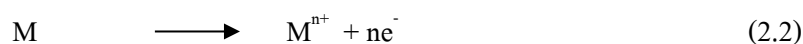
การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า คือ การเคลือบโลหะลงบนผิวของโลหะชนิดอื่นด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้าโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี

2.2.1 หลักการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า

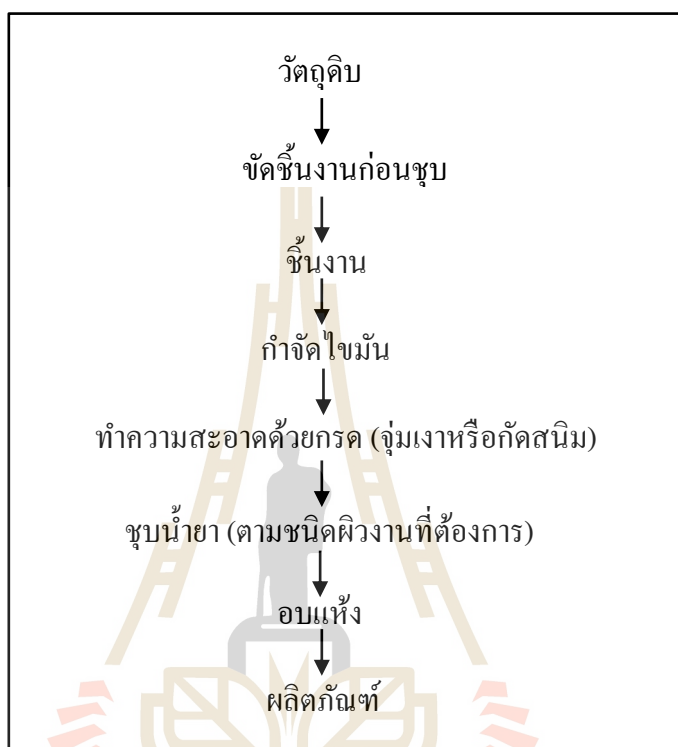
การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า มีหลักการที่สามารถสรุปได้อย่างง่าย ดังนี้ เริ่มจากการนำชิ้นงานที่ต้องการชุบ ต่อเข้ากับขั้วลบ (anode) ส่วนโลหะที่ต้องการเคลือบผิวชิ้นงานต่อเข้ากับขั้วบวก (cathode) และนำชิ้นงานจุ่มในน้ำยาชุบ ซึ่งมีไอออนของโลหะที่ใช้เคลือบผสมอยู่ ปรับกระแสไฟฟ้าให้เกิดแรงเคลื่อนกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมจะทำให้ไอออนโลหะที่อยู่ในน้ำยาเกิดการเคลื่อนที่ดังรูปที่ 2.2 ที่ขั้วลบ ไอออนของโลหะซึ่งเป็นไอออนบวกในสารละลายจะวิ่งไปปรับอิเล็กตรอนที่ขั้วลบแล้วเกิดเป็นโลหะเคลือบที่ผิวชิ้นงานดังสมการที่ 2.1 และ 2.2



ที่ขั้วบวก ถ้าเป็นโลหะชนิดเดียวกันกับโลหะที่ไปเคลือบชิ้นงาน โลหะนั้นจะเกิดการออกซิไดซ์ (oxidation) ให้อิเล็กตรอนกับวงจรภายนอก และไอออนบวกจะสลายลงสู่สารละลาย (สมการที่ 2.2)



ในการชุบ โลหะอย่างง่ายประกอบด้วย การเตรียมชิ้นงาน ซึ่งหมายถึงการขัดผิวชิ้นงานจนได้ขนาดและความเรียบตามต้องการ จากนั้นทำความสะอาดเพื่อกำจัดไขมัน จุ่มกรดเพื่อกำจัดสนิม นำไปชุบน้ำยาที่ควบคุมสภาวะการชุบตามกำหนด อบให้แห้ง สุดท้ายจะได้ชิ้นงานตามต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



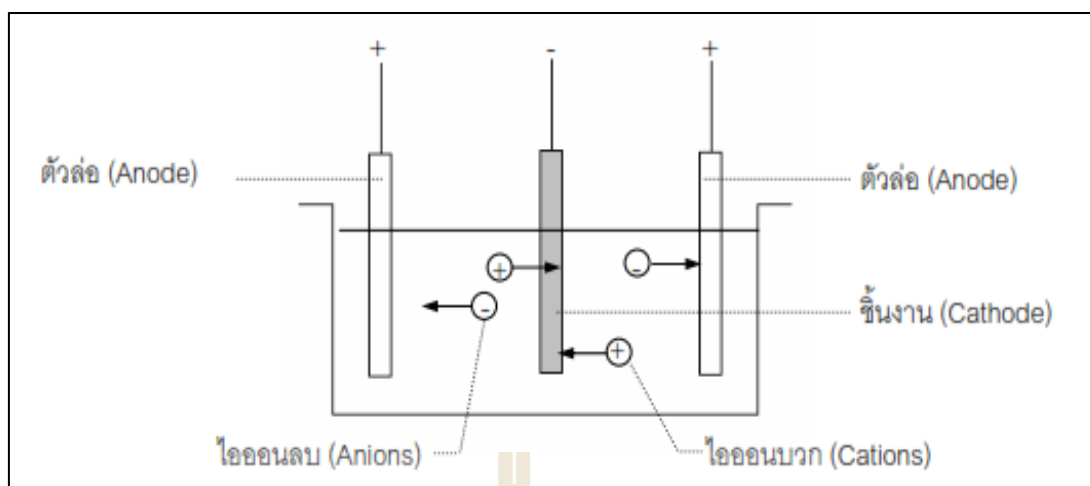
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการชุบ โลหะด้วยไฟฟ้าอย่างง่าย (ธนกาญจน์ บุญพิทักษ์, 2548)

2.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า

2.2.2.1 เครื่องแปลงกระแสไฟฟ้า (rectifier) สำหรับแปลงไฟฟ้ากระแสสลับไปเป็นไฟฟ้ากระแสตรง ซึ่งมีขนาดแรงเคลื่อนไฟฟ้าไม่เกิน 12 โวลต์

2.2.2.2 ถังชุบ โดยทั่วไปใช้ถังเหล็กซึ่งอาจเคลือบภายในด้วยตะกั่ว เพื่อป้องกันการกัดกร่อน หรืออาจทำจากวัสดุอื่นที่ทนต่อการกัดกร่อนได้ เช่น แผ่นเรซินสังเคราะห์

2.2.2.3 ขั้วไฟฟ้าขั้วบวก (cathod) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ส่วนใหญ่นิยมใช้ตะกั่ว เนื่องจาก มีราคาไม่แพง และสามารถทนกรดได้อย่างดี หรืออาจเป็นตะกั่วผสมดีบุก หรือตะกั่วผสมแอนติโมนี จะมีความสึกกร่อนช้ากว่า และความแข็งแรงทนทานมากกว่า (สุชาติ ไชยสวัสดิ์, โสภิตา บุญอนุเนกทรัพย์, สรเสกข์ กุลมัย, ชาญชัย จิตติพันธ์, พรณีและจิระพันธ์ เนื่องจากนิล, 2542)



รูปที่ 2.2 อุปกรณ์ในการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า (สุชาติ ไซยสวัสดิ์ และคณะ, 2542)

2.2.3 ประเภทการชุบโลหะ

2.2.3.1 การชุบทองแดง เป็นการชุบเคลือบผิวขั้นแรกโดย แบ่งเป็น การชุบทองแดง ประเภทต่างและประเภทกรด การชุบแบบต่าง เป็นการเคลือบผิวที่ดี มีการเกาะจับติดแน่นเหมาะสำหรับการชุบรองพื้นขั้นแรก ก่อนการชุบด้วยกรดและนิกเกิล ส่วนการชุบแบบกรดนั้นจะมีความเงางาม นิยมใช้ชุบผิวโลหะเพื่อเพิ่มความหนาของทองแดงที่รองพื้นก่อนทำการชุบด้วยนิกเกิล

2.2.3.2 การชุบนิกเกิล เป็นการชุบเคลือบนิกเกิลลงบนเหล็ก ทองเหลืองหรือโลหะอื่น เพื่อรักษาและป้องกันเนื้อโลหะและยังทำให้ผิวให้ดูสวยงาม ง่ายต่อการทำความสะอาด ซึ่งปกติจะชุบนิกเกิลก่อนการชุบด้วยโครเมียม

2.2.3.3 การชุบโครเมียม นิยมชุบเพื่อเคลือบชิ้นงานให้เกิดความเงางามและเพิ่มความทนทานให้ผิวของชิ้นงาน กระบวนการชุบโครเมียมจะใช้ไฟฟ้ากระแสตรงและสารละลายซึ่งเป็นส่วนผสมของกรดโครมิก (chromic acid) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) โดยที่กรดซัลฟิวริกจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้โครเมียมเกาะชิ้นงาน (รูปที่ 2.2) รวดเร็วยิ่งขึ้น ประเภทของการชุบโครเมียม แบ่งได้ดังนี้

2.2.3.3.1 decorative bright chromium plating โดยการชุบแบบนี้นิยมชุบในลำดับสุดท้าย โดยจะมีการชุบด้วยนิกเกิลหรือทองแดงก่อนแล้วจึงชุบเพื่อเคลือบที่ผิวหน้าของชิ้นนิกเกิลอีกครั้งหนึ่ง โดยทั่วไปความหนาจะอยู่ที่ 0.2-0.8 ไมครอน โดยน้ำยาที่ชุบจะประกอบด้วยสารละลายของ chromic anhydrate (CrO_3) โดยมีเกลือซัลเฟตหรือกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.3.3.2 hard chromium deposition การชุบวิธีนี้นิยมใช้ในงานที่

ต้องการความแข็งแรงและความทนทานต่อการกัดกร่อน เช่น งานส่วนที่อยู่ภายนอกของการก่อสร้าง การชุบวิธีนี้ จะชุบหนากว่า อยู่ระหว่าง 0.3-0.4 มิลลิเมตร โดยไม่มีการชุบรองพื้นด้วยทองแดง หรือนิกเกิล

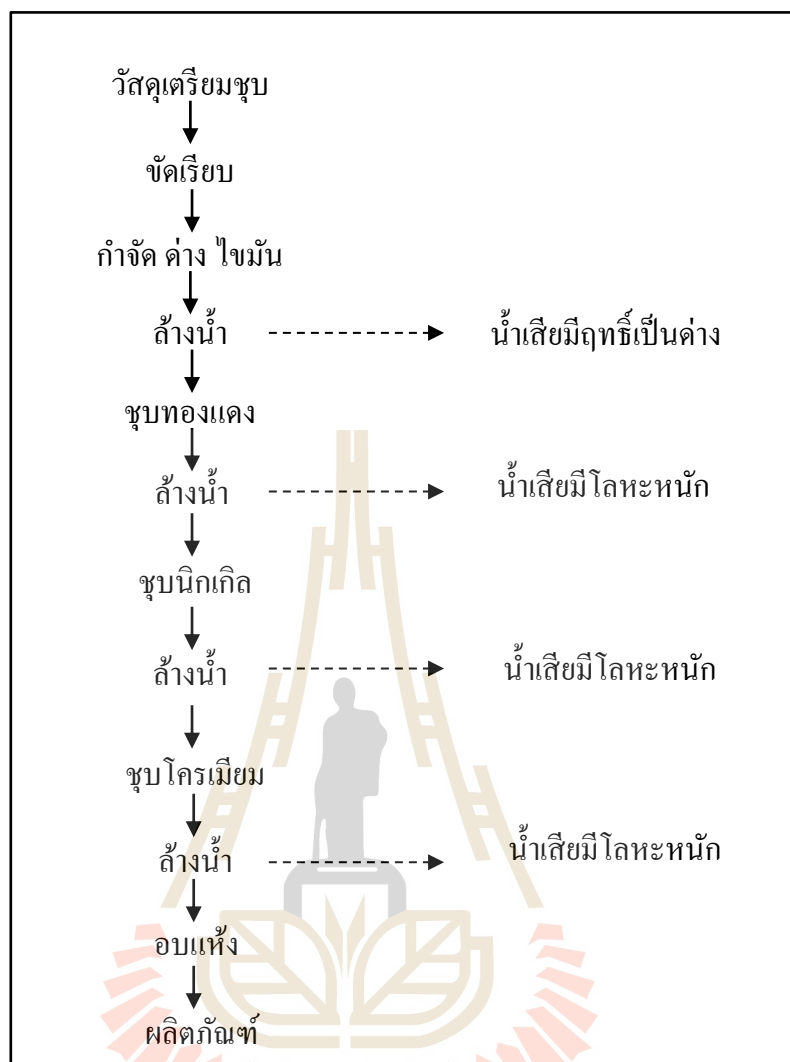
2.2.3.3 decorative black and color chromium plating ในปัจจุบันมีการนำวิธีชุบแบบนี้มาใช้มากขึ้น เช่น ในการตกแต่งเฟอร์นิเจอร์ เครื่องใช้สำนักงาน อุปกรณ์ก่อสร้าง น้ำยาที่ชุบจะประกอบด้วยกรดโครมิก และกรดแอสติค หรืออาจใช้ส่วนผสมของกรดโครมิกกับฟลูออไรด์ หรือสารประกอบเชิงซ้อนของฟลูออไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3 น้ำเสียจากการชุบโลหะ

น้ำเสียจากการชุบโลหะถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมในปริมาณมากและเกิดอย่างต่อเนื่องในการผลิต ส่วนน้ำเสียเนื่องจากน้ำยาที่เสื่อมคุณภาพหรือรั่วไหลจากอุบัติเหตุนั้นจะมีมลพิษสูงแต่มักจะเกิดไม่บ่อยครั้ง จึงให้ความสำคัญน้อยกว่าน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิต ตารางที่ 2.3 และ 2.4 แสดงตัวอย่างลักษณะของน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะโดยทั่วไป โดยน้ำเสียจากโรงชุบโลหะมาจากขั้นตอนต่างๆ ดังต่อไปนี้ น้ำล้างจากขั้นตอนการกำจัดไขมันและน้ำมัน น้ำล้างจากขั้นตอนการจุ่มเงาและกำจัดสนิม น้ำล้างชิ้นงานภายหลังการชุบน้ำยา น้ำยาที่เสื่อมคุณภาพหรือรั่วไหลโดยอุบัติเหตุ น้ำล้างทำความสะอาดเครื่องมือ และบริเวณสถานที่ (ธนกาญจน์ บุญพิทักษ์, 2548) ดังแสดงในแผนภาพ รูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่า น้ำเสียที่มีการปนเปื้อนโลหะหนัก มีอยู่เกือบทุกขั้นตอนในการชุบโลหะ ซึ่งขึ้นกับแต่ละประเภทของโลหะที่ใช้ชุบบนผลิตภัณฑ์

2.3.1 คุณลักษณะน้ำเสียจากการชุบโลหะ

ธนกาญจน์ บุญพิทักษ์ (2548) ทำการเก็บตัวอย่างจากโรงงานชุบโลหะขนาดกลาง และขนาดเล็กในเขตบางขุนเทียน กรุงเทพมหานคร จำนวน 9 แห่ง โดยนำมาวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโครเมียม ทองแดง นิกเกิล และสังกะสี ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 2.3 และ 2.4 พบว่าคุณลักษณะน้ำเสียจากการชุบโลหะจะมีการปนเปื้อนของโลหะหนักในน้ำเสีย ซึ่งมีค่าความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียมากกว่าที่กฎหมายหรือมาตรฐานกำหนด ซึ่งแตกต่างกันไปตามประเภทของการชุบโลหะหนัก



รูปที่ 2.3 แผนผังขั้นตอนการซุบโครเมียม (ชนกาญณ์ บุญพิทักษ์, 2548)

ตารางที่ 2.3 คุณลักษณะน้ำเสียจากโรงงานซุบโลหะโดยทั่วไป

คุณลักษณะ	หน่วย	ค่าที่ตรวจวัดได้
อุณหภูมิ	°C	27 - 29
pH	-	11.1 -12.5
ไซยาไนด์ (CN ⁻)	ppm	316 - 442
ของแข็งทั้งหมด (total solids)	ppm	4,780 – 6,600
ของแข็งแขวนลอย (suspended solids)	ppm	290 - 430
ของแข็งละลาย (dissolved solids)	ppm	4,490 – 6,170

ตารางที่ 2.3 คุณลักษณะน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะโดยทั่วไป (ต่อ)

คุณลักษณะ	หน่วย	ค่าที่ตรวจวัดได้
ของแข็งระเหย (volatile solids)	ppm	1, 010 – 1,810
COD (chemical oxygen demand)	ppm	299 -473

(ประยูร ฟองสถิตกุล และคณะ, 2542)

ตารางที่ 2.4 ลักษณะน้ำเสียจากจากโรงงานชุบโลหะขนาดกลางและขนาดเล็ก

ประเภทของการชุบ	pH	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
		ทองแดง	นิกเกิล	โครเมียม	สังกะสี
1.นิกเกิล โครเมียม (น้ำทิ้งรวม)	7	N.D.*	1.87	3.52	0.10
2.นิกเกิล โครเมียม (น้ำทิ้งรวม)	1	7.19	0.24	4.12	0.75
3.นิกเกิล โครเมียม (น้ำทิ้งรวม)	6	0.88	134.33	4.12	1.27
4.นิกเกิล โครเมียม (น้ำทิ้งรวม)	2	15.75	49.86	4.75	144.39
5.นิกเกิล โครเมียม (น้ำทิ้งรวม)	3	7.46	15.70	1.87	2.67
6. ชุบทั่วไป (น้ำล้างทั่วไป)	6	3.76	8.91	N.D. *	0.98
7. ชุบทั่วไป (น้ำล้างไซยาไนด์)	10	212.33	0.20	N.D. *	0.18
8. ชุบทั่วไป (น้ำล้างโครเมียม)	6	0.81	23.74	3.96	0.14

หมายเหตุ *N.D. : มีความเข้มข้นต่ำจนเครื่องไม่สามารถวิเคราะห์ได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

(ธนกาญจน์ บุญพิทักษ์, 2548)

2.4 วิธีการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียอุตสาหกรรม

น้ำเสียมีจากหลายกระบวนการ โดยแต่ละกระบวนการในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียอาจจะประกอบด้วยวิธีต่างๆ กัน ได้แก่ วิธีการตกตะกอนทางเคมี โคลแอกกูเลชัน (coagulation) และฟล็อกคูเลชัน (flocculation) การแลกเปลี่ยนไอออน การสกัดด้วยตัวทำละลาย วิธีซีเมนต์เทชัน วิธีการเกิดสารเชิงซ้อน วิธีการทางไฟฟ้า วิธีการดูดซับ วิธีการลอยตัว และวิธีการกรองผ่านเยื่อกรอง ซึ่งบางกระบวนการเป็นได้ทั้งการกำจัดและการนำโลหะหนักกลับคืน

2.4.1 การสร้างตะกอนการรวมตะกอน (coagulation/flocculation)

เป็นกระบวนการที่สามารถจับโลหะหนักจากสารละลายโดยการสร้างตะกอน

(coagulation) ใช้หลักการกระตุ้นประจุไฟฟ้าบนอนุภาคเพื่อลดประจุไฟฟ้าทำให้อนุภาคเป็นกลาง โดยการใส่ coagulant ได้แก่ สารส้ม (alum) ปูนขาว (lime) และเกลือของเหล็กต่างๆ ได้แก่ ferric sulfate, ferric chloride ส่วนการรวมตะกอน (flocculation) ใช้หลักการกวนอย่างช้าๆ เพื่อให้อนุภาคจับตัวเป็นก้อน และมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยใช้สารเคมีช่วยในกระบวนการทำงานของสร้างตะกอน คือ (coagulation aid) เช่น พอลิอิเล็กโทรไลต์ (polyelectrolyte) เป็นต้น

2.4.2 การลอยตัว (floatation)

วิธีการลอยตัวเป็นการทำให้เกิดฟองด้วยสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ซึ่งทำให้สารที่มีผิวหน้าที่ไม่สามารถจับโลหะหนักได้ (non-surface active) กลายเป็นสารที่มีผิวหน้าที่สามารถจับกับโลหะหนักได้ (surface active) วิธีการนี้สามารถกำจัดโลหะหนักที่มีอยู่ในน้ำทิ้งปริมาณเล็กน้อยได้

2.4.3 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)

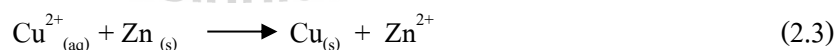
เป็นการแยกโลหะหนักออกจากน้ำทิ้ง โดยใช้สารละลายอินทรีย์เป็นตัวสกัดโลหะหนักซึ่งวิธีการนี้เหมาะกับอุตสาหกรรมผลิตทองแดง โดยทั่วไปจะให้น้ำทิ้งที่มีโลหะหนักไหลสวนทางกับสารละลายอินทรีย์ เมื่อโลหะหนักเข้าไปอยู่ในสารละลายอินทรีย์แล้ว จึงทำการแยกโลหะหนักด้วยกรดอีกครั้ง วิธีการนี้มีข้อดีดังนี้

- เลือกและแยกโลหะหนักจากน้ำทิ้งที่มีโลหะปนอยู่เพียงเล็กน้อยได้
- ทำให้โลหะหนักมีความเข้มข้นสูงขึ้น
- เหมาะสำหรับระบบที่มีการควบคุมแบบอัตโนมัติและมีประสิทธิภาพในการ

แยกสารจำพวกโลหะไฮดรอกไซด์ที่ผสมออกจากกัน

2.4.4 ซีเมนต์เทชัน (cementation)

เป็นการแทนที่ของโลหะซึ่งละลายอยู่ในน้ำทิ้ง เช่น ทองแดง โดยโลหะที่ว่องไวกว่า เช่น สังกะสี ทำให้มีทองแดงเกาะบนผิวสังกะสี ดังสมการที่ 2.3



วิธีการนี้มีข้อดีคือควบคุมการทำงานได้ง่าย ใช้พลังงานต่ำสามารถแยกให้ได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง

2.4.5 การทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (complexation)

เป็นการทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับ complexing agent หรือ chelating agent ซึ่งทำให้โลหะหนักถูกจับเอาไว้โดยการเกิดสารเชิงซ้อนนั้นขึ้นกับชนิดของโลหะแต่ละประเภทด้วย เช่น การกำจัดทองแดง สังกะสี เหล็ก โครเมียม โดยทำปฏิกิริยากับ Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ทำให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น แล้วจึงแยกออกด้วยการกรองผ่านเยื่อกรองแบบอัลตรา (ultrafiltration) เป็นต้น

2.4.6 การดูดซับ (adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทมวลสารหรือโมเลกุลซึ่งอยู่ในสถานะของเหลวหรือแก๊สให้มาเกาะหรือดูดติดอยู่บนผิวของของแข็ง โดยที่โมเลกุลหรือสารที่ถูกดูดติดบนผิวของของแข็ง เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนของแข็งที่มาดูดติดสารเรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) และเมื่อต้องการนำโลหะหนักกลับคืน ซึ่งปกติเรียกการคายซับ (desorption) สามารถทำได้โดยนำกรดมาชะเอาโลหะหนักออกจากตัวดูดซับ และสามารถนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ (regenerated) โดยตัวดูดซับแต่ละชนิดมีอายุการใช้งานไม่เท่ากันและข้อเสียคือไม่สามารถแยกโลหะหนักแบบคัดเลือกได้

2.5 การดูดซับ

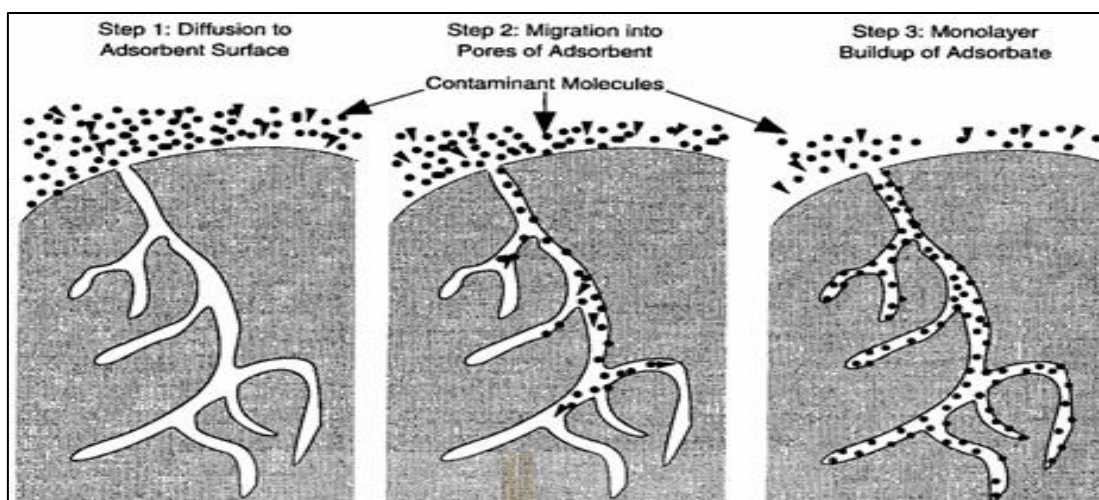
2.5.1 ประเภทของการดูดซับ แบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลักดังนี้

2.5.1.1 การดูดซับทางกายภาพ เกิดจากแรงดึงดูดอย่างอ่อนระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับ โดยตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีใดๆ การดูดซับแบบนี้สามารถผันกลับได้ เป็นการการดูดซับทางกายภาพ เรียกว่า การดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces)

2.5.1.2 การดูดซับทางเคมี เกี่ยวข้องกับการการเกิดพันธะทางเคมีระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับและโมเลกุลที่ตำแหน่งดูดซับที่ผิวของตัวดูดซับ การดูดซับทางเคมีบางครั้งต้องการพลังงานเข้าร่วมด้วยจึงเรียกว่า การดูดซับด้วยการกระตุ้นพันธะที่เกิดขึ้นแข็งแรงกว่าการดูดซับทางกายภาพ ตำแหน่งที่เกิดการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของตัวดูดซับในลักษณะชั้นเดียว (monolayer) ซึ่งต่างจากการดูดซับกายภาพที่จะเกิดการดูดซับขึ้นหลายชั้น (multilayer) จากแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือเป็นการดูดซับด้วยประจุเป็นการดูดซับระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่พื้นผิวด้วยแรงของประจุที่ตรงข้ามกันทำให้ไอออนของตัวดูดซับติดอยู่ที่พื้นผิวของตัวดูดซับด้วยประจุที่ตรงข้ามกัน ไอออนที่มีประจุสูงจะดูดติดได้ดีกว่าไอออนที่มีประจุน้อยและไอออนขนาดเล็ก

2.5.2 กลไกการดูดซับ

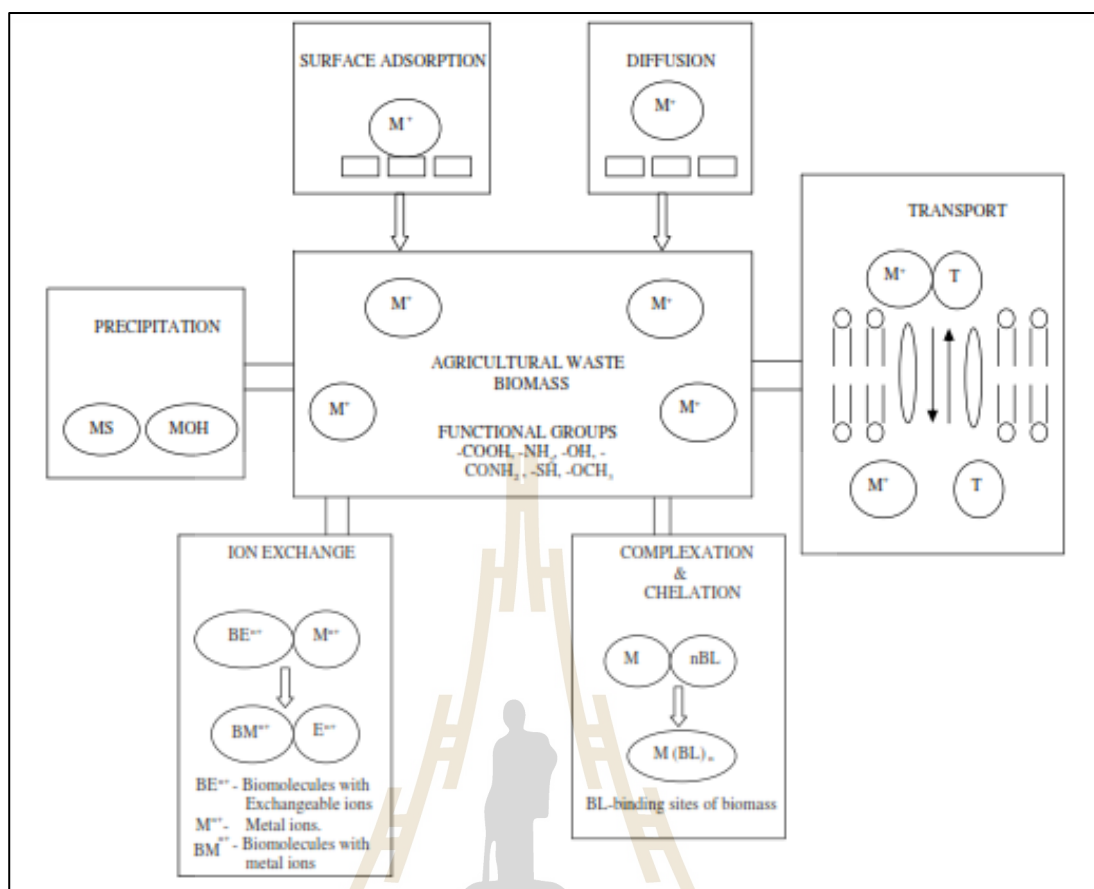
ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน โดยการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับเข้าหาตัวดูดซับ จากนั้น โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะเกิดการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของน้ำ (film diffusion) ซึ่งตามปกติตัวดูดซับจะมีฟิล์มของน้ำบางๆ ห่อหุ้มอยู่โดยรอบคล้ายเยื่อบางๆ และเกิดการแพร่เข้าสู่โพรงหรือช่องว่างภายในของตัวดูดซับ และขั้นสุดท้ายเกิดการดูดซับระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับกับพื้นผิวภายในโพรงหรือช่องว่างภายในของตัวดูดซับซึ่งอาจดูดติดด้วยแรงทางกายภาพหรือทางเคมีหรือทั้งสองแรงพร้อมกัน (รูปที่ 2.4)



รูปที่ 2.4 กลไกการดูดซับ (Ruthven, 1984)

2.5.3 การดูดซับทางชีวภาพ (biosorption)

การดูดซับทางชีวภาพหรือ biosorption ในความหมายของ Gadd and White (1993) ได้กล่าวไว้ว่า biosorption หมายถึงการดูดซับโดยชีวมวลทั้งที่มีชีวิตและไม่มีชีวิต โดยกระบวนการทางกายภาพและเคมี เช่น การดูดซับหรือแลกเปลี่ยนไอออน โดยมีกลไกดังนี้ กลไกการดูดซับโลหะหนักทางชีวภาพ (mechanism of heavy metals biosorption) การกำจัดไอออนของโลหะหนักในน้ำ โดยการใช้ของเสียหรือผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรขึ้นอยู่กับกระบวนการดูดซับโลหะหนักทางชีวภาพ (Volesky and Holan, 1995) กระบวนการดูดซับทางชีวภาพเกี่ยวข้องกับตัวดูดซับ (adsorbate) ในรูปของแข็ง และส่วนที่เป็นสารละลาย ที่มีส่วนประกอบของสิ่งที่ต้องการดูดซับ กลไกการดูดซับทางกายภาพ ประกอบด้วยหลายกลไกที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพและทางเคมี การเกิดสารเชิงซ้อน การแลกเปลี่ยนไอออน (chelation) รวมทั้งการแพร่ผ่านรูพรุน (diffusion) ของผนังเซลล์ และเยื่อหุ้มเซลล์ (Sud et al., 2008) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกการดูดซับทางชีวภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร (Sud et al., 2008)

นอกจากนี้ของเหลือจากการเกษตร (agro-waste) นิยมนำมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดโลหะหนักโดยวิธีดูดซับทางชีวภาพ เนื่องจากของเหลือจากการเกษตรดังกล่าวประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นพื้นผิวในการดูดซับ (binding site) ในการจับกับไอออนโลหะหนัก เช่น หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl) หมู่คาร์บอนิล (carbonyl) หมู่ฟีนอลิก (phenolics) และ หมู่อะมิโน (amino) เป็นต้น (Gupta and Ali, 2000) อาจมีส่วนประกอบอื่นๆ เช่น ลิกนิน (lignin) และเซลลูโลส (cellulose) ไขมัน (lipid) โปรตีน (protein) คาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) น้ำ (H_2O) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (-R) เป็นต้น การมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายในตัวดูดซับทางชีวภาพ (biosorbent) ส่งผลดีต่อการดูดซับโลหะหนัก ซึ่งตัวดูดซับทางชีวภาพ อาจสามารถดูดซับโลหะหนักได้มากกว่า 1 ชนิด โดยส่วนมากพบว่า การดูดซับทางชีวภาพด้วยของเหลือหรือผลิตภัณฑ์การเกษตรเป็นการดูดซับแบบไม่เฉพาะเจาะจง (no specific priority) โดยศักยภาพในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำทิ้ง โดยใช้ของเหลือหรือผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรขึ้นอยู่กับความสามารถ (capacity) ความชอบ (affinity) และความเฉพาะเจาะจง (specific) ระหว่างตัวดูดซับและโลหะหนักนั้นๆ (Sud

et al., 2008) พบว่ามีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจำนวนมากที่ศึกษาการกำจัดโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับที่เป็นผลิตภัณฑ์ และของเหลือทิ้งทางการเกษตร โดยโลหะหนักที่พบว่าสามารถถูกดูดซับทางชีวภาพได้ดี ได้แก่ โครเมียม นิกเกิล ตะกั่ว แคดเมียม เป็นต้น

2.5.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่

2.5.4.1 ความปั่นป่วน อัตราเร็วในการดูดซับอาจขึ้นกับการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มหรือการแพร่ผ่านรูพรุน ถ้าน้ำมีความปั่นป่วนต่ำ ฟิล์มน้ำซึ่งล้อมรอบตัวดูดซับจะหนา ซึ่งทำให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวดูดซับเคลื่อนที่ได้ลำบากเพื่อไปหาตัวดูดซับ

2.5.4.2 ขนาดและพื้นที่ผิว อัตราเร็วในการดูดซับเป็นอัตราส่วนผกผันกับขนาดของตัวดูดซับ ดังนั้นตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กจะมีอัตราเร็วในการดูดซับผิวสูงกว่าขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีความสามารถแปรผันตรงกับการดูดซับ

2.5.4.3 ความเป็นกรดต่าง (pH) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) ในกรณีที่สารละลายมี pH ต่ำนั้นจะมีปริมาณไฮโดรเนียมไอออนเพิ่มมากขึ้นซึ่งจะมีผลต่อการดูดซับโดยจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เนื่องจากเกิดการแข่งขันระหว่างไฮโดรเนียมไอออน และ ไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) ซึ่งจะแข่งขันกันจับกับ binding site ของตัวดูดซับ

2.5.4.4 อุณหภูมิ ขึ้นกับว่าเป็นกระบวนการคายความร้อนหรือดูดความร้อน ถ้าเป็นกระบวนการดูดความร้อนการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น

2.5.4.5 ความสามารถในการละลายน้ำของสารถูกดูดซับบนผิวของสารดูดซับ เมื่อมีการดูดซับเกิดขึ้น โมเลกุลสารถูกดูดซับจะถูกดึงออกจากน้ำและไปเกาะติดบนผิวของของแข็ง สารที่ละลายน้ำได้ (หรือแตกตัวเป็นไอออน) ย่อมมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำอย่างเหนียวแน่นจึงเป็นสารที่ยากต่อการดูดซับ ตรงกันข้ามกับสารที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมักจะเกาะติดที่ผิวของตัวดูดซับได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามเกณฑ์ข้างต้น ไม่ได้เป็นจริงเสมอไป ทั้งนี้เนื่องจากมีสารที่ละลายน้ำได้น้อยหลายชนิดเกาะติดที่ผิวตัวดูดซับได้น้อยเช่นกัน จึงไม่สามารถสรุปได้ว่ามีความสัมพันธ์แน่นอนระหว่างความสามารถในการดูดซับกับความสามารถในการละลายน้ำของสาร

2.5.4.6 ขนาดของสารที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับ เมื่อน้ำหนักและขนาดของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น ขนาดโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถในการละลายลดลง จึงส่งผลให้เกิดการดูดซับเพิ่มขึ้นตามขนาดที่เพิ่มขึ้น

2.5.5 คุณสมบัติของตัวดูดซับที่ดี

การกำจัดไอออนโลหะหนักออกจากสารละลาย โดยใช้วัสดุชีวมวลเป็นตัวดูดซับควรมีลักษณะดังนี้

2.5.5.1 สามารถดูดซับไอออนโลหะหนักออกจากสารละลายได้ในปริมาณสูงและ

รวดเร็ว

2.5.5.2 มีความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะหนักหลายชนิดไม่จำเพาะเจาะจงต่อไอออนโลหะหนักชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น เพราะในน้ำที่ส่วนใหญ่มีไอออนโลหะหนักหลายชนิดปนกันอยู่

2.5.5.3 สามารถแยกออกจากสารละลายได้ง่ายและรวดเร็ว มีค่าใช้จ่ายที่ไม่สูงและเหมาะสม วัสดุชีวมวลที่ถูกชะไอออนโลหะออกแล้ว ควรสามารถนำกลับมาใช้เป็นวัสดุดูดซับได้อีกมากกว่า 1 ครั้ง

2.5.6 สมดุลการดูดซับ (adsorption isotherm)

ในกระบวนการดูดซับ ความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อตัวถูกละลายบนพื้นที่ผิวของสารดูดซับ ตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับมีแนวโน้มที่จะหลุดออกจากพื้นผิวสู่สารละลาย โดยในกรณีที่อัตราการดูดซับและหลุดออกจากผิวมีค่าเท่ากันและเข้าสู่สภาวะคงที่ซึ่งเรียกว่า สมดุลการดูดซับ (adsorption equilibrium) โดยที่จุดสมดุลจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (เดชา ฉัตรศิริเวช, 2552) สมดุลนี้เป็นลักษณะเฉพาะของระบบทั้งหมด โดยการแสดงปริมาณตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่จุดสมดุลในสารละลายที่อุณหภูมิคงที่ เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption isotherm) ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นเส้นที่ลากขึ้นเพื่อบ่งบอกถึงปริมาณการดูดซับหรือไอออนบนผิวของตัวดูดซับชนิดต่างๆ โดยที่เส้นแสดงความสัมพันธ์นี้เกิดจากการลากเส้นต่อกันระหว่างจุดต่างๆที่ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารหรือไอออนของสารที่ถูกดูดซับไว้ต่อหนึ่งหน่วยของสารดูดซับกับความเข้มข้นของสารหรือไอออนของสารที่เหลืออยู่ในสารละลายที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอมที่นิยมใช้กัน ได้แก่ สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) และ ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช (Freundlich adsorption isotherm)

2.5.6.1 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm)

สมมติฐานของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ หรือเรียกว่า localized monolayer model คือ โมเลกุลของตัวถูกละลายจะเกิดการดูดซับบนผิวในตำแหน่งที่แน่นอนของตัวดูดซับ แต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับเกิดการดูดซับผิวแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) โดยแต่ละพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีลักษณะแบบเดียวกันตัวดูดซับมีพลังงานในการดูดซับเท่ากันและ โมเลกุลของตัวดูดซับไม่สามารถเกิดข้ามพื้นผิวหรือไม่สามารถเกิดขึ้นกับ โมเลกุลที่อยู่ติดกันได้ (Hyder, Begum and Egiebor, 2015) ข้อดีของการใช้สมการแลงเมียร์ในการใช้อธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ ได้แก่ สมการแลงเมียร์ เป็นสมการพื้นฐานและสามารถนำมาใช้งานได้ในช่วงที่กว้าง ในขณะที่มีข้อจำกัดในการใช้งานคือ พลังงานการดูดซับเป็นอิสระจากระดับความควบคุม แรงที่

ใช้ในการดึงดูเป็นแรงอ่อนๆ ที่สามารถผันกลับได้และจะใช้ได้ในกรณีที่ผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียวเท่านั้น สมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่สภาวะสมดุล สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับสารละลายแสดงดังสมการที่ 2.4 (Langmuir, 1916)

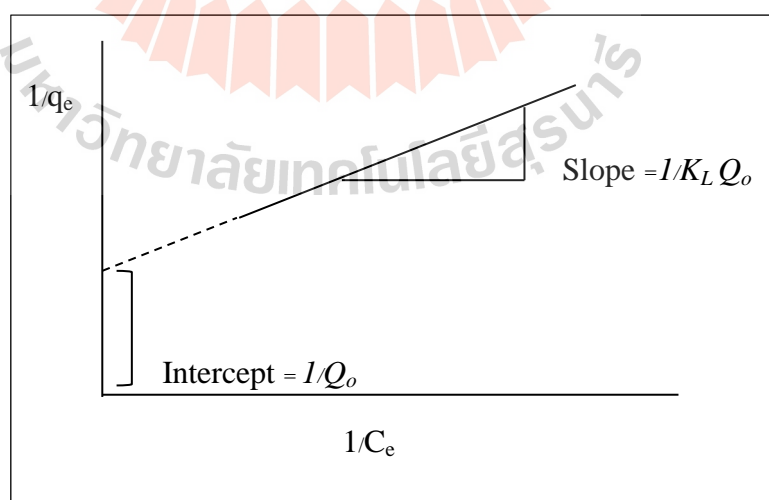
- เมื่อ q_e คือ ปริมาณสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับหนึ่งกรัม (มิลลิกรัมต่อกรัม)
 C_e คือ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในสารละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)
 Q_0 คือ ปริมาณสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับสูงสุดที่ต้องการสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (มิลลิกรัมต่อกรัม)
 K_L คือ ค่าคงที่พลังงานของการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

จากสมการที่ 2.4 สามารถจัดให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นได้ดังสมการที่ 2.5 และ 2.6

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{K_L Q_0} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2.6)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $1/q_e$ กับ $1/C_e$ จะได้สมการเส้นตรง สามารถหาค่าคงที่ $1/K_L Q_0$ ได้จากความชัน (slope) และ $1/Q_0$ จากจุดตัดแกน Y (intercept) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir, 1916)

2.5.6.2 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm)

สมการฟรุนดิชมีการใช้ครั้งแรกเพื่ออธิบายการดูดซับแก๊สและตัวถูกละลายในสารละลาย โดยเป็นสมการดูดซับจากการทดลองเพื่ออธิบายถึงการคลุมผิวของตัวดูดซับที่เพิ่มขึ้นในรูปของลอการิทึมการดูดซับ (Febrianto et al., 2009) สมการฟรุนดิชมีสมมติฐานในการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (heterogeneous surface) พื้นที่ผิวและพลังงานมีการกระจายตัวแบบเลขชี้กำลังดังแสดงในสมการที่ 2.7 (Freundlich, 1906)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ที่สัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity)(ลิตรต่อกรัม)

n คือ ค่าคงที่ของฟรุนดิชแสดงถึงความเข้มข้นของการดูดซับ (adsorption intensity)

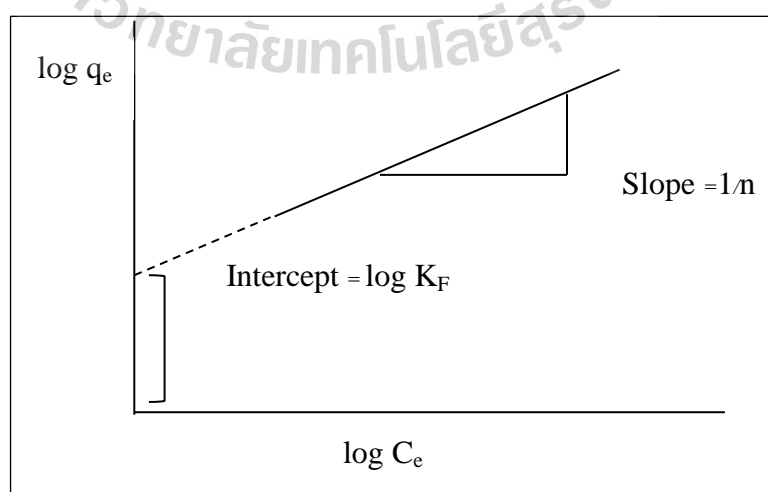
q_e คือ ปริมาณของตัวถูกละลายต่อปริมาณตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายเมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล ((มิลลิกรัมต่อลิตร)

จากสมการที่ 2.7 สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 2.8

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.8)$$

เมื่อนำค่า $\log q_e$ และ $\log C_e$ มาสร้างกราฟความสัมพันธ์โดยให้ $\log q_e$ เป็นแกน Y และ $\log C_e$ เป็นแกน X จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (slope) เท่ากับ $1/n$ และจุดตัดแกน Y (intercept) เท่ากับ $\log K_F$ (รูปที่ 2.7)



รูปที่ 2.7 ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดิช (Freundlich, 1906)

หากพิจารณาข้อมูลที่ได้จากกราฟ พบว่าเมื่อ $1/n$ มีค่าเข้าใกล้ 1 หรือมีความชันมาก อธิบายถึงบริเวณพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ แต่ในกรณีที่ $1/n$ น้อยกว่า 1 หมายถึงปริมาณพื้นที่ผิวบนตัวดูดซับมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ (นิพนธ์ ดังคณานุรักษ์ และคณิดา ดังคณานุรักษ์, 2550) อย่างไรก็ตามจากลักษณะสมการไอโซเทอมของฟรุนดิชจะไม่สามารถทำนายการดูดซับสูงสุดได้ ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้สมการฟรุนดิช

2.5.7 ตัวดูดซับเปลือกมันสำปะหลัง

มันสำปะหลัง เป็นพืชที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Manihot esculenta crantz.* เป็นพืชวงศ์เดียวกับละหุ่งและยางพารา (family : Euphorbiaceae) อยู่ในสกุล (genus) *Manihot* ชนิด (species) *esculenta* มีชื่อเรียกทั่วไปในภาษาอังกฤษว่า Cassava หรือ Tapioca รากหรือหัว (root or tuberous root) ระบบรากเป็นแบบรากฝอย (fibrous root system) รากเกิดจากข้อของลำต้นที่ใช้ปลูก และขยายใหญ่เป็นหัว ซึ่งโดยทั่วไปหัวมันสำปะหลังเมื่อตัดตามขวางมีส่วนประกอบดังนี้เปลือกชั้นนอก (periderm) เป็นชั้นของเซลล์ผิวชั้นนอก (epidermal cell) และชั้นของคอร์ก (cork layer) รวมกัน เปลือกชั้นใน (cortical region) เป็นส่วนของคอร์เทกซ์ (cortex) และกลุ่มโฟลเอ็ม (phloem bundle) เปลือกชั้นนอกและเปลือกชั้นใน เรียกรวมกันว่า peel หลังจากปลูกแล้วประมาณ 2 เดือน รากจะเริ่มสะสมแป้งและมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอายุเรียกว่าหัว จำนวนหัวรูปร่าง ขนาดและน้ำหนักแตกต่างกันไปตามพันธุ์ (กรมส่งเสริมการเกษตร, 2551)

Rajeshwarisivaraj, Senthilkumar and Subburam (2001) ศึกษาการผลิต activated carbon จากเปลือกมันสำปะหลังเพื่อใช้ในการกำจัดสีข้อมและไอออนโลหะจากน้ำเสียสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบการใช้ความร้อนที่ 700°C และสารเคมีกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid: H_3PO_4) ในการกระตุ้น ซึ่งพบว่าสามารถดูดซับไอออนของโลหะโครเมียม Cr(VI) เงิน Hg(II) และเหล็ก Fe(II) ได้ร้อยละ 86 ถึง 99 สำหรับการกระตุ้นชีวมวลด้วยความร้อน พบว่า ประสิทธิภาพของการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ เงินนั้นประสิทธิภาพสูงคือร้อยละ 99 แต่สำหรับ เหล็กและโครเมียม (VI) เท่ากับร้อยละ 63.1 และ 57.0 ตามลำดับ Horsfall and Abia (2003) ศึกษาการดูดซับไอออนของแคดเมียมและสังกะสีโดยใช้มันสำปะหลัง ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของมันสำปะหลังของการกระตุ้นโดยวิธีทางเคมี และไม่ได้รับการกระตุ้น โดยใช้ชีวมวล 250 มิลลิกรัม โดยค่า pH ที่เหมาะสมคือระหว่าง 4.5 -5.5 อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30°C และเวลาที่ใช้คือ 30 นาที ในการทดลองผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ชีวมวลมันสำปะหลังที่ผ่านกระบวนการทางเคมี มีความสามารถในการดูดซับแคดเมียม 647 มิลลิกรัมต่อกรัม และ สังกะสี 559.74 มิลลิกรัมต่อกรัม สำหรับชีวมวลมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการกระตุ้นทางเคมี พบว่าความสามารถในการดูดซับแคดเมียมเท่ากับ 86.68 มิลลิกรัมต่อกรัม และสังกะสี 55.82 มิลลิกรัมต่อกรัม และในการศึกษาการชะโลหะหนักออกจากชีวมวล พบว่าชีวมวลที่ไม่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีสามารถนำแคดเมียมกลับคืนได้ร้อยละ 60 และ

สังกะสีร้อยละ 40 ตามลำดับ แต่สำหรับชีวมวลที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีนั้น ร้อยละการนำโลหะกลับคืนของทั้งแคดเมียมและสังกะสีนั้นน้อยกว่าร้อยละ 25 Horsfall, Abia and Spiff (2006) ศึกษาการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โดยไขมันสำปะหลัง โดยศึกษาสมมูลการดูดซับและไอโซเทอมของการดูดซับโดยใช้สมการของแลงเมียร์และฟรุนดิช พบว่ามันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับ 61.79 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังแสดงในตารางที่ 2.5 และพบว่ากลไกการดูดซับเป็นแบบ exothermic และศึกษาการชะโลหะหนักออกจากชีวมวลโดยใช้กรดซัลฟิวริกโดยพิจารณาจาก desorption kinetic พบว่ากรดที่เหมาะสมคือ 1M H₂SO₄ Kosasih, Febrianto, Sunarso, Ju, Indraswati and Ismadji (2010) ศึกษาการดูดซับไอออนของทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง การศึกษานี้ได้ศึกษาการดูดซับและไอโซเทอม รวมทั้งค่า pH ที่เหมาะสมในการแยกไอออนของทองแดง โดยความสามารถในการดูดซับสูงสุด เท่ากับ 41.77 มิลลิกรัมต่อกรัม และ pH ที่เหมาะสมเท่ากับ 4.5 อุณหภูมิที่เหมาะสมเท่ากับ 60°C ดังแสดงในตารางที่ 2.5 Kurniawan, Kosasih, Febrianto, Ju, Sunarso, Indraswati and Ismadji (2011) ศึกษาการดูดซับโลหะนิกเกิลด้วยเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่า เปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับนิกเกิลได้ดีมาก ผลการทดลองพบว่า มีปริมาณการดูดซับต่อกรัมสูงสุด เท่ากับ 57 มิลลิกรัมต่อกรัมและ pH ที่สามารถดูดซับได้ดีที่สุดคือ 4.5 ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ปริมาณการดูดซับโลหะต่อกรัมตัวดูดซับสูงสุดโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

โลหะ	ปริมาณตัวดูดซับ (กรัม)	ความเข้มข้นเริ่มต้นน้ำเสียสังเคราะห์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาณโลหะต่อกรัมตัวดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม)	pH	อุณหภูมิ (°C)	อ้างอิง
โครเมียม	0.25	100	61.8	2-3	30	Horsfall et al. (2006)
ทองแดง	0.5	200	41.7	4.5	60	Kosasih et al. (2010)
นิกเกิล	1.5	200	57.0	4.5	45	Kurniawan et al. (2011)

2.6 การนำโลหะหนักกลับคืน (heavy metals recovery)

นอกจากวัตถุประสงค์ในการกำจัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนแล้ว การนำโลหะหนักกลับคืนเป็นอีกวิธีที่สามารถแยกโลหะหนักออกจากน้ำทิ้งโดยผ่านกระบวนการดังนี้ (สุเมธ ชวเดช, 2535)

2.6.1 การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

วิธีการนี้เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่บนเรซินกับไอออนที่อยู่ในน้ำทิ้ง เรซินที่ใช้เป็นชนิดไอออนบวกโดยต้องเลือกให้เหมาะสมกับโลหะหนักที่ต้องการกำจัด ซึ่งวิธีดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดโลหะหนัก เมื่อแลกเปลี่ยนจนอิ่มตัวแล้วสามารถทำการล้างเรซินด้วยกรดหรือด่างเพื่อชะโลหะหนักที่อยู่บนเรซินออก

2.6.2 วิธีการกรองผ่านเมมเบรน (membrane treatment)

เป็นวิธีที่ใช้เพื่อนำน้ำเสียและโลหะหนักกลับมาใช้ใหม่ และนิยมใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ และเป็นวิธีการที่เป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการ reverse osmosis โดยการผ่านสารละลายภายใต้ความดันไปยังเยื่อเลือกผ่านที่มีรูพรุน เช่น cellulose acetate, polyamide และ polysulfone เป็นต้น ซึ่งความดันที่มีมากกว่าความดันออสโมติกจะทำให้สารละลายเคลื่อนผ่านเยื่อเลือกผ่านไปได้ แต่ทั้งนี้การเลือกใช้ความดันต้องขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคที่ต้องการจะจับด้วย จึงแบ่งเป็นสามระดับ ดังนี้ high pressure osmosis ใช้ความดัน 500–1500 psi สำหรับ low pressure osmosis ใช้ความดัน 200–500 psi และ ultrafiltration ใช้ความดัน 20–100 psi ตามลำดับ

2.6.3 การตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation)

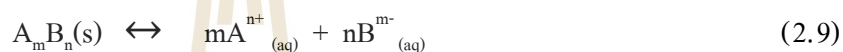
การตกตะกอนทางเคมีเป็นกระบวนการที่ทำให้โลหะที่อยู่ในรูปแตกตัวเป็นไอออน (ionized form) ซึ่งละลายน้ำ (soluble) แยกออกมาโดยทำปฏิกิริยากับสารเคมีที่เติมลงไปเปลี่ยนแปลงให้อยู่ในรูปที่ไม่ละลายน้ำหรือความสามารถในการละลายน้ำ (solubility) ลดลงอย่างมาก จึงทำให้โลหะดังกล่าวตกตะกอนเป็นผลึก ซึ่งของแข็งที่ตกตะกอนสามารถแยกออกจากสารละลายได้โดยการตกตะกอน (settling) หรือ การกรอง (filtration) (สุเมธ ชวเดช, 2535) โดยจะขอกล่าวรายละเอียดในหัวข้อที่ 2.7

2.7 การตกตะกอนทางเคมี

การตกตะกอนทางเคมีเกิดขึ้น โดยความสัมพันธ์ของสภาวะสมดุลระหว่างสถานะที่ละลายน้ำและสถานะที่ไม่ละลายน้ำของสารที่ละลายน้ำได้เล็กน้อยซึ่งเกี่ยวกับค่าคงที่การละลายน้ำ (solubility produce constant: K_{sp}) ที่อุณหภูมิคงที่ (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2553)

2.7.1 การละลายของตะกอน

ตะกอนที่เป็นสารไอออนิก (ionic) เมื่อละลายเป็นสารละลายแล้ว ตะกอนส่วนใหญ่ที่ละลายอยู่ในสารละลายพบว่ามักจะแตกตัวเป็นไอออนบวกและไอออนลบทั้งหมด ไม่อยู่ในรูปของโมเลกุล โดยไอออนบวกและไอออนลบที่เกิดจากการละลายของตะกอนในสารละลายจนอิ่มตัว จะอยู่ในสมดุลกับตะกอนที่เป็นของแข็งซึ่งสัมผัสกับสารละลายตลอดเวลา การละลายของตะกอนนั้นจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการละลาย (K_{sp}) ของสารละลาย โดยค่านี้เป็นผลคูณของความเข้มข้นเป็น mol/dm^3 ของไอออนทั้งสองที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนที่สารละลายอยู่ในสภาวะอิ่มตัวด้วยตะกอนนั้นๆ ค่านี้จะแปรผันตามอุณหภูมิ สำหรับตะกอนที่มีสูตร $A_m B_n$ เมื่อละลายเป็นสารละลายอิ่มตัว สมดุลที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายและของแข็งเป็นไปดังสมการที่ 2.9 และ 2.10



$$K_{sp} = [A_n^{+}]^m [B_m^{-}]^n \quad (2.10)$$

เมื่อ $[A^{n+}]$ และ $[B^{m-}]$ เป็นความเข้มข้นที่อิ่มตัว ของ A^{n+} และ B^{m-} ในสารละลายตามลำดับการละลายของตะกอนชนิดไฮดรอกไซด์ของโลหะ ไฮดรอกไซด์ของโลหะไดวาเลนต์ (divalent metals ion, M^{2+}) เมื่อละลายในน้ำสมดุลเคมีที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 2.11 และ 2.12



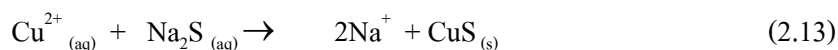
$$[M^{2+}]_{(aq)} + 2[OH^{-}]_{(aq)} = K_{sp} \quad (2.12)$$

2.7.2 วิธีการตกตะกอน

การตกตะกอนเกิดขึ้นได้หลายวิธี โดยมีกระบวนการเป็นไปตามขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งหรือหลายขั้นตอนรวมกัน กล่าวคือ

2.7.2.1 การตกตะกอนในรูปของสารประกอบซัลไฟด์ (sulphide precipitation)

โดยการเติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) หรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารละลายที่อยู่ในน้ำเพื่อเป็นสารประกอบใหม่ที่ละลายน้ำได้น้อยและเกิดเป็นตะกอนโลหะซัลไฟด์ซึ่งมีค่าการละลายต่ำ มักนิยมใช้ตกตะกอนโลหะ ทองแดง เหล็ก แคดเมียม เป็นต้น โดยแสดงปฏิกิริยาเคมีของการตกตะกอนของโลหะในรูปสารประกอบซัลไฟด์ดังสมการที่ 2.13



แต่การตกตะกอนในรูปซัลไฟด์ มีข้อเสียคือสารประกอบซัลไฟด์ที่เติมลงไปอาจก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและโลหะซัลไฟด์ที่ตกตะกอนออกมามักจะมีสีดำและส่งกลิ่นเหม็น ดังนั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการควบคุมที่ดี

2.7.2.2 การตกตะกอนในรูปของสารประกอบคาร์บอเนต (carbonate precipitation)

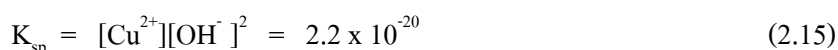
โดยการเติม โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม การแยกโลหะที่อยู่ในรูปไอออนบวกด้วยการตกตะกอนออกมาในรูปผลึกคาร์บอเนต ซึ่งโลหะส่วนใหญ่เกือบทุกชนิดสามารถตกตะกอนเป็นผลึกคาร์บอเนต ทั้งนี้เนื่องมาจากสารประกอบโลหะคาร์บอเนตเกือบทุกชนิดมีค่าความสามารถในการละลายที่ต่ำ แสดงสมการเคมีการตกตะกอนของโลหะในรูปคาร์บอเนต ดังสมการที่ 2.14



ข้อดีของการตกตะกอนในรูปคาร์บอเนตคือมีประสิทธิภาพการตกตะกอนที่สูงและผลึกที่ได้เป็นผลึกเม็ดโต จึงทำให้แยกออกมาจากสารละลายได้สะดวก สามารถแยกได้โดยการกรองและมีราคาถูกแต่มีข้อเสียคือการเติมโซเดียมคาร์บอเนตมีความยุ่งยากและใช้ปริมาณมากและเกิดสารประกอบคาร์บอเนตกับโลหะอื่นแบบไม่เฉพาะเจาะจง

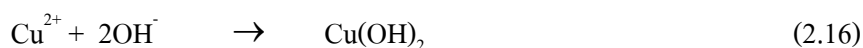
2.7.2.3 การตกตะกอนในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ (hydroxide precipitation)

การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับให้ค่า pH มากกว่า 7 โดยทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะสมดุลของการละลาย (solubility equilibrium) ให้เลื่อนมาถึงจุดซึ่งสารละลายที่ละลายอยู่ในน้ำไม่สามารถละลายได้อีก จึงเกิดเป็นตะกอน เช่นความเข้มข้นของทองแดงจะต่ำลง และทองแดงส่วนเกินจะอยู่ในรูปตะกอนที่สามารถจับตัวได้ดี ดังสมการที่ 2.15 โดยที่สถานะสมดุลค่าความสามารถในการละลายของสารประกอบ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ มีค่าดังนี้กำหนดให้ K_{sp} ของ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ที่อุณหภูมิ 25°C เท่ากับ 2.2×10^{-20}



จะเห็นว่า ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนจะมีผลต่อความเข้มข้นของไอออนทองแดงโดยตรง

คือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ โดยการเพิ่ม pH จะทำให้เกิดการลดความเข้มข้นของทองแดงละลาย เพื่อรักษาสมดุลโดยสามารถแสดงสมการเคมีการตกตะกอนของโลหะหนักในรูปโลหะหนักไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ 2.16 -2.17



ในกรณีที่สารละลายมีโครเมียมปนเปื้อนอยู่ จำเป็นต้องมีการเติมซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ลงไปเพื่อรีดิวซ์ Cr^{6+} ให้อยู่ในรูป Cr^{3+} ก่อน แล้วจึงตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ 2.18 และ 2.19



การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในการปรับ pH มีข้อดีคือการเตรียมสารละลายสะดวกรวมทั้งการเติมและการผสมไม่ยุ่งยาก แต่มีข้อเสียคือตะกอนโลหะหนักไฮดรอกไซด์ที่ได้จะเบาจึงจมตัวได้ไม่ดีและกรองให้แห้งได้ยาก และมีราคาสูงเมื่อเทียบกับสารตกตะกอนชนิดอื่น (สุเมธ ชวเดช, 2535)

2.7.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการตกตะกอนทางเคมี

2.7.3.1 ความสามารถในการละลายน้ำของโลหะ

สารประกอบโลหะแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายน้ำที่ pH ต่างๆ โลหะบางประเภทที่สามารถให้และรับโปรตอนได้ เรียกว่า สารประกอบแอมโฟเทริก (amphoteric compound) เช่น ทองแดง สังกะสี โครเมียม และ นิกเกิล จะละลายน้ำได้น้อยลงเรื่อยๆ เมื่อ pH เพิ่มขึ้นจนถึง pH ค่าหนึ่งที่ทำให้ความสามารถในการละลายน้ำต่ำที่สุด และเมื่อเลย pH นี้แล้วโลหะแอมโฟเทริก (amphoteric) จะกลับมามีความสามารถในการละลายน้ำได้มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.8

2.7.3.2 pH

สภาพการละลายของสารหลายชนิดขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย สารช่วยในการตกตะกอนแต่ละชนิดจะให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดที่ pH ค่าหนึ่งเท่านั้น ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่ได้อยู่ในช่วงนี้จะทำให้ผลการตกตะกอนไม่ดีเท่าที่ควร ดังแสดงในรูปที่ 2.8 เช่น สมดุลการละลายของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ดังแสดงในสมการที่ 2.20



ถ้าเติม OH^{-} ไอออนลงไปจะทำให้ pH สูงขึ้น สมดุลจะเคลื่อนจากขวาไปซ้ายและทำให้ Mg(OH)_2 ละลายได้น้อยลง ในทางตรงกันข้ามการเติม H^{+} ไอออนจะทำให้สมดุลเคลื่อนจากซ้ายไปขวาและทำให้ Mg(OH)_2 ละลายได้มากขึ้น ดังนั้นเบสที่ไม่ละลายน้ำจะละลายได้ในสารละลายกรดและในทำนองเดียวกัน กรดที่ไม่ละลายน้ำจะละลายได้ในสารละลายเบส เพื่อศึกษาว่า pH มีผลอย่างไรในเชิงปริมาณต่อสภาพการละลายของ Mg(OH)_2 จากการคำนวณดังนี้ (สมการ 2.21 และ 2.22) กำหนดให้ค่า K_{sp} ของ Mg(OH)_2 เท่ากับ 1.2×10^{-11}

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]_2 = 1.2 \times 10^{-11} \quad (2.21)$$

ให้ S เป็นสภาพการละลายเป็น โมลาร์ของ Mg(OH)_2 จะเขียนได้ว่า

$$K_{sp} = (S)(2S)^2 = 4S^3 \quad (2.22)$$

$$4S^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$S = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ดังนั้นที่สมดุลจะได้

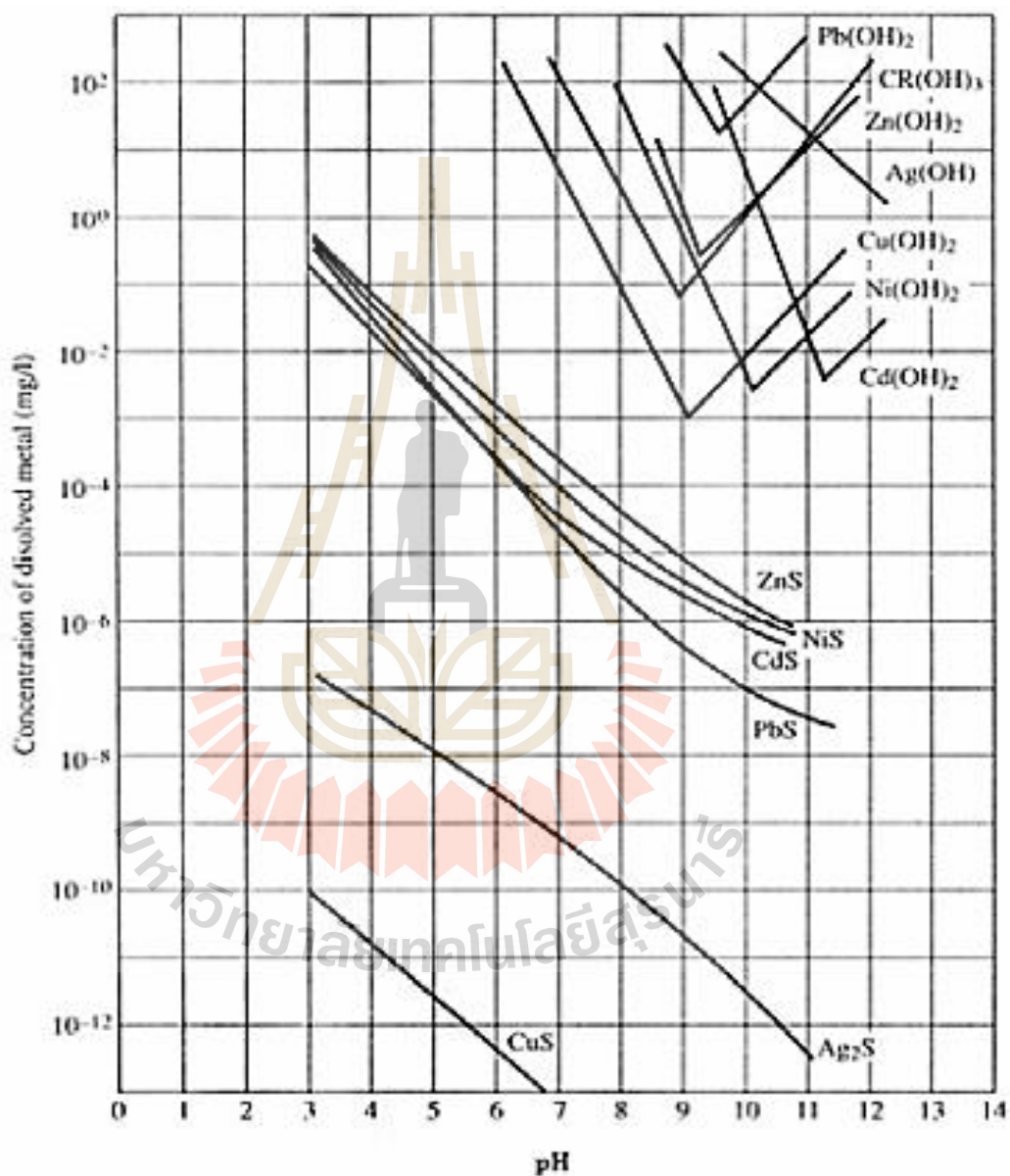
$$[\text{OH}^{-}] = 2 \times 1.4 \times 10^{-4} \text{ M} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2.8 \times 10^{-4}) = 3.55$$

$$\text{pH} = 14.0 - 3.55 = 10.45$$

ในตัวกลางที่มี pH ต่ำกว่า 10.45 สภาพการละลายของ Mg(OH)_2 จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากมี H^{+} ไอออนมากขึ้นและ OH^{-} ไอออนต่ำลง ดังนั้น Mg^{2+} จะต้องเพิ่มขึ้นเพื่อรักษาสมดุลไว้ Mg(OH)_2 จึงละลายได้มากขึ้น ในทางกลับกันถ้า pH ของสารละลายสูงกว่า 10.45 $[\text{OH}^{-}]$ จะสูงขึ้นและสภาพการละลายของ Mg(OH)_2 จะลดลง และโอกาสที่มีการตกตะกอนจะเพิ่มมากขึ้น ในการทำให้โลหะหนักที่อยู่ในสารละลายตกตะกอนนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ที่ค่า pH แตกต่างกันซึ่งมีหลายปัจจัยที่เกี่ยวข้อง สำหรับ

น้ำเสียที่มีไอออนของโลหะหลายชนิดอยู่ด้วยกันต้องระวังในการเลือกค่า pH เนื่องจากโลหะหนักมีช่วง pH ที่เหมาะสมที่สามารถทำให้โลหะหนักตกตะกอนในรูปของแข็ง หรืออาจใช้การแยก (segregation) ตกตะกอนที่ pH ที่แตกต่างกัน โดยในตารางที่ 2.6 แสดงค่า pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนด้วยไฮดรอกไซด์ ให้อยู่ในรูปโลหะไฮดรอกไซด์ (metals hydroxide)



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง pH และความสามารถในการละลายของโลหะหนักต่าง ๆ (Eckenfelder, 2000)

ตารางที่ 2.6 ค่า pH น้อยที่สุดในการตกตะกอนโลหะหนักด้วยไฮดรอกไซด์อย่างสมบูรณ์

ชนิดโลหะหนัก	pH	อ้างอิง
Cr^{3+}	5.6	Bernado et al. (2009)
Cu^{2+}	7.2	US EPA (1973)
Ni^{2+}	9.3	

2.7.3.3 คุณสมบัติและชนิดของสารตกตะกอน (precipitant)

สารเคมีแต่ละชนิดมีความเหมาะสมกับสารหรือโลหะที่ต้องการตกตะกอนไม่เหมือนกัน รวมทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การละลายของไอออนโลหะ ลักษณะตะกอน ความเร็วของการตกตะกอน ราคาและความยากง่ายในการใช้งาน ดังนั้นจึงต้องเลือกใช้ให้เหมาะสมกับลักษณะน้ำเสียที่ต้องการบำบัด

2.7.3.4 ปริมาณของสารตกตะกอน

มีผลต่อความสามารถในการตกตะกอนเนื่องจากค่าคงที่การละลาย (K_{sp}) มาจากผลคูณความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น หากผลคูณของผลิตภัณฑ์มีค่าน้อยกว่า K_{sp} การตกตะกอนจะไม่เกิด ดังนั้นปริมาณสารตกตะกอนที่ใช้ต้องมีปริมาณมากพอแต่ต้องไม่มากเกินไปเนื่องจากอาจทำให้เกิดการละลายกลับได้

2.7.3.5 อุณหภูมิ

ผลของอุณหภูมิขึ้นกับปฏิกิริยาการตกตะกอนทางเคมีว่าเป็นปฏิกิริยาคูดหรือคายความร้อน ถ้าเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนจะตกตะกอนเคมีได้ดีในอุณหภูมิสูง หากในทางตรงกันข้ามเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจะตกตะกอนเคมีได้ดีในความร้อนต่ำ การกวน (mixing) เพื่อให้เกิดความปั่นป่วนในน้ำต้องมีความเร็วที่เหมาะสม เช่น การกวนเร็ว (rapid mixing) จะช่วยทำให้สารเคมีกระจายได้อย่างทั่วถึง ส่วนการกวนช้า (slow mixing) จะทำให้สารตกตะกอนทำปฏิกิริยากับสารหรือโลหะที่ต้องการตกตะกอนได้สมบูรณ์ ทำให้มวลตะกอนรวมเป็นตะกอนได้ดี ความเร็วของการกวนที่เหมาะสมอยู่กับค่าแรงโน้มถ่วงของโลก หรือค่า G (velocity gradient) สำหรับการกวนเร็วค่า G ประมาณ 100–1,000 รอบต่อวินาที กวนช้า 10-75 รอบต่อวินาที

2.7.3.6 สารประกอบเชิงซ้อน (complexing agent)

EDTA ไซยาไนต์ แอม โมเนียสามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้และเสถียรกับโลหะหลายชนิดในน้ำเสีย ซึ่งไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะขัดขวางการตกตะกอนทางเคมีของโลหะ ทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะลดลง ยกตัวอย่างเช่น ทองแดงและนิกเกิลสามารถเกิดเป็นเกลือของไฮดรอกไซด์ได้หลายรูปแบบโดยในแต่ละรูปแบบจะมีความเสถียรต่างกันไป ซึ่งทำให้ค่าการละลายต่างกันด้วย เช่น $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ซึ่งในรูป $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$

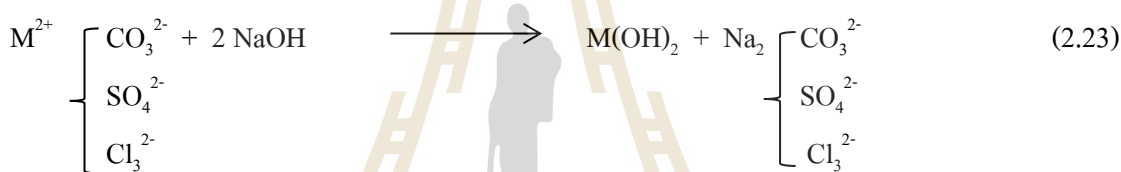
มีความเสถียรมากที่สุด และนิเกิลสามารถเกิดเกลือไฮดรอกไซด์ได้หลายรูปแบบ เช่น Ni(OH)_2 , $\text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$, Ni(OH)_4^{4+} โดยรูปที่เสถียรที่สุดคือ Ni(OH)_2 นอกจากนี้ไซยาไนด์สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับนิเกิลในรูปของ $\text{Na}_2(\text{Ni(CN)}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ได้อีกด้วย

2.7.4 สารที่ใช้ในการตกตะกอนทางเคมี (precipitant)

สารเคมีที่ใช้ในการตกตะกอนทางเคมี ได้แก่ สารจำพวกไฮดรอกไซด์ หรือซัลไฟด์ โดยสารที่นิยมใช้ในการตกตะกอน มีดังนี้

2.7.4.1 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH)

หรือ caustic soda นิยมใช้ทั้งในรูปของแข็งและรูปสารละลายเข้มข้น โดยปกติในรูปสารละลายเข้มข้น 46.6% โดยน้ำหนัก ในทางปฏิบัตินิยมใช้รูปของสารละลายเจือจาง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อน้ำมีโลหะละลายอยู่ในน้ำ (ให้ M^{2+} แทนโลหะประจุบวกทั้งหมด) ดังสมการที่ 2.23



2.7.4.2 เฟอร์รัสซัลไฟด์ (ferrous sulfide)

สูตรเคมีคือ FeS เป็นสารที่ละลายน้ำได้น้อย ในทางปฏิบัตินิยมใช้รูปสารเหลวข้น (slurry) และที่ความเข้มข้นของสารละลายเฟอร์รัสซัลไฟด์ที่ต่ำเพียงพอต่อการตกตะกอนของโลหะหนักได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อน้ำมีโลหะหนักละลายอยู่ในน้ำ (ให้ M^{2+} แทนโลหะประจุบวกทั้งหมด) ดังแสดงในสมการที่ 2.24



ตะกอนโลหะซัลไฟด์จะละลายน้ำได้น้อยกว่าตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ แต่ปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นคือตะกอนที่เกิดจากโลหะซัลไฟด์จะเป็นพิษ ดังนั้นจึงควรหลีกเลี่ยงโดยหลักเกณฑ์ในการเลือกสารเคมีในการตกตะกอน ควรพิจารณาดังนี้ ราคาถูกและหาได้ง่าย ใช้งานและเก็บรักษาง่าย ไม่เป็นพิษต่อผู้ใช้งาน เช่น ไม่ระคายเคืองตาหรือผิวหนัง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากตะกอนจะต้องไม่มีความ

เป็นพิษ

2.7.5 ข้อดีของการตกตะกอนด้วยสารเคมี

การตกตะกอนด้วยสารเคมีอาจช่วยให้มีการกำจัดโลหะหนักจากน้ำเสียได้อย่างไรก็ตามยังมีข้อดีในวิธีการดังกล่าว ได้แก่

2.7.5.1 การตกตะกอนเกิดได้ไม่ดีหาก pH ของน้ำทิ้งเปลี่ยนไป

2.7.5.2 วิธีการนี้ไม่สามารถกำจัดเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{6+}) ได้

2.7.5.3 วิธีการนี้เหมาะกับน้ำทิ้งที่มีโลหะเจือปนอยู่หลายชนิด เพราะการตกตะกอนโลหะแต่ละชนิดขึ้นกับค่า pH ที่แตกต่างกัน

2.7.5.4 สารประกอบเชิงซ้อนในน้ำทิ้งจะมีผลต่อการกำจัดโลหะหนัก

2.7.5.5 สารประกอบไซยาไนด์ในน้ำทิ้งจะรบกวนการตกตะกอน

2.7.5.6 ต้นทุนการดำเนินงานค่อนข้างสูง

2.7.5.7 ตะกอนที่มีโลหะหนักอยู่นั้น หากนำไปถมที่ หรือทำปุ๋ยอาจเกิดปัญหาปนเปื้อนโลหะหนักตกค้างในดิน หรือพืชได้

2.7.5.8 การปฏิบัติการของระบบต้องใช้บุคลากรที่มีความชำนาญ

2.8 การย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion)

ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ระหว่างอินฟราเรดและคลื่นวิทยุ (0.01-1 เมตร) และการใช้งานจะอยู่ในช่วงความถี่ 0.3-30 GHz แต่โดยทั่วไปที่ใช้ในห้องปฏิบัติการจะเป็น 2.45 GHz เทคนิคการย่อยสารที่ต้องการวิเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ เริ่มมาจากการประยุกต์ใช้งานเทคนิคด้านคลื่นไมโครเวฟตั้งแต่ปี ค.ศ. 1975 เป็นต้นมา ซึ่งเทคนิคดังกล่าวได้ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้านชีวภาพและสิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน รวมไปถึงการเตรียมตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์หาโลหะหนักในตัวอย่างด้านสิ่งแวดล้อม เช่น ในดิน เปลือกไม้ ใบไม้และอาหาร เป็นต้น หากเปรียบเทียบกับวิธีการให้ความร้อนทั่วไปการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 10-1,000 เท่า และความร้อนที่ได้มีประสิทธิภาพสูงซึ่งช่วยในเรื่องของการประหยัดพลังงาน เนื่องจากคลื่นไมโครเวฟจะทำให้ตัวอย่างร้อนเท่านั้น ไม่ทำให้ส่วนประกอบอื่นๆ ของตัวร้อนจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานไปในส่วนนี้ (Lamble and Hill, 1998; Garcia and Castro, 2003) การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟจะมีเพียงตัวทำละลายและอนุภาคที่ถูกละลายเท่านั้นที่ถูกกระตุ้น จากคุณสมบัติข้อนี้ทำให้สามารถวางขวดบรรจุสารที่ตำแหน่งใดก็ได้ภายในเตา การให้ความร้อนที่เฉพาะเจาะจงแก่ตัวอย่างนั้นมีพื้นฐานมาจากหลักที่ว่าสารต่างชนิดกันจะมีการตอบสนองคลื่นไมโครเวฟที่ต่างกัน สารบางประเภทจะยินยอมให้คลื่นไมโครเวฟทะลุผ่าน ในขณะที่บางประเภทจะถูกคลื่นไมโครเวฟ และปฏิกิริยาดังกล่าว

จะสิ้นสุดได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ทำให้เกิดการระเบิด ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถทำซ้ำใหม่ได้มากกว่าวิธีการให้ความร้อนแบบอื่น เพราะการให้ความร้อนมีความเป็นรูปแบบและมีการควบคุมตัวแปรต่างๆ ได้ดีกว่าและสามารถตรวจวัดอุณหภูมิของปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย นอกจากนี้วิธีดังกล่าวไม่ยุ่งยากในการใช้และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากคลื่นไมโครเวฟจะให้ความร้อนแก่ตัวอย่างโดยตรง ดังนั้นสารที่ใช้แล้วจึงสามารถลดปริมาณลงหรือกำจัดออกได้และช่วยลดความไม่บริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่มีการเติมสารที่มีความเป็นพิษลงไป (Castro, Santos, Santos, Costa, Nóbrega and Korn, 2009)

2.8.1 กลไกการให้ความร้อน

กลไกหลักในการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ คือการเขย่าโมเลกุลให้สั่นภายใต้สนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า อนุภาคเหล่านี้จะปรับตัวให้มีเฟสตรงกับสนาม อย่างไรก็ตามการเคลื่อนไหวของอนุภาคเหล่านี้จะถูกต้านด้วยแรงอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคและแรงต้านไฟฟ้าซึ่งจะทำให้อนุภาคเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่มจนเกิดเป็นความร้อนกลไกการให้ความร้อนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้ (Lamble and Hill, 1998)

2.8.1.1 dipolar polarization

dipolar polarization เป็นขั้นตอนการให้ความร้อนแก่โมเลกุลมีขั้วโดยโมเลกุลจะสั่นตามการสั่นของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แต่ด้วยแรงระหว่างโมเลกุลและแรงเฉื่อยทำให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่มจนทำให้เกิดความร้อน สิ่งสำคัญของกลไกนี้คือช่วงความถี่ของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นจะต้องมีค่าเพียงพอที่จะทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ถ้าความถี่มีค่าสูงเกินไปจะทำให้แรงระหว่างโมเลกุลไปหยุดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลก่อนที่จะเคลื่อนที่ไปตามสนามแม่เหล็กไฟฟ้า หรือถ้าความถี่มีค่าต่ำเกินไปทำให้โมเลกุลมีเวลาเพียงพอที่จะจัดเรียงตัวเองให้สามารถเคลื่อนตามสนามแม่เหล็กไฟฟ้าได้โดยไม่เกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่ม

2.8.1.2 conduction mechanism

สนามแม่เหล็กไฟฟ้าจะทำให้ไอเล็กตรอนหรือไอออนในตัวนำไฟฟ้าเกิดการสั่นจนกลายเป็นกระแสไฟฟ้าซึ่งส่งผลให้เกิดค่าความต้านทานไฟฟ้าภายใน ทำให้สารตัวนำเกิดความร้อน อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของวิธีการนี้คือไม่เหมาะสำหรับวัสดุที่มีสภาพการนำไฟฟ้าสูง

2.8.1.3 interfacial polarization

วิธีการนี้เป็นการรวมเอาวิธี conduction และวิธี dipolar polarization รวมเข้าด้วยกันเพื่อใช้งานในระบบที่ตัวอย่างเป็นวัสดุนำไฟฟ้ากระจายตัวอยู่ในวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น การกระจายตัวของโลหะในกัมมะถัน กัมมะถันไม่ตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟ ส่วนโลหะจะ

สะท้อนพลังงานของคลื่นไมโครเวฟแต่เมื่อนำสารทั้งสองมารวมกันจะกลายเป็นวัสดุที่ดูดคลื่นคลื่นไมโครเวฟได้เป็นอย่างดี โดยโลหะจะต้องอยู่ในรูปผงตัวอย่างจะดูดคลื่นและทำให้เกิดความร้อนได้ด้วยวิธีการ dipolar polarization กำมะถันที่อยู่รอบๆ ผงโลหะจะประพุดตัวเสมือนเป็นตัวทำละลายสำหรับโมเลกุลมีขั้วและด้านการเคลื่อนที่ของไอออนด้วยแรงที่มีค่าเท่ากับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทำให้ไอออนเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่มจนเกิดความร้อนขึ้น

2.8.2 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้เทคนิคของไมโครเวฟนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ แบบ single-mode และแบบ multi-mode (Garcia and Castro, 2003)

2.8.2.1 เครื่องมือแบบ single-mode หรือ opened-vessel

เครื่องมือที่เป็นแบบ single-mode จะสร้างรูปแบบของคลื่นนิ่งที่เกิดจากการแทรกสอดของสนามที่มีขนาดของแอมพลิจูด (amplitude) เท่ากัน แต่มีทิศทางการสั่นที่แตกต่างกันปัจจัยสำคัญที่ควบคุมการออกแบบเครื่องมือแบบ single-mode คือระยะห่างของตัวอย่างจากแมกนีตรอน (magnetron) โดยจะต้องมั่นใจว่าตัวอย่างถูกวางในตำแหน่งปฏิบัติของคลื่นไมโครเวฟ

ข้อจำกัดของเครื่องมือแบบนี้คือสามารถใส่ขวดตัวอย่างได้เพียงขวดเดียวต่อการย่อยครั้งหนึ่งๆ อย่างไรก็ตามหลังจากที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนเสร็จสมบูรณ์ สารในขวดจะเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วด้วย compressed air เครื่องมือเหล่านี้สามารถย่อยสารได้ประมาณ 0.2-50 มิลลิลิตรในขวดแบบปิด (250°C ที่ 20 บาร์) และที่ปริมาตรประมาณ 150 มิลลิลิตรในขวดแบบเปิด ข้อดีของเครื่องมือแบบนี้คือให้อัตราความร้อนที่สูง (ทั้งนี้เป็นเพราะตัวอย่างถูกวางไว้ในตำแหน่งปฏิบัติของคลื่นไมโครเวฟ) แต่เครื่องมือแบบ multi-mode ความร้อนที่ได้จะเป็นความร้อนเฉลี่ย การย่อยตัวอย่างในภาชนะแบบเปิด เหมาะสำหรับตัวอย่างหลายประเภท เช่น ตัวอย่างที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ละลายได้ง่ายหรือตัวอย่างที่มีความเข้มข้นสูง โดยตัวอย่างเหล่านี้จะถูกใส่ลงในภาชนะระบบเปิดที่ทำจากแก้วควอตซ์แล้วทำการย่อยสลายที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้มีค่าเท่ากับจุดเดือดของกรดที่เติมลงไปเพื่อทำการย่อยตัวอย่าง โดยทั่วไปแล้ว ตัวอย่างที่ทำการย่อยด้วยระบบนี้มีปริมาณ 0.5-10 กรัม สารที่เติมลงไปในการใช้ทำปฏิกิริยา ปริมาตร 10 -100 มิลลิลิตรและใช้เวลาในการย่อย 2-10 ชั่วโมง

2.8.2.2 เครื่องมือแบบ multi-mode หรือ closed-vessel

เครื่องมือแบบ multi-mode จะมีส่วนประกอบที่จะทำให้ไม่เกิดคลื่นนิ่งภายในแต่จะทำให้เกิดลักษณะ chaos (ความไม่เป็นระเบียบ) ให้มากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ยิ่งคลื่นไมโครเวฟมีการกระจายออกมาก จะยิ่งทำให้เกิดความร้อนมากขึ้นเท่านั้น เครื่องมือแบบ multi-mode สามารถให้ความร้อนแก่ตัวอย่างหลายๆ หลอด (vessel) ได้พร้อมกัน ข้อจำกัดของเครื่องมือแบบนี้คือเมื่อคลื่นไมโครเวฟกระจายรอบๆ ตัวอย่าง การควบคุมความร้อนของตัวอย่างจะทำได้ไม่ดี โดยระบบกลไกสำหรับการรักษาคลื่นไมโครเวฟแบบความดันสูงคือการพัฒนาหลังจากระบบ

open-vessel ซึ่งการทำงานภายใต้ความดันสูงนั้น เป็นการพยายามที่จะลดความยืดหยุ่นโดยการทำงานที่สภาวะความดันบรรยากาศ รูปที่ 2.9 แสดง องค์ประกอบของ vessel ความดันสูงและการเตรียม vessel ใน module ความดันสูง การย่อยตัวอย่างในภาชนะแบบปิดได้ถูกพัฒนาและใช้อย่างแพร่หลายเพราะสามารถย่อยตัวอย่างได้ทุกประเภท โดยตัวอย่างเหล่านี้จะถูกย่อยในภาชนะที่ทำจากฟลูออโรพลาสติก เช่น PFT, PTFE, PTFE-TFM หรือควอตซ์ เป็นต้น ปฏิริยาที่เกิดขึ้นภายในภาชนะจะถูกควบคุมด้วยเซ็นเซอร์อุณหภูมิและความดัน โดยอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการย่อยนั้นขึ้นกับความเสถียรของอุณหภูมิ และความดันของวัสดุที่ใช้ทำภาชนะบรรจุตัวอย่าง โดยทั่วไป ปริมาณตัวอย่างที่เหมาะสมในการย่อยเท่ากับ 0.1-10 กรัม สำหรับตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ส่วน สารอนินทรีย์ใช้ตัวอย่างปริมาณ 0.5-5 กรัม ใช้ตัวทำปฏิริยาประมาณ 2-10 มิลลิลิตร และใช้เวลาในการย่อยประมาณ 0.2-1 ชั่วโมง การย่อยในภาชนะแบบปิดใช้ระยะเวลาไม่นาน ให้อุณหภูมิและความดันของปฏิริยาที่สูง ทำให้สามารถย่อยตัวอย่างได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งความแตกต่างของ single mode และ multi-mode แสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการย่อยสลายแบบ single mode และ multi-mode

ภาชนะแบบเปิด	ภาชนะแบบปิด
ใช้งานง่าย	ต้องมีความรู้ด้านเทคนิค
ราคาต่ำ	ราคาสูงกว่าแบบระบบเปิด (single mode)
อุณหภูมิในการย่อยมีค่ามากกว่าจุดเดือดของตัวทำปฏิริยาไม่เกิน 10°C	อุณหภูมิในการย่อยมีค่ามากกว่าจุดเดือดของตัวทำปฏิริยา 2-3 เท่า
เหมาะสำหรับตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ หรือ สารที่มีองค์ประกอบไม่ซับซ้อนมากนัก	เหมาะสำหรับตัวอย่างที่ไม่สามารถย่อยได้ในระบบเปิด
ให้ผลช้า	ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิริยาสั้น
มีสารตกค้างเหลือในภาชนะ	มีสารตกค้างคงเหลือน้อยกว่าระบบเปิด
ไม่สามารถย่อยสารระเหยง่าย (volatile solid)	สามารถย่อยสารระเหยง่าย
มีการปนเปื้อนได้ง่าย	การปนเปื้อนน้อย
เหมาะกับกรณีที่มีตัวอย่างปริมาณมาก	มีข้อจำกัดในเรื่องปริมาณของตัวอย่าง

(Garcia and Castro, 2003)

2.8.3 ปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในการใช้เครื่องย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ

2.8.3.1 ชนิดตัวทำละลาย

ควรเลือกตัวทำละลายที่มีความจำเพาะสูงและให้ค่าการสกัดสูงสุดในการดูดกลืนพลังงานคลื่นไมโครเวฟ เช่น ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น กรด (acid) เมทานอล (methanol) และอะซิโตน (acetone) เป็นต้น

2.8.3.2 ปริมาตรของตัวทำละลาย

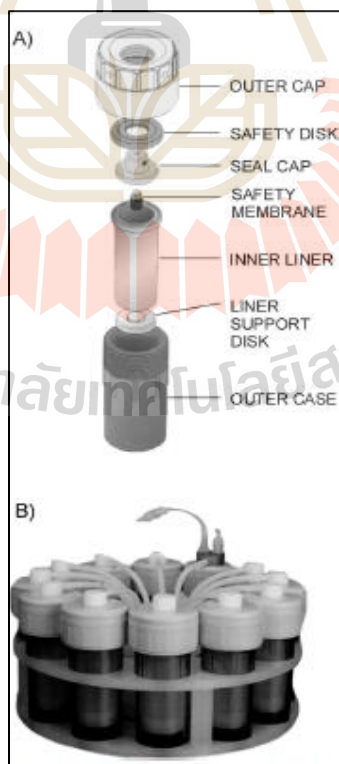
ปริมาตรของตัวทำละลายต้องพอเพียงและแน่นอนซึ่งโดยปกติจะใช้ ปริมาตร 10-100 มิลลิลิตร ขึ้นอยู่กับขนาดของ vessel

2.8.3.3 อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลต่อการเร่งถ่ายเทมวลทำให้สารเคลื่อนที่ดีขึ้นทำให้ตัวทำละลายมีความหนืดน้อยลงสารเคลื่อนที่เข้าไปได้ดีในปัจจุบันที่เป็นเครื่องมืออัตโนมัติจะสามารถกำหนดอุณหภูมิที่แน่นอนได้

2.8.3.4 เวลา

เวลาการสกัดมีผลต่อการเกิดสมดุลทางปฏิกิริยาเคมี ซึ่งเวลาที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ทำการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ



รูปที่ 2.9 อุปกรณ์ในการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟระบบปิด (Garcia and Castro, 2003)

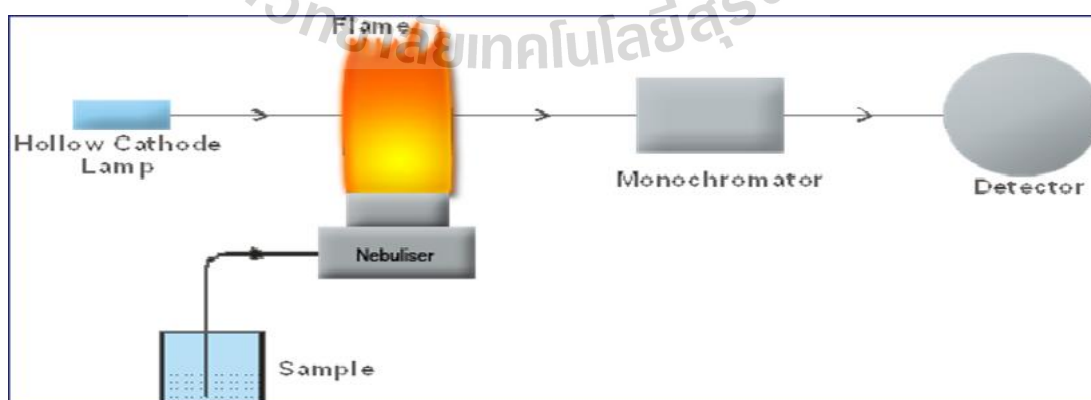
2.9 หลักการทำงานของเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

เครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ (metal element) ที่อยู่ในตัวอย่างทดสอบ ซึ่งเป็นกระบวนการที่อะตอมอิสระ (free atom) ของธาตุดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นระดับหนึ่งโดยเฉพาะซึ่งขึ้นอยู่กับธาตุแต่ละธาตุ เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดมีระดับของพลังงานแตกต่างกันจึงมีการดูดกลืนพลังงานได้แตกต่างกัน พลังงานที่พอดีกับคุณสมบัติเฉพาะของธาตุจะทำให้อิเล็กตรอนของธาตุนั้นๆ เปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปเป็นสถานะกระตุ้น (excited state) ดังนั้นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนสารละลายหรือตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ให้เป็นอะตอมอิสระ จากนั้นอะตอมอิสระจะดูดกลืนพลังงานที่ระดับพลังงานจำเพาะ ยังมีอะตอมอิสระมากก็ยังมีค่าการดูดกลืน (absorbance) มาก จึงใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุนั้นๆ ได้ ส่วนประกอบของเครื่อง AAS ประกอบด้วย ส่วนที่ทำให้เกิดอะตอมอิสระ ส่วนที่ทำให้เกิดพลังงานแสงที่อะตอมอิสระจะสามารถดูดกลืนได้ ส่วนที่ใช้ในการแยกความยาวคลื่นของแสง ส่วนที่ต้องตรวจจับค่าการดูดกลืนรวมทั้งส่วนประมวลผล (Cullen, 2004; Dean, 2003)

2.9.1 องค์ประกอบที่สำคัญของเครื่อง AAS (Cullen, 2004)

ประกอบด้วย 5 ส่วน ดังรูปที่ 2.10

- 1) แหล่งกำเนิดแสง (light source)
- 2) ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (atomizer)
- 3) โมโนโครเมเตอร์ (monochromator)
- 4) ดีเทคเตอร์ (detector)
- 5) เครื่องประมวลผลและอ่านผล (data system and read-out units)



รูปที่ 2.10 การทำงานของเครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) (Bhanot, 2013)

2.9.1.1 แหล่งกำเนิดแสง (light source)

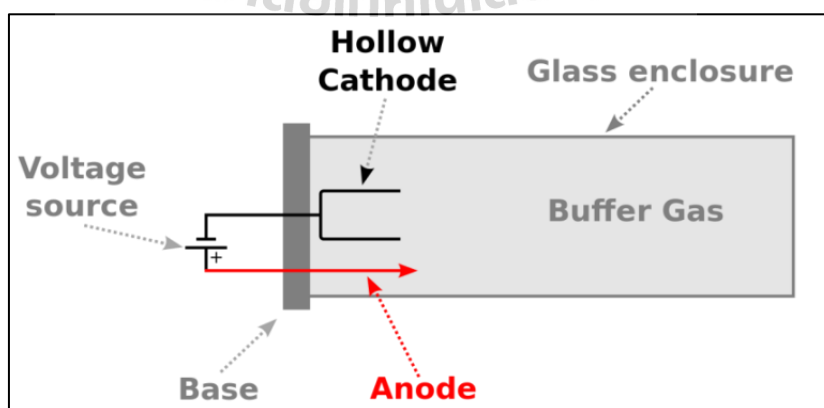
แหล่งกำเนิดแสงของ AAS โดยทั่วไป เป็นหลอดแบบ hollow cathode lamp (HCL) และ electrode less discharge lamp (EDL) ทั้งสองชนิดมีคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกัน ดังนี้

2.9.1.1.1 Hollow cathode lamp (HCL)

โดยแหล่งกำเนิดแสงของ AAS ปัจจุบัน เป็นชนิด hollow cathode lamp (HCL) ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งในหลอด (lamp) จะบรรจุ buffer ของแก๊สเฉื่อย (inert gas) เช่น แก๊สอาร์กอน (Ar) หรือ นีออน (Ne) และมีการเคลือบเกลือของธาตุโลหะที่จะวิเคราะห์ไว้ที่ขั้ว cathode ของ lamp โดยจะมีการให้ศักย์ไฟฟ้า (voltage) ให้แก่ขั้ว cathode เกิดการ ionization ของ inert gas ไปชนกับเกลือของธาตุโลหะที่เคลือบไว้ ทำให้ธาตุโลหะหลุดออกจากขั้ว cathode แล้วไปชนกับ inert gas ทำให้ธาตุโลหะเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปเป็นสถานะกระตุ้น (excited state) แต่ไม่เสถียร จึงปล่อยพลังงานออกมาเป็นพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะกับธาตุแต่ละธาตุ ซึ่ง hollow cathode lamp มีทั้งแบบ single lamp ปล่อยพลังงานช่วงความยาวคลื่นสำหรับวิเคราะห์ธาตุใดธาตุหนึ่งและแบบ multiple lamp ที่ขั้ว cathode จะเคลือบเกลือของธาตุโลหะหลายชนิด มีการปล่อยพลังงานในหลายช่วงตามระดับพลังงานของธาตุที่เคลือบไว้ จะอาศัย monochromator ในการเลือกแสงที่ระดับความยาวคลื่นที่ต้องการใช้

2.9.1.1.2 electrodeless discharge lamp (EDL)

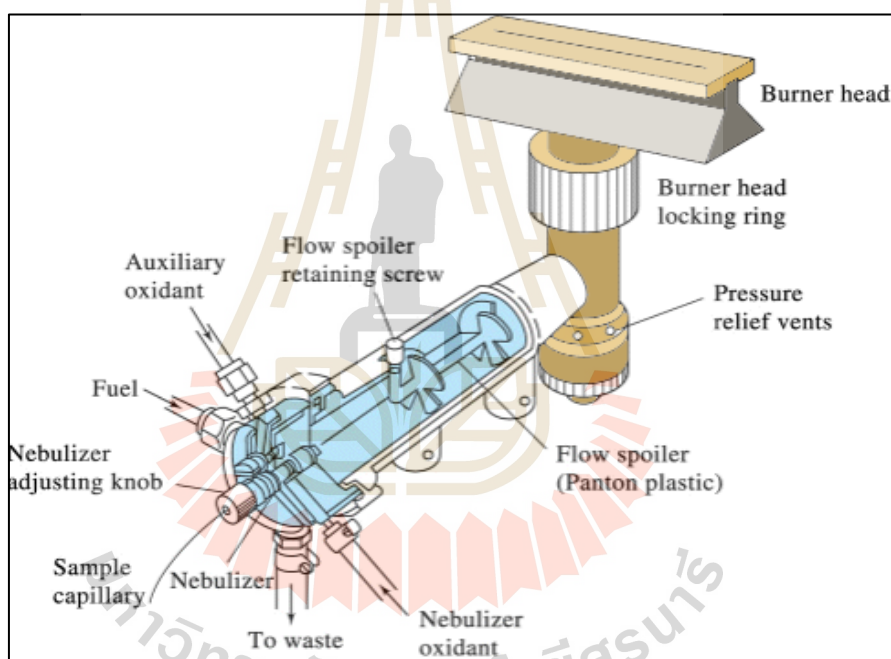
เป็นแหล่งกำเนิดแสงในการหาปริมาณของธาตุบางอย่างได้แก่ Bi, Cd, Hg, As, P, Pb, Sb, Se, Te, Tl และ Zn โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลอดนี้ได้รับการแนะนำให้ใช้หาปริมาณของ As, Se และ Hg เนื่องจากให้ค่า sensitivity ดีกว่านอกจากนี้ EDL ยังให้ความเข้มของแสงสูงกว่าซึ่งทำให้เพิ่มขีดจำกัดของการตรวจหาได้ดียิ่งด้วย



รูปที่ 2.11 แหล่งกำเนิดแสงแบบ Hollow Cathode Lamp (Wikipedia, 2010)

2.9.1.2 ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (atomizer)

การทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมอิสระได้นั้น ต้องมีการดูดกลืนพลังงานความร้อนเข้าไป ซึ่งพลังงานดังกล่าวอาจอยู่ในรูปต่างๆ เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ พลังงานความร้อนจากกระแสไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งส่วนประกอบของเครื่อง AAS ที่ให้พลังงานความร้อนเพื่อทำให้เกิดอะตอมอิสระนั้นเรียกว่า atomizer และกระบวนการที่ทำให้เกิดอะตอมอิสระนั้นเรียกว่า atomization process ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่ง atomization process ที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ flame atomization electrothermal atomization หรือ graphite furnace หรือ flameless atomization hydride generation technique และ cold vapor technique โดยมีรายละเอียดของแต่ละเทคนิคดังนี้ (ชญัญชิตา สายชุมดี, 2549)



รูปที่ 2.12 ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (atomizer) (ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, 2555)

2.9.1.2.1 Flame atomization ใช้พลังงานความร้อนจากเปลวไฟทำให้เกิด atomization process แบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ได้แก่

- nebulization เป็นกระบวนการเปลี่ยนของเหลวให้เป็นละอองฝอยเล็กๆ (mist หรือ aerosol) ด้วยส่วนของเครื่องที่แสดง flame atomizer เรียกว่า nebulizer โดยเครื่องจะดูดสารละลายเข้าไปเพื่อพ่นให้สารละลายไปชนกับ glass bead เพื่อให้เกิดเป็นละอองฝอย

- droplet precipitation เป็นกระบวนการที่ละอองเล็กบางส่วน รวมกันเป็นหยดสารละลาย ไม่สามารถลอยอยู่ในอากาศได้จึงตกลงมาแล้วออกไปทางท่อน้ำทิ้ง

- mixing เป็นกระบวนการที่ mist หรือ aerosol ผสมกับแก๊สเชื้อเพลิง (fuel) และ แก๊สช่วยเผาไหม้ (oxidant gas) เกิดใน spray chamber ของ nebulizer

- desolvation เป็นกระบวนการที่ตัวทำละลายที่อยู่ใน mist หรือ aerosol ถูกกำจัดออกไปทำให้เป็นอนุภาคเล็กๆ ของสารประกอบ (solid particles)

- compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ โดยพลังงานความร้อนจากเปลวไฟทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นออกไซด์ โมเลกุล และเป็นอะตอมอิสระ

2.9.1.2.2 electrothermal atomization หรือ graphite furnace หรือ flameless atomization

พลังงานความร้อนจากกระแสไฟฟ้าทำให้เกิด atomization process แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่ แสง electrothermal atomizer drying stage เป็นการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง เพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป โดยปกติใช้อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 100°C) ashing stage เป็นขั้นตอนที่ให้ความร้อนสูงขึ้น (อาจถึง 1,500°C) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยโมเลกุลของสารเหล่านั้นจะแตกตัวออกไปเหลือแต่สารอนินทรีย์ที่เสถียรเท่านั้น โดยทั่วไปอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ atomization stage เป็นขั้นตอนที่สารที่เหลืออยู่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง (อาจถึง 3,000°C) เพื่อให้สลายเกิดเป็นอะตอมอิสระ

2.9.1.2.3 hydride generation technique

เนื่องจากธาตุบางชนิดจะเปลี่ยนให้เป็นอะตอมโดยตรงด้วยเทคนิค flame atomization และ electrothermal atomization ไม่ได้ จำเป็นต้องใช้วิธีทำให้แตกตัวในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อป้องกันการรวมกับออกซิเจน ดังนั้น จึงต้องใช้วิธีทำให้ธาตุเหล่านั้นกลายเป็นสารที่เป็นไอที่อุณหภูมิห้องด้วยการรีดิวซ์ (reduce) ให้เป็น hydride แล้วให้ hydride นั้นผ่านเข้าไปในเปลวไฟไฮโดรเจนจะทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระได้ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ As, Bi, Se, Pb, Sb, Sn และ Te

2.9.1.2.4 cold vapor technique

จัดเป็นวิธี flameless atomization แบบ vapor generation ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุบางชนิดที่เปลี่ยนเป็นไอได้ง่าย ซึ่งได้แก่ การวิเคราะห์ปรอท โดยใช้การ reduction ของสารประกอบปรอท

2.9.1.3 monochromator ใช้แยกแสงให้ได้ความยาวคลื่นของแสงที่ต้องการ

(wavelength selector)

2.9.1.4 detector ของ AAS เป็นชนิด photo multiplier tube (PMT) เครื่องประมวลผลและอ่านผล

2.9.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค AAS (quantitative analysis)

สามารถทำได้หลายวิธีดังนี้ (แม้น อมรสิทธิ์, 2553)

2.9.2.1 Calibration method

เป็นวิธีที่นิยมใช้กันทั่วไปใช้ในกรณีที่สารตัวอย่างมีสิ่งรบกวนน้อยและทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เจือจางได้ โดยเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน โดยการปรับสัญญาณที่ได้จาก blank ให้เป็นศูนย์ แล้วจึงวัดค่าดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างๆกัน (4-5 ความเข้มข้น) เมื่อใช้ flameless atomization technique อาจใช้วัด peak area หรือความสูงของจุดสูงสุด (peak height) แล้วนำผลมาเขียนกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายจะได้ calibration curve ซึ่งอาจเป็นกราฟเส้นตรงหรือเส้นโค้ง การเขียนกราฟอาจใช้เครื่องคอมพิวเตอร์หรือเครื่องคำนวณทำงานให้ถ้าเป็นเส้นตรงแต่ถ้าเป็นเส้นโค้งอาจให้เครื่องลากเส้นโค้ง calibration curve ใช้ได้เฉพาะการวิเคราะห์แต่ละครั้งเท่านั้น เนื่องจาก parameter ต่างๆที่ใช้ อาจเปลี่ยนแปลงได้

2.9.2.2 Factor method

วิธีนี้ใช้ได้เมื่อ calibration curve เป็นเส้นตรงโดยนำสารละลายมา 2 ส่วนเท่าๆกัน (X และ Y) และมีปริมาตร V_z นำส่วน X มาเติมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นเป็น C_s ลงไปปริมาตร V_s สำหรับส่วน Y นำมาเติมสารละลาย (อาจเป็นน้ำหรือกรด) ลงไปในปริมาตร V_s แล้วนำสารละลายทั้ง 2 ส่วนไปวัดค่าดูดกลืนแสงได้เป็น A_x และ A_y ตามลำดับ ถ้าให้ความเข้มข้นสารละลายเป็น C_u จะคำนวณหาความเข้มข้นได้จากสมการที่ 2.25

$$C_u = A_y V_s C_s / (A_x - A_y) V_z \quad (2.25)$$

วิธีนี้ต้องควบคุมสภาวะต่างๆ ดังนี้

1. Calibration curve จะต้องเป็นเส้นตรง
2. ค่าดูดกลืนแสงที่วัดได้คือควรจะต้องเป็นประมาณ 2 เท่าของ A
3. V_s ควรน้อยกว่า V_z เป็นอย่างมากเพื่อมิให้เกิดการเจือจางของสารละลายตัวอย่างมากเกินไป เนื่องจากการเติมสารมาตรฐาน
4. ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน C_s ควรมากกว่าความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

2.9.2.3 Standard addition method

เป็นวิธีที่ใช้ในการแก้ปัญหาเกี่ยวกับ matrix effects และ interferences เนื่องมาจาก calibration curve ในการวิเคราะห์สารนั้น สัญญาณที่วัดได้ไม่ใช่เป็นแค่เพียงสารที่ทำการวิเคราะห์เท่านั้น แต่รวมถึงสัญญาณจากสารอื่นที่มีอยู่ในตัวอย่าง วิธีการดังกล่าวทำได้โดยแบ่งสารละลายตัวอย่างออกเป็น 4-5 ส่วน โดยนำแต่ละส่วนมาเติมสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นเท่ากัน แล้วนำไปวัดค่าดูดกลืนแสง จากนั้นนำมาเขียนกราฟความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงไปด้วย และทำ least-square fit ซึ่งความเข้มข้นของสารตัวอย่างหาได้จากการ extrapolating ไปตัดแกนความเข้มข้น

2.9.2.4 Dilution method

วิธีนี้ใช้กับสารตัวอย่างที่มี interferences โดยเฉพาะกรณีที่เกิดค่าดูดกลืนแสงจะวัดได้มากกว่าปกติ (enhancement) เนื่องจากเกิดกระบวนการไอออไนเซชัน (ionization) ทำได้โดยการเติมสารละลายที่ประกอบด้วยธาตุที่ไอออไนซ์ (ionized) ได้ง่ายลงไปในสารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน

2.9.2.5 Internal standard method

วิธีนี้อาศัยหลักการเติมสารมาตรฐาน (reference element) โดยเติมสารมาตรฐานที่ไม่ใช่ธาตุเดียวกับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ หลังจากวัดค่าดูดกลืนแสงแล้วหาอัตราส่วนของดูดกลืนแสงระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน จากนั้นเขียนกราฟกับความเข้มข้นของธาตุที่จะทำการวิเคราะห์จะได้ calibration curve เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง สำหรับวิธีนี้ใช้ได้ก็ต่อเมื่อ สารตัวอย่างต้องไม่มีธาตุที่ใช้เป็นมาตรฐาน (reference element) หรือทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐานจะต้องมีลักษณะและคุณสมบัติทางเคมีเหมือนกัน

2.9.3 ผลกระทบของสิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์ (interference effects)

ถึงแม้ว่าเป็นเทคนิคที่ค่อนข้างเฉพาะ ทั้งแหล่งกำเนิดและการดูดกลืนแสงแต่ก็มีโอกาสที่สเปกตรัมของธาตุอื่นที่ปนอยู่มารบกวนได้ ทำให้ค่าดูดกลืนแสงวัดได้มากหรือน้อยกว่าปกติ สิ่งเหล่านี้ล้วนเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลวิเคราะห์ผิดพลาดได้โดยสิ่งรบกวน สามารถจำแนกได้ดังนี้ (แม้น อมรสิทธิ์, 2553)

2.9.3.1 ผลกระทบทางกายภาพ (physical effects)

เป็นผลเนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพของสารละลายที่จะวิเคราะห์ซึ่งไปเกี่ยวข้องกับอัตราการไหลของสารละลายเข้าไปใน nebulizer ขนาดของหยดสารละลาย (drop size) ได้แก่ volatility ของตัวสารละลาย surface tension, viscosity ซึ่งสามารถแก้ไขได้คือทำให้สารละลายเจือจางลงหรือเติม organic solvents หรือเตรียมสารละลายให้มี matrix อย่างเดียวกับสารตัวอย่าง

2.9.3.2 ผลกระทบทางเคมี (chemical effects)

สิ่งรบกวนทางเคมี ได้แก่ ไอออนที่มีประจุบวก (anion) เช่น ฟอสเฟต ซัลเฟต อะลูมิเนียม ซิลิเกต ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบบางตัวทำให้ผลการหาปริมาณของพวก alkaline earth metals ได้น้อยกว่าปกติเมื่ออุณหภูมิ (flame temperature) ต่ำเพราะมีการเกิดสารประกอบทนไฟ (refractory compound) จึงทำให้การแตกตัวเป็นอะตอมของธาตุที่จะวิเคราะห์ น้อยกว่าที่ควรจะเป็น

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำทิ้งจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลังและการนำโลหะหนักกลับคืนภายหลังการดูดซับ ด้วยวิธีการตกตะกอนแบบคัดเลือก และเลือกใช้การวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะหนักด้วยเทคนิค atomic absorption spectroscopy ซึ่งรายละเอียดวิธีการทดลองแสดงไว้ในบทที่ 3

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การวางแผนการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิจัยเชิงทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เปลือกมันสำปะหลังซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาทำการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ การศึกษานี้ยังรวมไปถึงการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากเปลือกมันสำปะหลังภายหลังจากดูดซับโลหะหนัก โดยมีรายละเอียดดังนี้

ส่วนแรกของงานวิจัยได้ทำการศึกษาดูดซับโลหะหนัก ได้แก่ นิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง เพื่อหาสภาวะและปัจจัยที่เหมาะสม ได้แก่ pH เวลาที่ใช้ในการดูดซับ ปริมาณตัวดูดซับ รวมทั้งไอโซเทอมการดูดซับจากนั้นเลือกสภาวะการทดลองที่เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับโลหะหนักได้ดีที่สุด โดยเปรียบเทียบจากประสิทธิภาพการดูดซับเป็นหลัก ต่อจากนั้นในการศึกษาส่วนที่สอง เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำโลหะหนักออกจากเปลือกมันสำปะหลัง ในการศึกษานี้ได้นำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักมาทำให้เป็นเถ้า เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่อาจรบกวนการตกตะกอน (Machado et al., 2010) จากนั้นนำเถ้าเปลือกมันสำปะหลังไปย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษานิคมของกรดที่เหมาะสมในการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง จากนั้นจึงนำสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ได้วิเคราะห์ไปหาค่าความเข้มข้นโลหะหนักแต่ละชนิดและทำการศึกษานำโลหะหนักกลับคืนต่อไป การศึกษานำโลหะหนักออกจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับในน้ำเสียจากการชุบโลหะได้ทำการศึกษา pH ที่มีผลต่อการตกตะกอนโลหะหนักในสารละลายและศึกษาประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืน รวมทั้งการประมาณค่าใช้จ่าย ซึ่งมีขั้นตอนโดยละเอียดดังนี้

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์ และทดลอง มีดังนี้

- 3.2.1 เครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (incubator shaker)
- 3.2.2 เครื่องวัดความเป็นกรดต่าง (pH meter)
- 3.2.3 ตู้อบลมร้อน (hot air oven)

- 3.2.4 เครื่องชั่ง (analytical balance)
- 3.2.5 เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
- 3.2.6 ตู้ดูดความชื้นอัด โนมัติ (desiccator)
- 3.2.7 เครื่องบดอาหาร (blender)
- 3.2.8 ปั๊มสุญญากาศและชุดกรอง (vacuum pump)
- 3.2.9 เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
- 3.2.10 เครื่องย่อยตัวอย่างอัด โนมัติ (microwave digestion system)
- 3.2.11 เครื่องอะตอมมิทริกสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบเปลวไฟ (atomic absorption spectrophotometer with flame atomization, AAS-FA) Perkin-Elmer, model 3300
- 3.2.12 ขวดปรับปริมาตร (volumetric flasks) ขนาด 25, 50, 100, 500, 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.13 ขวดรูปชมพู่ (erlenmeyer flasks) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3.2.14 หลอดปั่น (centrifuge tube) ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.15 กรวยกรอง (funnels)
- 3.2.16 กระจกนาฬิกา (watch glasses)
- 3.2.17 กระดาษกรอง (filter paper, No. 40, Whatman)
- 3.2.18 ปิเปต (pipettes)
- 3.2.19 ไมโครปิเปต (micropipettes)
- 3.2.20 นาฬิกาจับเวลา (stopwatch)
- 3.2.21 บีกเกอร์ (beakers) ขนาด 50, 100, 250 และ 500 มิลลิลิตร
- 3.2.22 กระบอกตวง (cylinders)
- 3.2.23 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวน (magnetic bars)
- 3.2.24 หลอดหยด (dropper)
- 3.2.25 เตาสำหรับกวนสารละลายและให้ความร้อน (hot plate)
- 3.2.26 ตะแกรงร้อนขนาด ขนาด 40 และ 120 (laboratory sieves)
- 3.2.27 หลอดทดลอง (test tube) ขนาด 10, 25 และ 50 มิลลิลิตร

ทั้งนี้ เครื่องแก้วในการทดลอง เป็นเครื่องแก้วชนิดโบโรซิลิเกต (borosilicate) ที่ผ่านการล้าง และกลั่นด้วยกรดไนตริก 20% v/v ตามวิธีมาตรฐานการวิเคราะห์น้ำเสีย (Eaton and Franson, 2005) เพื่อใช้ตลอดการศึกษา

3.3 วัสดุและสารเคมี

3.3.1 วัสดุในการทดลอง

3.3.1.1 เปลือกมันสำปะหลัง (cassava peel waste)

เปลือกมันสำปะหลังที่นำมาใช้ในงานวิจัย ได้มาจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลังแห่งหนึ่งในอำเภอขามทะเลสอ จังหวัดนครราชสีมา ซึ่งเป็นส่วนเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิต โดยคัดเลือกเปลือกมันสำปะหลังดังกล่าวมาจากขั้นตอนการปอกเปลือกโดยใช้เครื่องปอกเปลือกอัตโนมัติ จากนั้นนำมาเข้ากระบวนการทำให้แห้งด้วยเตาอบและคัดขนาด 125- 420 ไมโครเมตร เพื่อใช้ในการศึกษาในขั้นตอนการดูดซับโลหะหนัก ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2



รูปที่ 3.1 เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการทำความสะอาดและตากแห้ง



รูป 3.2 เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการอบและคัดขนาด 125 - 420 ไมโครเมตร

3.3.1.2 เถ้าเปลือกมันสำปะหลัง (cassava peel ash)

เถ้าเปลือกมันสำปะหลัง ได้มาจากการนำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก ได้แก่ โครเมียม ทองแดง และนิกเกิล ในน้ำเสียจากการชุบโลหะ โดยผ่านการเตรียมด้วยขั้นตอนอบแห้งด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมงหรือจนกว่าน้ำหนักคงที่ (รูปที่ 3.3) จากนั้นนำเปลือกมันสำปะหลังดังกล่าวไปเข้ากระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนกระทั่งเป็นเถ้า (ashes) (รูปที่ 3.4) ซึ่งเถ้าเปลือกมันสำปะหลังดังกล่าวได้นำมาใช้ในการศึกษาผลของกรดแต่ละชนิดในการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังด้วยคลื่นไมโครเวฟ



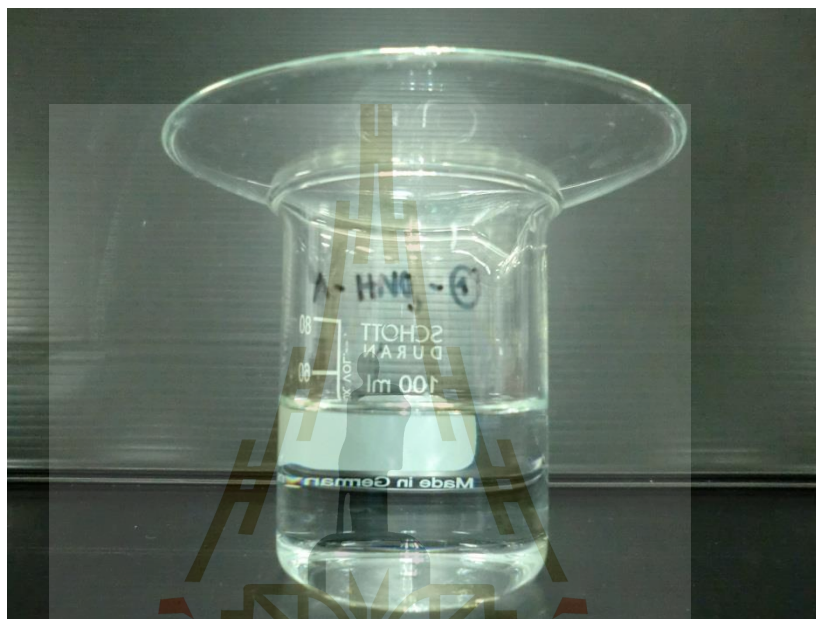
รูปที่ 3.3 เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ



รูปที่ 3.4 เถ้าเปลือกมันสำปะหลังเพื่อใช้ในการงานวิจัยการนำโลหะหนักกลับคืน

3.3.1.3 สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง (ash solution)

สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังเป็นสารละลายที่ได้ภายหลังจากการนำเถ้าเปลือกมันสำปะหลังเข้ากระบวนการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) เพื่อให้อยู่ในรูปสารละลาย ซึ่งสารละลายดังกล่าวได้นำมาใช้ในการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริกภายหลังจากย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ

3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ในการทดลองนี้สารเคมีเป็นเกรดสำหรับใช้ในห้องทดลอง (analytical grade)

3.3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

- สารละลายมาตรฐานนิกเกิล (nickel standard solution)
- สารละลายมาตรฐานโครเมียม (chromium standard solution)
- สารละลายมาตรฐานทองแดง (copper standard solution)

3.3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมน้ำเสียจากการชุบโลหะ

- โซเดียมเมตาไบซัลไฟท์ (sodium metabisulfite : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

3.3.2.3 สารเคมีที่ใช้ปรับค่า pH ในสารละลาย

- สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid : HCl)
- สารละลายกรดไนตริก (nitric acid: HNO_3)

- สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide : NaOH)
- 3.3.2.4 สารเคมีที่ใช้ทดลองการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion)
- กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid : HCl)
 - กรดไนตริก (nitric acid : HNO₃)
 - กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid : H₂SO₄)
 - Aqua regia (HNO₃; HCl, 1:3 v/v)

โดยใช้วิธีการเตรียมสารอ้างอิงจาก Hassan, Rasmussen, Dabek-Zlotorzynska, Celo and Chen (2007) ทั้งนี้ในการเตรียมสารละลายในการทดลอง เตรียมโดยใช้น้ำกลั่นชนิด deionized water ตลอดทั้งการศึกษา

3.4 สถานที่ทำการวิจัย

ห้องปฏิบัติการอนามัยสิ่งแวดล้อม สำนักวิชาแพทยศาสตร์ และห้องปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.5 การเตรียมวัตถุดิบในการทดลอง

3.5.1 การเตรียมตัวอย่างเปลือกมันสำปะหลังในการดูดซับโลหะหนัก

3.5.1.1 นำเปลือกมันสำปะหลังล้างด้วยน้ำประปาเพื่อกำจัดดินและสิ่งปนเปื้อน จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น 2-3 ครั้ง คัดเลือกเฉพาะส่วนที่เป็นเปลือกเท่านั้นนำไปตากแดดทิ้งไว้ 24 - 48 ชั่วโมง จนเปลือกมีลักษณะแห้ง

3.5.1.2 นำเปลือกมันสำปะหลังไปอบที่อุณหภูมิ 103°C ในตู้อบลมร้อนเป็นเวลา 24-48 ชั่วโมง หรือจนกว่ามีน้ำหนักคงที่

3.5.1.3 จากนั้นนำเปลือกมันสำปะหลังดังกล่าวไปบดทำให้เป็นผงละเอียดโดยใช้เครื่องบดอาหาร และนำไปร่อนด้วยตะแกรงให้มีขนาด 125 – 420 ไมโครเมตร โดยใช้ตะแกรงร่อนขนาด (mesh size) 20 และ 40

3.5.1.4 นำเปลือกมันสำปะหลังที่คัดขนาดแล้วไปอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 103°C ในตู้อบลมร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่ ทิ้งให้เย็นในตู้ดูดความชื้น

3.5.1.5 เก็บเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการคัดขนาดไว้ในซองพลาสติกนำไปไว้ในตู้ดูดความชื้น (desiccator)

3.5.2 การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว

ตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว คือ ตัวอย่างน้ำเสียที่ได้จากการนำ สารละลายโลหะหนักมาตรฐาน (standard solution) เพียงชนิดเดียว ได้แก่ นิกเกิล โครเมียม และ ทองแดงที่ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร มาละลายด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้นที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในแต่ละตัวอย่างน้ำเสีย โดยเตรียมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์ที่สภาวะ pH 2 และ 4 โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1M HCl) และ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1M NaOH) เป็นสารละลายที่ใช้ในการปรับค่า pH

3.5.3 การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม

ตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม คือตัวอย่างสารละลายสังเคราะห์ที่ได้จากการนำสารละลายโลหะหนักมาตรฐาน นิกเกิล โครเมียม และทองแดงที่ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร มาละลายผสมให้ได้ค่าความเข้มข้นที่ปริมาตรเท่ากัน โดยเตรียมความเข้มข้นของโลหะชนิดนั้นๆ ที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยอ้างอิงตามวิธีมาตรฐาน (standard method) (กรรณิการ์ สิริสิงห, 2544) และปรับ pH ของสารละลายดังกล่าวที่สภาวะ pH 2 และ 4 โดยใช้ สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1 M HCl) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1 M NaOH) เป็น สารละลายใช้ปรับค่า pH

3.5.4 การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียจากการชุบโลหะ

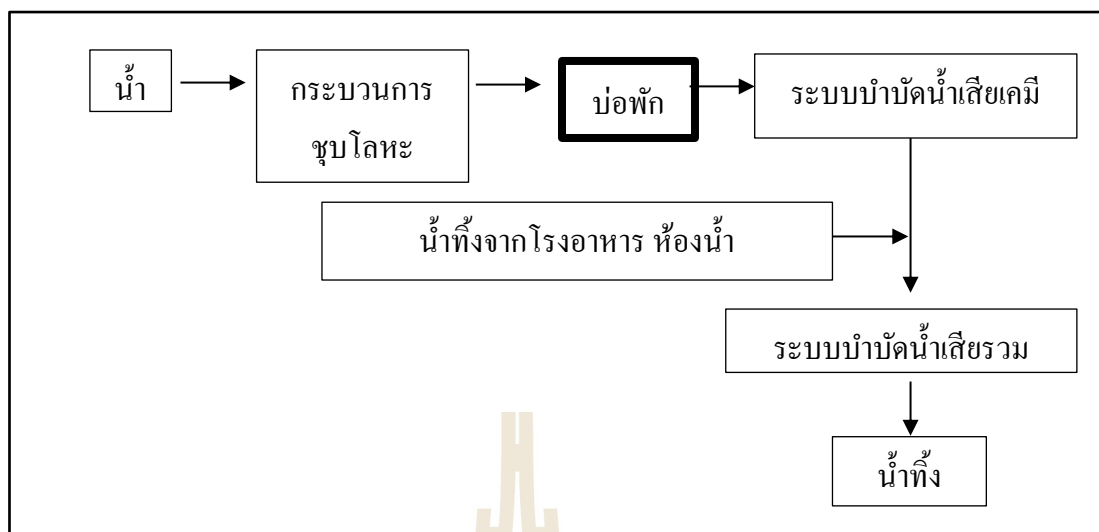
ตัวอย่างน้ำเสียที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้เก็บตัวอย่างมาจากน้ำเสียจริงจากกระบวนการชุบโลหะในโรงงานผลิตเครื่องสุขภัณฑ์แห่งหนึ่งในจังหวัดสระบุรี โดยเก็บครั้งเดียวในการใช้ตลอด การทดลอง น้ำเสียดังกล่าวเก็บมาจากบ่อพัก (รูปที่ 3.6) ซึ่งเป็นน้ำเสียที่มาจากกระบวนการผลิตและไม่ได้รวมกับน้ำทิ้งจากห้องน้ำและโรงอาหาร ที่ยังไม่ผ่านการบำบัดใดๆ จากนั้นนำน้ำเสียที่ได้มา วิเคราะห์หาความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียเริ่มต้นของนิกเกิล โครเมียม และทองแดง โดยมี ขั้นตอนการเตรียมน้ำเสียจากการชุบโลหะสำหรับใช้ในการวิจัย ดังนี้

3.5.4.1 นำน้ำเสียดังกล่าว เติมโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ปริมาณ 1 กรัม ต่อน้ำเสีย 1 ลิตร เพื่อทำการรีดิวซ์ (reduce) เฮกซะวาเลนต์โครเมียม (Cr^{6+}) ให้อยู่ในรูปไตรวาเลนต์โครเมียม (Cr^{3+}) (Machado et al., 2010; 2011)

3.5.4.2 นำน้ำเสียหลังจากที่เติมโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์มาต้มที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นปรับ pH ของน้ำเสียให้เท่ากับ pH 2 ด้วย 1 M NaOH หรือ 1 M HCl ตั้งทิ้งไว้ อย่างน้อย 24 ชั่วโมง

3.5.4.3 กรองน้ำเสียด้วยชุดกรองสุญญากาศจากนั้นปรับ pH ของน้ำเสียอีกครั้งให้เท่ากับ pH 2 เนื่องจากการกรองอาจทำให้ pH ของน้ำเสียเปลี่ยนแปลง เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4°C

3.5.4.4 ทำซ้ำขั้นตอนที่กล่าวมาอีกชุดหนึ่ง โดยปรับค่า pH ให้เท่ากับ pH 4



รูปที่ 3.6 แผนผังการไหลของน้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะ

3.6 การศึกษาการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียสังเคราะห์

ในการศึกษานี้แบ่งออกเป็น การศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยวและโลหะหนักชนิดผสม โดยมีรายละเอียดขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

3.6.1 การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยว

3.6.1.1 ชั่งเปลือกมันสำปะหลังที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างในขั้นตอนก่อนหน้า ปริมาณ 2.5 กรัม น้ำหนักแห้งใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.6.1.2 ตวงตัวอย่างน้ำเสียสังเคราะห์หนักเกลือที่ได้ปรับค่า pH 2 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เติมนลงในขวดรูปชมพู่และปิดปากขวดด้วยแผ่นอลูมิเนียม

3.6.1.3 นำขวดรูปชมพู่ดังกล่าวไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าอัตโนมัติที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที

3.6.1.4 เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำเปลือกมันสำปะหลังและน้ำเสียสังเคราะห์ที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักที่อยู่ในขวดรูปชมพู่ มาทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนที่เป็นสารละลายและเปลือกมันสำปะหลังออกจากกันโดยตั้งค่าความเร็วรอบที่ 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 5 นาที (Horsfall et al., 2006)

3.6.1.5 จากนั้นนำน้ำเสียที่ได้ภายหลังการดูดซับมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 40 เพื่อแยกส่วนที่เป็นของแข็ง และสารละลายออกจากกันอีกครั้งหนึ่ง

3.6.1.6 นำน้ำเสียดังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวที่ผ่านการกรองไปย่อยด้วยกรดไนตริกเข้มข้น (nitric acid digestion) โดยอ้างอิงตามวิธีตาม standard method (กรรณิการ์ สิริสิงห, 2544; Dean, 2003) เก็บสารละลายตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิ 4°C

3.6.1.7 นำน้ำเสียดูที่ผ่านการดูดซับด้วยเปลือกมันสำปะหลังที่ได้จากการกรองไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นโลหะหนักด้วยเครื่อง AAS

3.6.1.8 โดยทำซ้ำอีก 2 ครั้งในแต่ละตัวอย่างรวมทั้งทำชุดควบคุม (ไม่ใช่เปลือกมันสำปะหลังลงในน้ำเสียดู) อีก 1 ชุด ในแต่ละตัวอย่าง บันทึกข้อมูล

3.6.1.9 ทำซ้ำในขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น โดยเปลี่ยนเป็นน้ำเสียดูเคราะห์หนักเกิดที่ pH เท่ากับ 4 และ 5 ตามลำดับ

3.6.1.10 ทำซ้ำในวิธีการทดลองเดียวกับที่กล่าวมาข้างต้น โดยเปลี่ยนเป็นน้ำเสียดูเคราะห์โครเมียม และทองแดง ตามลำดับ

3.6.2 การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียดูเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม

3.6.2.1 ชั่งเปลือกมันสำปะหลัง 2.5 กรัมใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.6.2.2 ตวงน้ำเสียดูเคราะห์โลหะหนักชนิดผสมที่ pH 2 ปริมาตร 100 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดรูปชมพู่ปิดปากขวดด้วยแผ่นอลูมิเนียม

3.6.2.3 ทำการทดลองการดูดซับโลหะหนัก โดยวิธี batch experiment ตามที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.6.1

3.6.2.4 ทำซ้ำในขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น โดยเปลี่ยนเป็นน้ำเสียดูเคราะห์โลหะหนักชนิดผสมที่ pH 4

3.7 การศึกษาการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียดูจากการชุบโลหะ

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลัง ได้แก่ เวลาในการดูดซับ pH ปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม และไอโซเทอมการดูดซับโดยมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้

3.7.1 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ

3.7.1.1 ชั่งเปลือกมันสำปะหลังปริมาณ 2.5 กรัมน้ำหนักแห้ง ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.7.1.2 ตวงตัวอย่างน้ำเสียดูจากการชุบโลหะที่ผ่านกระบวนการปรับค่า pH 2 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เติมลงในขวดรูปชมพู่ และปิดปากขวดด้วยแผ่นอลูมิเนียม

3.7.1.3 นำขบวนการไปแช่ในเครื่องแช่อัตโนมัติที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที

3.7.1.4 เมื่อครบเวลาที่กำหนด นำน้ำเสียและเปลือกมันสำปะหลังในขบวนการไปแช่ในหลอดปั่น จากนั้นปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนที่เป็นสารละลายและเปลือกมันสำปะหลังออกจากกัน โดยตั้งค่าความเร็วรอบที่ 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 5 นาที

3.7.1.5 จากนั้นกรองน้ำเสียที่ได้จากการดูดซับด้วยกระดาษกรองเบอร์ 40 อีกครั้งหนึ่งแล้วเทตัวอย่างน้ำเสียใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.7.1.6 นำน้ำเสียที่ผ่านการกรองไปย่อยด้วยกรดไนตริก ตามวิธีมาตรฐานการวิเคราะห์น้ำเสีย (Eaton et al., 2005) จากนั้นเทใส่หลอดทดลองเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4°C

3.7.1.7 นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นโลหะหนัก

3.7.1.8 โดยทำซ้ำอีก 2 ครั้งในแต่ละตัวอย่างรวมทั้งทำชุดควบคุมอีก 1 ชุด ในแต่ละตัวอย่างบันทึกข้อมูล

3.7.1.9 ทำซ้ำในขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น โดยเปลี่ยนเวลาในการดูดซับเป็น 120, 180, 240 และ 300 นาที ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรในการทดลองการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง

ตัวแปรอิสระ	ช่วงที่ทำการศึกษา	หน่วย
เวลาในการดูดซับ (3.7.1)	0, 60, 120, 180, 240 และ 300	นาที
pH (3.7.2)	2 และ 4	
ปริมาณตัวดูดซับและไอโซเทอมการดูดซับ (3.7.3)	2.5, 5 และ 7.5	กรัม
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ทำการควบคุม	
ปริมาตรน้ำเสีย	100	มิลลิลิตร
ความเร็วรอบในการแช่	200	รอบต่อนาที
ตัวแปรตาม	ค่าที่ทำการตรวจวัด	
คุณลักษณะน้ำเสียหลังการทดลอง	ความเข้มข้นโลหะหนักที่เหลือในสารละลาย	มิลลิกรัมต่อลิตร

3.7.2 การศึกษา pH ที่เหมาะสมในการดูดซับ

3.7.2.1 นำเปลือกมันสำปะหลัง ปริมาณ 2.5 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่เตรียมไว้

3.7.2.2 ตวงน้ำเสี้ยวจริงจากการชุปโลหะที่ปรับ pH 2 ตามวิธีในหัวข้อ 3.5.4 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.7.2.3 นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าในเครื่องเขย่าที่ 200 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 60 นาที

3.7.2.4 นำน้ำเสี้ยวที่ได้ทำการดูดซับโลหะหนักตามเวลาที่กำหนด มาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนที่เป็นสารละลายและเปลือกมันสำปะหลังออกจากกันที่ 4,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 5 นาที

3.7.2.5 นำสารละลายที่ได้กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 40 เพื่อแยกส่วนเปลือกมันสำปะหลังและสารละลายอีกครั้งหนึ่ง

3.7.2.6 นำน้ำเสี้ยวที่ผ่านการกรองไปย่อยด้วยกรดไนตริกและนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของนิกเกิล ทองแดง และ โครเมียมในน้ำเสี้ยว

3.7.2.7 โดยทำซ้ำอีก 2 ครั้งในแต่ละตัวอย่างรวมทั้งทำชุดควบคุมอีก 1 ชุดในแต่ละตัวอย่าง บันทึกข้อมูล

3.7.2.8 ทำซ้ำในขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้นโดยเปลี่ยนเป็นน้ำเสี้ยวจากการชุปโลหะที่ pH 4

3.7.3 การศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่เหมาะสมและไอโซเทอมในการดูดซับ

การศึกษานี้ได้ทำการศึกษาปริมาณที่เหมาะสมในการดูดซับ โดยมีตัวแปรในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยมีวิธีการทดลองโดยละเอียดดังต่อไปนี้

3.7.3.1 ชั่งเปลือกมันสำปะหลัง 2.5 กรัมใส่ลงในขวดรูปชมพู่ และทำการทดลองการดูดซับโลหะหนัก โดยวิธี batch experiment ตามที่ได้กล่าวไว้ใน เช่นเดียวกับข้อ 3.7.2

3.7.3.2 ตวงน้ำเสี้ยวจากการชุปโลหะที่ได้ทำการปรับ pH 2 ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.7.3.3 ทดลองซ้ำในขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้น โดยเปลี่ยนปริมาณเป็น 5 และ 7.5 กรัม ตามลำดับ

3.7.3.4 ทดลองซ้ำตามที่กล่าวมาโดยใช้น้ำเสี้ยวจากการชุปโลหะที่ pH 4

3.7.3.5 นำผลการทดลองที่ได้มาทำการคำนวณหาและสร้างกราฟความสัมพันธ์ตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์และฟรุนดลิช

3.8 การศึกษาการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

3.8.1 การเตรียมถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

3.8.1.1 นำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักที่ pH 4 ในน้ำเสียจริง มาอบให้แห้งด้วยตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.8.1.2 นำเปลือกมันสำปะหลังที่อบแห้งแล้วปริมาณ 16 กรัม (น้ำหนักแห้ง) มาเผาด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนกระทั่งเป็นถ้ำ (ashes) ที่งให้เย็นในตู้ดูดความชื้น

3.8.1.3 นำถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก มาชั่งน้ำหนักและเผาต่อจนกว่าน้ำหนักจะคงที่ จดบันทึกค่าและเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

3.8.2 การศึกษาการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียโดยวิธีย่อยโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

โดยมีตัวแปรในการทดลอง (ตารางที่ 3.2) และมีขั้นตอนการทดลองโดยละเอียดดังต่อไปนี้

3.8.2.1 ชั่ง 0.2 กรัม ของถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ได้จากการเตรียมในหัวข้อ 3.8.1 ใส่ในหลอดเวสเซล (vessel)

3.8.2.2 เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร ใน vessel โดยทำในตู้ดูดควัน ปิดฝา และทิ้งไว้ 15 นาที และใส่ชุดประกอบ (support module) สำหรับเตรียมเข้าเครื่องย่อยอัตโนมัติ (microwave digestion)

3.8.2.3 จากนั้นนำเข้าเครื่องย่อยอัตโนมัติ (microwave digestion) โดยตั้งค่าใช้กำลังไฟที่ 300 วัตต์เป็นเวลา 10 นาที โดยอุณหภูมิจะอยู่ที่ 200°C จากนั้นนำชุดหลอดเวสเซล (vessel) ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในตู้ดูดควัน

3.8.2.4 เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นลงไป ในหลอดเวสเซล (vessel) เติมอีก 5 มิลลิลิตรในตู้ดูดควัน ปิดฝาและประกอบเข้ากับชุดประกอบ (support module)

3.8.2.5 ทำการย่อยด้วยเครื่องย่อยอัตโนมัติ (microwave digestion) เป็นเวลา 20 นาที ในรอบที่สองด้วยสถานะเช่นเดียวกับในรอบแรก

3.8.2.6 หลังจากทำการย่อยเสร็จทั้งหลอดเวสเซล (vessel) ว่างให้เย็นในตู้ดูดควัน และเทสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ได้ลงในหลอดทดลองขนาด 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ได้มาวิเคราะห์หาปริมาณนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในสารละลาย

3.8.2.7 เตรียมชุดควบคุม 1 ชุด ในแต่ละรอบการทดลอง และทำซ้ำอีก 2 ครั้งในแต่ละการทดลอง

3.8.2.8 ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น โดยเปลี่ยนชนิดกรดเป็น HNO_3 , H_2SO_4 และ Aqua regia ตามลำดับ บันทึกผลการทดลอง

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรในการศึกษาการนำโลหะหนักออกจากเก้าอี้เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ทำการศึกษา	หน่วย
ชนิดของกรด	HCl , HNO_3 , H_2SO_4 และ $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3 v/v) (Aqua regia)	
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ทำการควบคุม	
ปริมาตรกรด	10	มิลลิลิตร
ปริมาณเก้าอี้เปลือกมันสำปะหลัง	0.2	กรัม
กำลังไฟฟ้า	300	วัตต์
อุณหภูมิ	200	$^{\circ}\text{C}$
เวลาที่ใช้	รอบแรก 10 รอบถัดไป 20	นาที
ตัวแปรตาม	ค่าที่ทำการตรวจวัด	
คุณลักษณะสารละลายเก้าอี้เปลือกมันสำปะหลัง	ความเข้มข้นนิกเกิล โครเมียม และทองแดง	มิลลิกรัมต่อลิตร

3.9 การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์

การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลาย แบ่งการทดลองออกเป็นสองส่วนหลัก ได้แก่ การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ และการศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์โดยมีวิธีทดลองดังต่อไปนี้

3.9.1 การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (computer chemical simulation)

การศึกษานี้ได้ใช้โปรแกรมจำลองรูปแบบของโลหะหนักในสารละลาย โดยใช้โปรแกรม Visual MINTEQ Version 3.1 freeware ซึ่งโปรแกรมนี้ถูกพัฒนาขึ้นโดยหน่วยงาน Swedish Research Council เพื่อใช้คำนวณค่าสมดุลทางเคมีของสารต่างๆ ในน้ำหรือสารละลาย การศึกษานี้ได้ใช้แบบจำลองดังกล่าวเพื่อเป็นเครื่องมือในการหา pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนของนิกเกิล โครเมียม และทองแดง โดยมีสมมติฐานการทดลองด้วยแบบจำลอง (assumption) ได้แก่ การทดลองเป็นแบบระบบปิด ไม่มีสารอื่นรบกวนการตกตะกอน อุณหภูมิของสารละลายคงที่ตลอดการทดลอง การตกตะกอนนี้เกิดจากโลหะหนักเพียงชนิดเดียว โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

3.9.1.1 เปิดโปรแกรม Visual MINTEQ จากนั้นเลือก mode การวิเคราะห์ Equilibrate mass distribution

3.9.1.2 เลือกโลหะหนักที่ต้องการวิเคราะห์และเลือกเข้าไปในข้อมูลนำเข้า (input data) ในการศึกษาเริ่มต้นศึกษานิกเกิลเป็นลำดับแรก

3.9.1.3 กำหนดปัจจัยเกี่ยวข้องกับสมดุลทางเคมี (input data) ได้แก่

3.9.1.3.1 ค่าความเข้มข้นของนิกเกิลเท่ากับ 25.1 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก

3.9.1.3.2 ปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 10 มิลลิลิตร

3.9.1.3.3 อุณหภูมิ ในการศึกษาครั้งนี้ กำหนดค่าเท่ากับ 25°C

3.9.1.4 เลือกค่า pH ของสารละลายที่ต้องการให้โปรแกรมประมวลผลและคำนวณสมดุลทางเคมี โดยเลือกค่า pH 1 จนถึง pH 14

3.9.1.5 ประมวลผลจากแบบจำลอง ซึ่งจะได้ค่าความเข้มข้นของนิกเกิลในรูปแบบไอออน (ion) และในรูปแบบตะกอน (precipitate) ก่อนและหลังการตกตะกอน ในสารละลาย

3.9.1.6 นำค่าที่ได้มานำเสนอในรูปแบบแผนภูมิเส้น

3.9.1.7 ทำซ้ำจากข้อ 3.9.1.2 โดยเปลี่ยนเป็นโครเมียมที่ความเข้มข้น 53.70 มิลลิกรัมต่อลิตร และ ทองแดงความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 23.10 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.9.2 การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์

การศึกษานี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการตกตะกอนของโลหะหนักที่ pH ต่างๆ โดยใช้สารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ในการศึกษาดังกล่าว โดยมีตัวแปรการศึกษา (ตารางที่ 3.3) และวิธีการทดลองดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรในการศึกษา pH ต่อการตกตะกอนของสารละลายสังเคราะห์โลหะหนัก

ตัวแปรอิสระ	ค่าทำการศึกษา	หน่วย
pH	4, 5, 7, 10, 12 และ 14	
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ทำการควบคุม	
1. ปริมาณสารละลายกรดเริ่มต้น	10	มิลลิลิตร
2. ความเข้มข้นโลหะหนักในสารละลายเริ่มต้น	Ni, Cr และ Cu (25, 55 และ 25)	มิลลิกรัมต่อลิตร
3. ระยะเวลาในการปั่นเหวี่ยง	10	นาที
4. จำนวนรอบในการปั่นเหวี่ยง	2,800	เท่าของแรงโน้มถ่วง (× g)
ตัวแปรตาม	ค่าที่ทำการตรวจวัด	
การตกตะกอนของสารละลายโลหะ	ความเข้มข้นโลหะหนักที่เหลือในสารละลาย	มิลลิกรัมต่อลิตร

3.9.2.1 นำสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์นิกเกิล ปริมาตร 10 มิลลิลิตรใส่ลงในหลอดทดลองขนาด 25 มิลลิลิตร

3.9.2.2 ปรับ pH ของสารละลาย ให้เท่ากับ pH 4 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1M NaOH) หรือ สารละลายกรดไนตริก (1M HNO₃)

3.9.2.3 นำสารละลายดังกล่าว ไปปั่นเหวี่ยงที่ 2,800 เท่าของแรงโน้มถ่วงโลก (×g) เป็นเวลา 10 นาที

3.9.2.4 นำสารละลายส่วนบนไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของนิกเกิลที่เหลือในสารละลาย

3.9.2.5 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนเป็น pH 5, 7, 10, 12 และ 14

3.9.2.6 ทำการทดลอง 3 ครั้งในแต่ละการทดลอง หาค่าเฉลี่ยบันทึกผลและนำผลการทดลองไปคำนวณหาร้อยละการตกตะกอน

3.9.2.7 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนเป็นสารละลายสังเคราะห์โครเมียมและทองแดง ตามลำดับ

3.10 การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลังโดยวิธีการตกตะกอน

การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก โดยทำการตกตะกอนเป็นลำดับขั้นเพื่อแยกโลหะหนักแต่ละชนิดออกมาจากสารละลาย ขั้นตอนแรกทำการตกตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดงที่ pH 7 โดยจะได้ตัวอย่างในการทดลอง 2 ส่วนคือ ตะกอนร่วมของโครเมียมและทองแดง และ สารละลายส่วนที่เหลือที่เต็มไปด้วยนิกเกิล จากนั้นจะนำตัวอย่างทั้งสองไปทำการตกตะกอนแบบคัดเลือกต่อไป โดยมีขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

3.10.1 การตกตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดง

3.10.1.1 นำสารละลายที่ได้จากการย่อยเข้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร

3.10.1.2 ปรับ pH ของสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลัง ให้เท่ากับ pH 7 ด้วย 1M สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1M NaOH)

3.10.1.3 นำสารละลายดังกล่าวเทใส่หลอดปั่นขนาด 25 มิลลิลิตร และนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงอัตโนมัติ ที่ความเร็วรอบ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาที

3.10.1.4 แยกตะกอนที่ได้เพื่อใช้ในการทดลองการนำโครเมียมและทองแดงกลับคืนต่อไป ส่วนสารละลายที่ได้ภายหลังการแยกตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดงนำไปใช้ในการทดลองการนำโลหะนิกเกิลกลับคืน

3.10.2 การศึกษาการนำโครเมียมกลับคืนจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลัง

3.10.2.1 นำตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดงที่ได้จากขั้นตอนก่อนหน้า (3.10.1) มาละลายด้วยสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) 20% v/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร

3.10.2.2 ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 5.5 ด้วยสารละลาย 1M NaOH และนำสารละลายไปปั่นเหวี่ยงที่ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาที

3.10.2.3 นำตะกอนที่ได้ มาล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 มิลลิลิตรที่ pH 5.5 และนำสารละลายไปปั่นเหวี่ยงที่ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาทีอีกครั้งหนึ่ง

3.10.2.4 นำตะกอนโครเมียมที่ได้มาละลายด้วยกรดไนตริก 20 % v/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เพื่อนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโครเมียม

3.10.2.5 นำสารละลายส่วนที่เหลือจากการตกตะกอนโครเมียมไปใช้ในการศึกษาการตกตะกอนทองแดงต่อไป

3.10.2.6 ทำการทดลอง 3 ซ้ำ ในแต่ละการทดลองหาค่าเฉลี่ย บันทึกผล

3.10.3 การศึกษาการนำทองแดงกลับคืนจากสารละลายแล้วเปลือกมันสำปะหลัง

3.10.3.1 นำสารละลายส่วนที่เหลือจากการตกตะกอนจากการทดลองที่ 3.10.2 มาปรับ pH เท่ากับ 8 ด้วย สารละลาย 1M NaOH

3.10.3.2 นำสารละลายดังกล่าว ไปปั่นเหวี่ยงที่ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาที อีกครั้งเพื่อแยกตะกอนทองแดง

3.10.3.3 นำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยสารละลาย 1M NaOH ปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่ pH 8 จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวไปปั่นเหวี่ยงที่ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาที

3.10.3.4 นำตะกอนทองแดงที่ได้มาละลายด้วยกรดไนตริก 20 % v/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เพื่อนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของทองแดง

3.10.3.5 นำสารละลายส่วนที่เหลือไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นโลหะหนักที่เหลือในสารละลาย

3.10.3.6 ทำการทดลอง 3 ซ้ำ ในแต่ละการทดลองหาค่าเฉลี่ย บันทึกผล

3.10.4 การศึกษาการนำนิกเกิลกลับคืนจากสารละลายแล้วเปลือกมันสำปะหลัง

3.10.4.1 นำสารละลายส่วนที่เหลือหลังจากการตกตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดงที่ได้จากการทดลองที่การทดลองที่ 3.10.1 เทใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร จากนั้นปรับ pH ให้เท่ากับ 10 ด้วย สารละลาย 1M NaOH

3.10.4.2 เทสารละลายดังกล่าวไว้ในหลอดปั่นขนาด 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายดังกล่าว ไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาที

3.10.4.3 นำตะกอนที่ได้ ล้างด้วยสารละลาย 1M NaOH ปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่ pH 10 จากนั้นนำตะกอนโลหะหนักที่ผ่านขั้นตอนการล้าง มาปั่นเหวี่ยงอีกครั้งที่ 2,800 (×g) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อแยกตะกอนอีกครั้งหนึ่ง

3.10.4.4 นำตะกอนโลหะหนักที่ได้มาละลายด้วยกรดไนตริก 20 % v/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เพื่อนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของนิกเกิล

3.10.4.5 นำสารละลายส่วนที่เหลือจากการตกตะกอนนิกเกิล มาวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโครเมียม และทองแดงที่คงเหลือในสารละลาย

3.10.4.6 ทำการทดลอง 3 ซ้ำ ในแต่ละการทดลอง หาค่าเฉลี่ย บันทึกผล

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลัง

ตัวแปรอิสระ	ช่วงที่ทำการศึกษา	หน่วย
pH		
ตัวแปรควบคุม	ช่วงที่ทำการควบคุม	
1. ปริมาตรสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลัง	10	มิลลิลิตร
2. ความเข้มข้นโลหะหนักในสารละลาย	จากผลการทดลองที่ 3.10.1 – 3.10.4	
3. ชนิดของกรดที่ใช้ในการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ	จากผลการทดลอง (กรดไนตริก)	
4. ระยะเวลาในการปั่นเหวี่ยง	10	นาที
5. จำนวนรอบในการปั่นเหวี่ยง	2,800	× g
ตัวแปรตาม	ค่าที่ทำการตรวจวัด	
คุณลักษณะสารละลายกรดที่เหลือ	ความเข้มข้นโลหะหนักเกิด โครเมียม และทองแดง	มิลลิกรัมต่อ ลิตร

3.11 การวิเคราะห์ข้อมูล

การวิเคราะห์ข้อมูลจะใช้การวิเคราะห์ทางสถิติ ดังนี้

3.11.1 การดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์และน้ำเสียจากการชุบโลหะ

3.11.1.1 ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นโลหะหนักที่วิเคราะห์ได้

3.11.1.2 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนัก (adsorption efficiency) หรือ A (%)

โดยใช้สูตรคำนวณตามสมการที่ 3.1

$$A (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

A (%) หมายถึง ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนัก (ร้อยละ)

C_i หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียก่อนการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_f หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียหลังการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

3.11.1.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

การศึกษานี้ได้นำผลการทดลองในหัวข้อ 3.7.3 มาคำนวณหาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักของเปลือกมันสำปะหลัง (q_e) และนำค่าที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ของสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ (Langmuir, 1916) และสมการของฟรุนดลิช (Freundlich, 1906) ดังต่อไปนี้ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลัง (adsorption capacity) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \times V \quad (3.2)$$

q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักต่อหนึ่งหน่วยเปลือกมันสำปะหลัง (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

W หมายถึง น้ำหนักของเปลือกมันสำปะหลัง (กรัม)

V หมายถึง ปริมาตรน้ำเสีย (มิลลิลิตร)

สมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่สภาวะสมดุล สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับสารละลายแสดงดังสมการที่ 3.3

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (3.3)$$

q_e หมายถึง ปริมาณสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับหนึ่งกรัม (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในสารละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

Q_0 หมายถึง ปริมาณสารถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม)

K_L หมายถึง ค่าคงที่พลังงานของการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $1/q_e$ กับ $1/C_e$ จะได้สมการเส้นตรง สามารถหาค่าคงที่ $1/K_L Q_0$ ได้จากความชันและ $1/Q_0$ จากจุดตัดแกน Y สมการไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่สภาวะสมดุลสามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับสารละลายแสดงดังสมการที่ 3.4

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4)$$

- K_F หมายถึง ค่าคงที่ที่สัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) (ลิตรต่อกรัม)
- n หมายถึง ค่าคงที่ของฟรอนดิชแสดงถึงความเข้มข้นของการดูดซับ (adsorption intensity)
- q_e หมายถึง ปริมาณของตัวดูดซับที่ถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
- C_e หมายถึง ความเข้มข้นของตัวถูกละลายเมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

เมื่อนำค่า $\log q_e$ และ $\log C_e$ มาสร้างกราฟความสัมพันธ์โดยให้ $\log q_e$ เป็นแกน Y และ $\log C_e$ เป็นแกน X จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $\log K_F$

3.11.2 ผลของชนิดกรดต่อการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิล ทองแดง และ โครเมียม ในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

3.11.3 ผลของ pH ต่อการตกตะกอนโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์

วิเคราะห์หาร้อยละการตกตะกอน (precipitation %) หรือ P (%) โดยใช้สูตรคำนวณดังแสดงในสมการที่ 3.5

$$P (\%) = \frac{C_a - C_b}{C_a} \times 100 \quad (3.5)$$

โดยที่

P (%) หมายถึง ร้อยละการตกตะกอนโลหะหนัก

C_a หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์ก่อนการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_b หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์หลังการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

3.11.4 การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกรากจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

การคำนวณร้อยละการนำกลับคืนของโลหะหนักในสารละลาย(recover efficiency) หรือ R (%) ดังสมการที่ 3.6 (Machado et al., 2010)

$$R (\%) = \frac{C_{P \text{ total}}}{C_i} \times 100 \quad (3.6)$$

R (%) หมายถึง ประสิทธิภาพนำโลหะหนักกลับคืน (ร้อยละ)

C_i หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายเริ่มต้น

$C_{P \text{ total}}$ หมายถึง ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ได้จากการละลายตะกอน

โดย $C_{p\ total}$ มาจากผลรวมของความเข้มข้นจากตะกอนร่วม โครเมียมและทองแดง (C_{p1}) และตะกอนนิกเกิล (C_{p2}) ดังสมการที่ 3.7

$$C_{p\ total} = C_{p1} + C_{p2} \quad (3.7)$$

3.11.5 การเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้ง

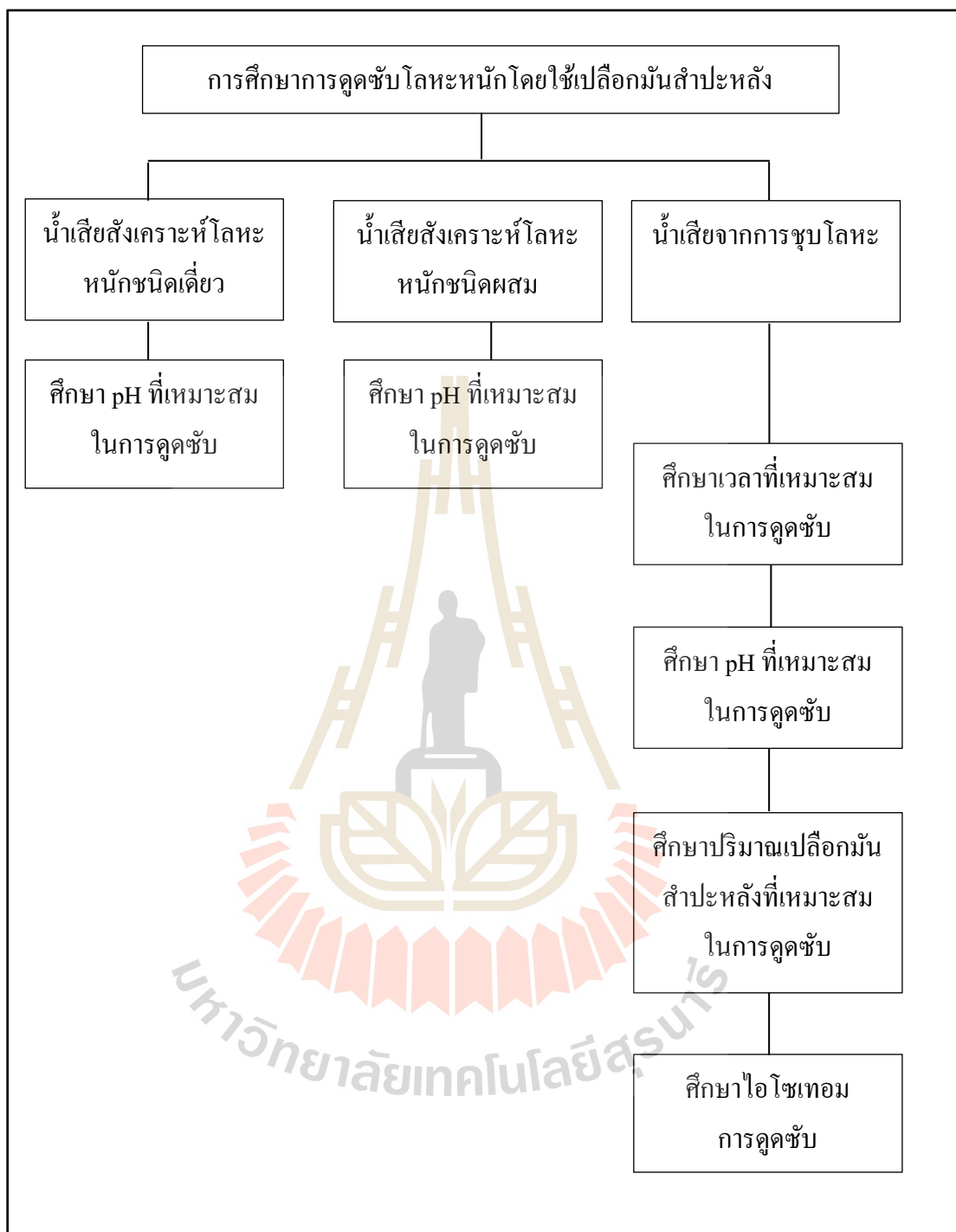
หลังจากทำการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังทั้ง 2 ครั้ง ตามสถานะที่กำหนดในการทดลองจากนั้น นำผลค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียมาเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม (ภาคผนวก ข)

3.12 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

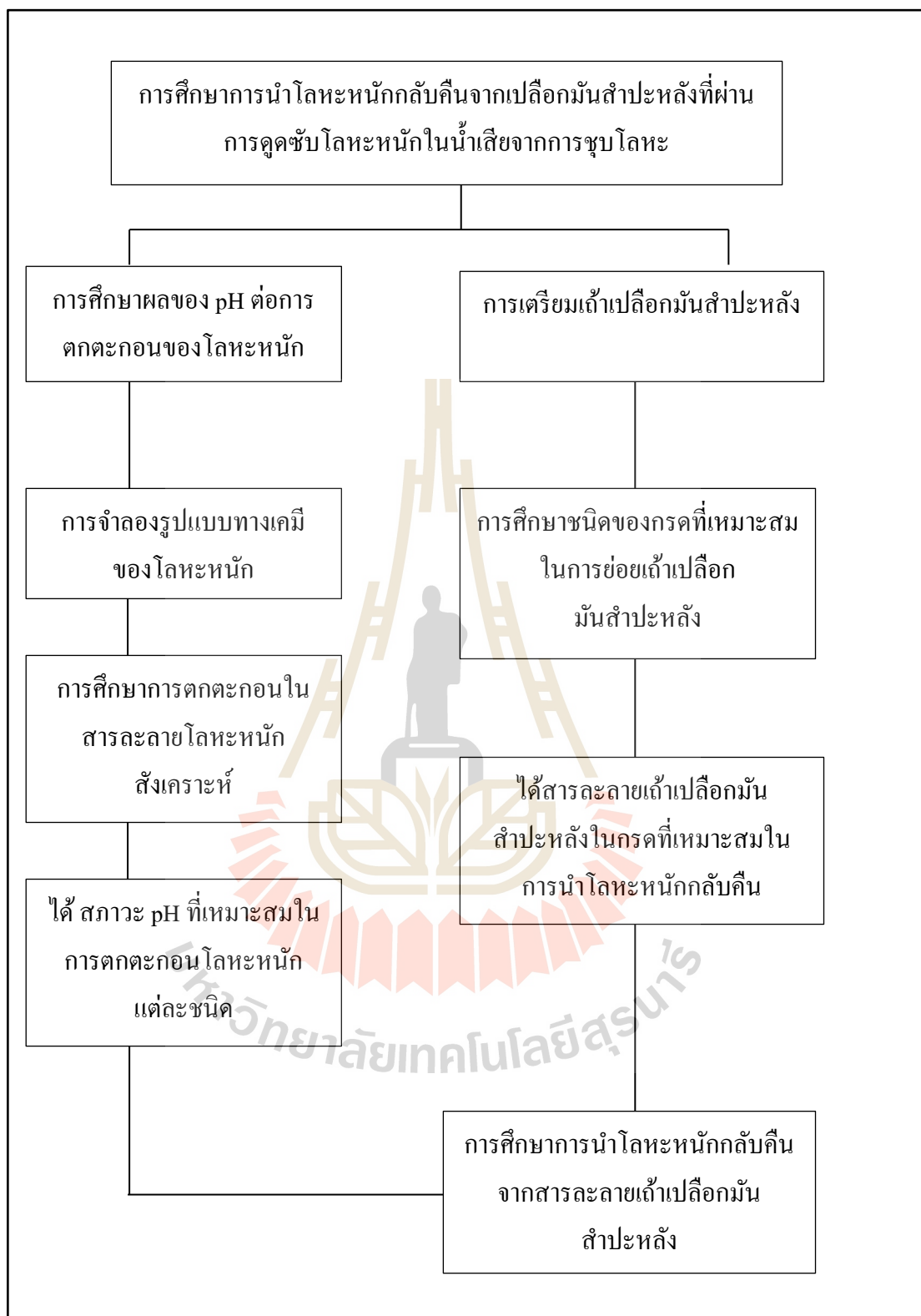
เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลอง 3 ซ้ำ ในแต่ละการทดลอง เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นโลหะหนักในสารละลาย ซึ่งได้หาค่าเฉลี่ยของข้อมูล (mean) ดังนั้นจึงนำการวัดการกระจายแบบสัมบูรณ์ เป็นการวัดการกระจายของข้อมูลชุดเดียวกัน โดยใช้ค่าสถิติ คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation: S.D.)

3.13 สรุปขั้นตอนการศึกษาวิจัย

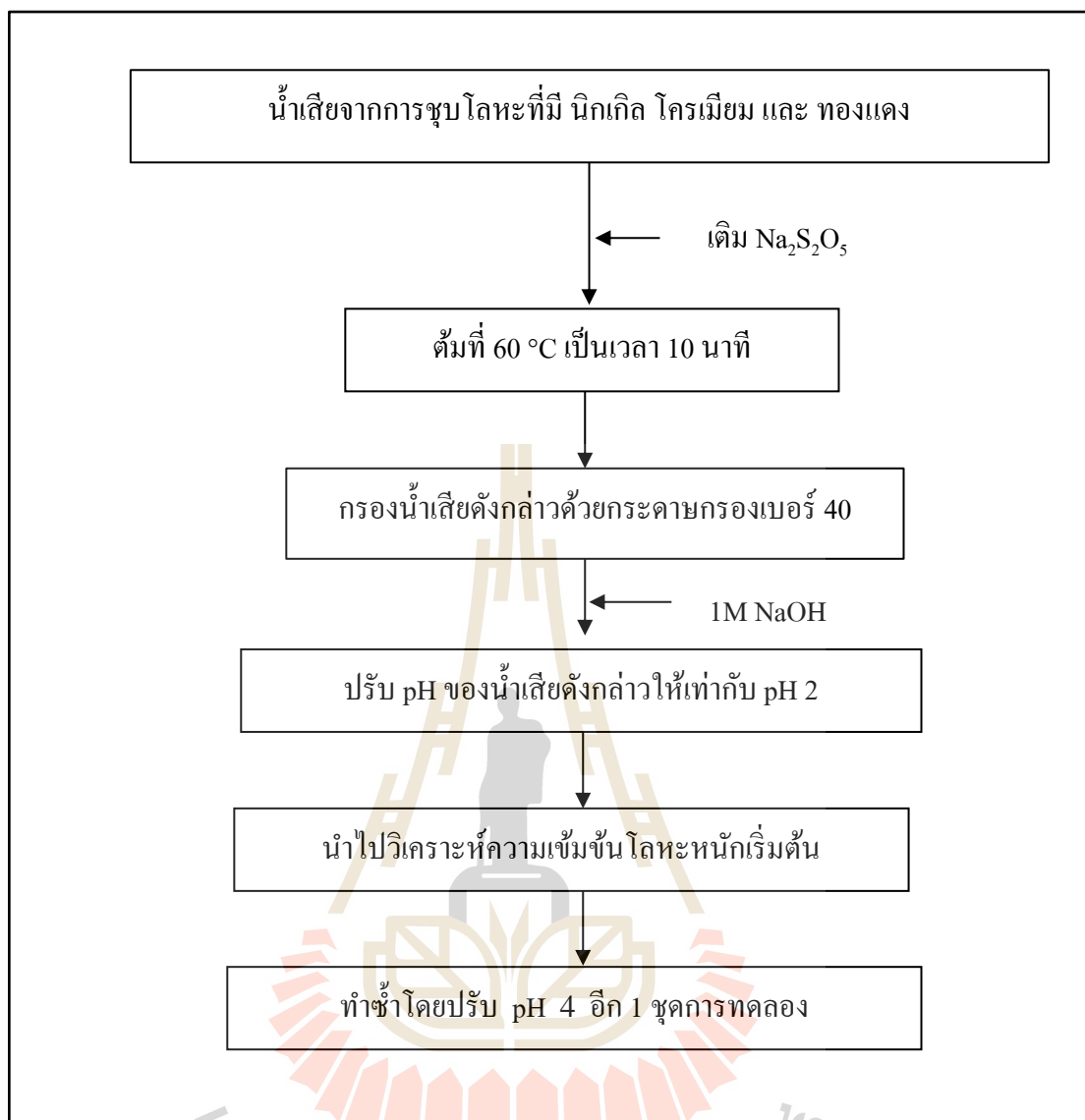
ดังแสดงในรูปที่ 3.7 – 3.16



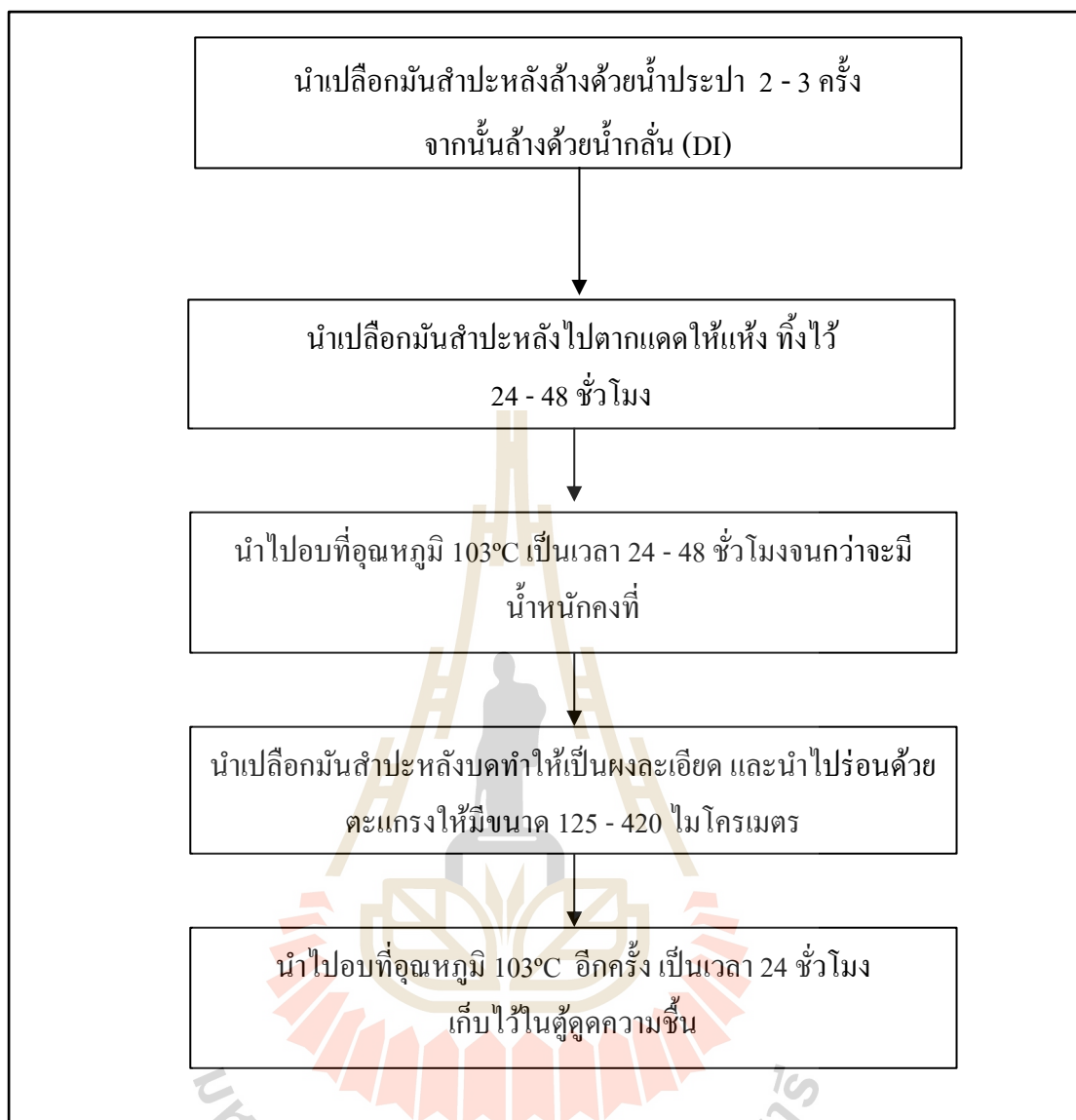
รูปที่ 3.7 แผนการศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง



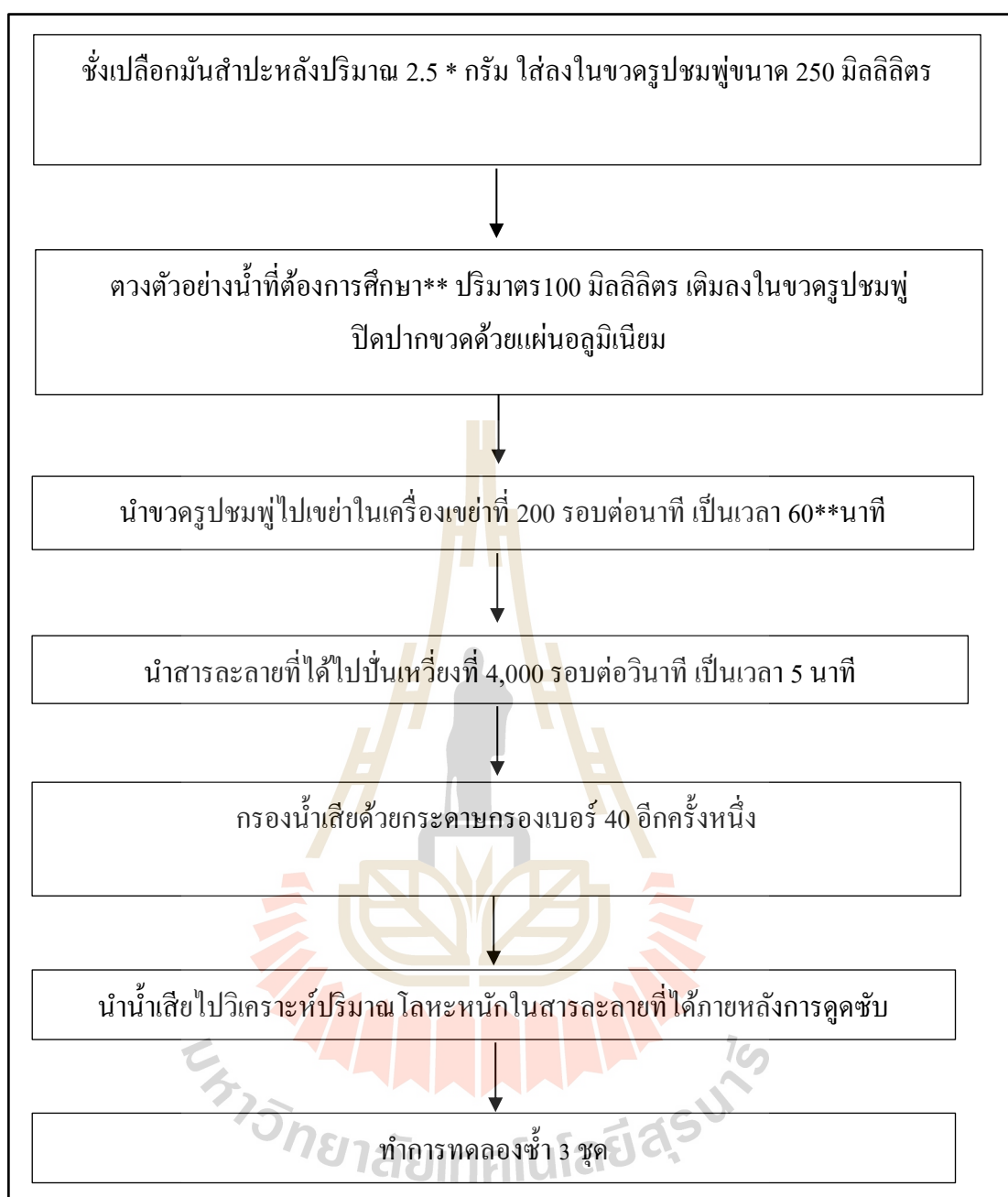
รูปที่ 3.8 แผนการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากเค้าเปลือกมันสำปะหลัง
ที่ผ่านการดูดซับ



รูปที่ 3.9 การเตรียมน้ำเสียจากการชุบโลหะในการทดลองการดูดซับ



รูปที่ 3.10 การเตรียมเปลือกมันสำปะหลังสำหรับการศึกษาการดูดซับ

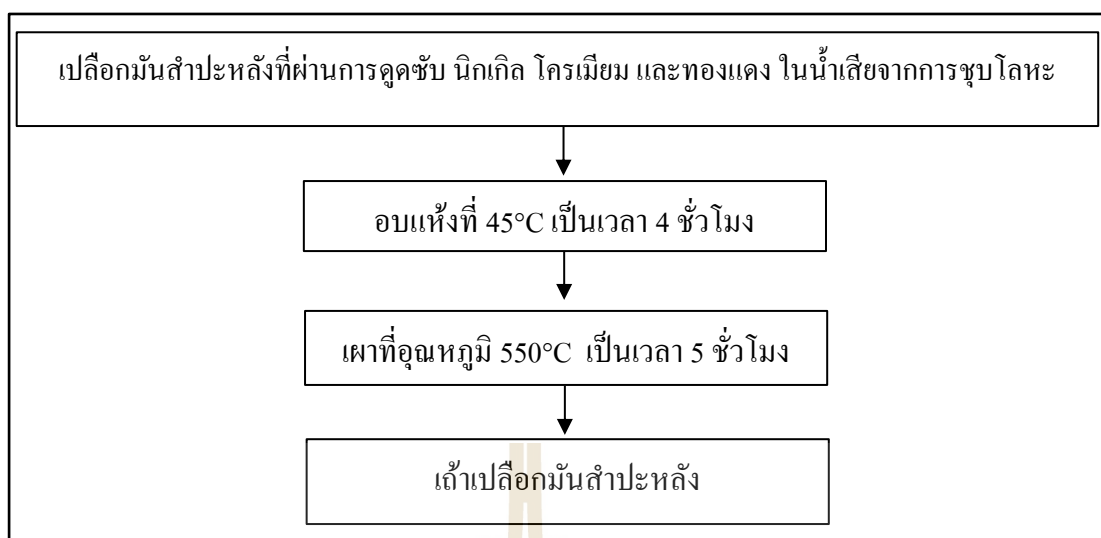


รูปที่ 3.11 การศึกษาการดูดซับ โลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลัง

หมายเหตุ: * ในการศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่เหมาะสม ใช้ 2.5, 5 และ 7.5 กรัม

** ในการศึกษา pH ที่เหมาะสมใช้ pH 2 และ 4

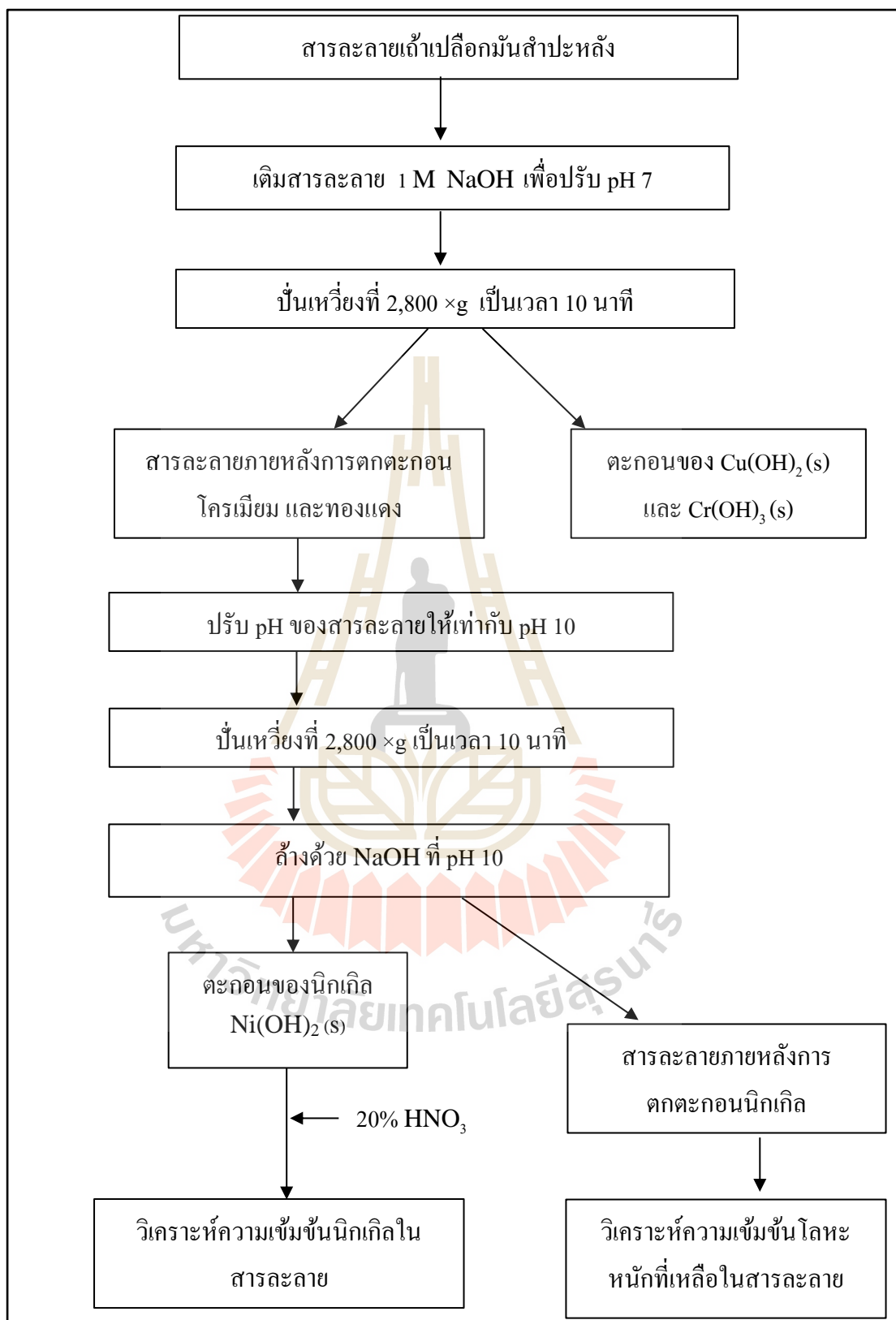
*** ในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับใช้ 60, 120, 180, 240 และ 300 นาที



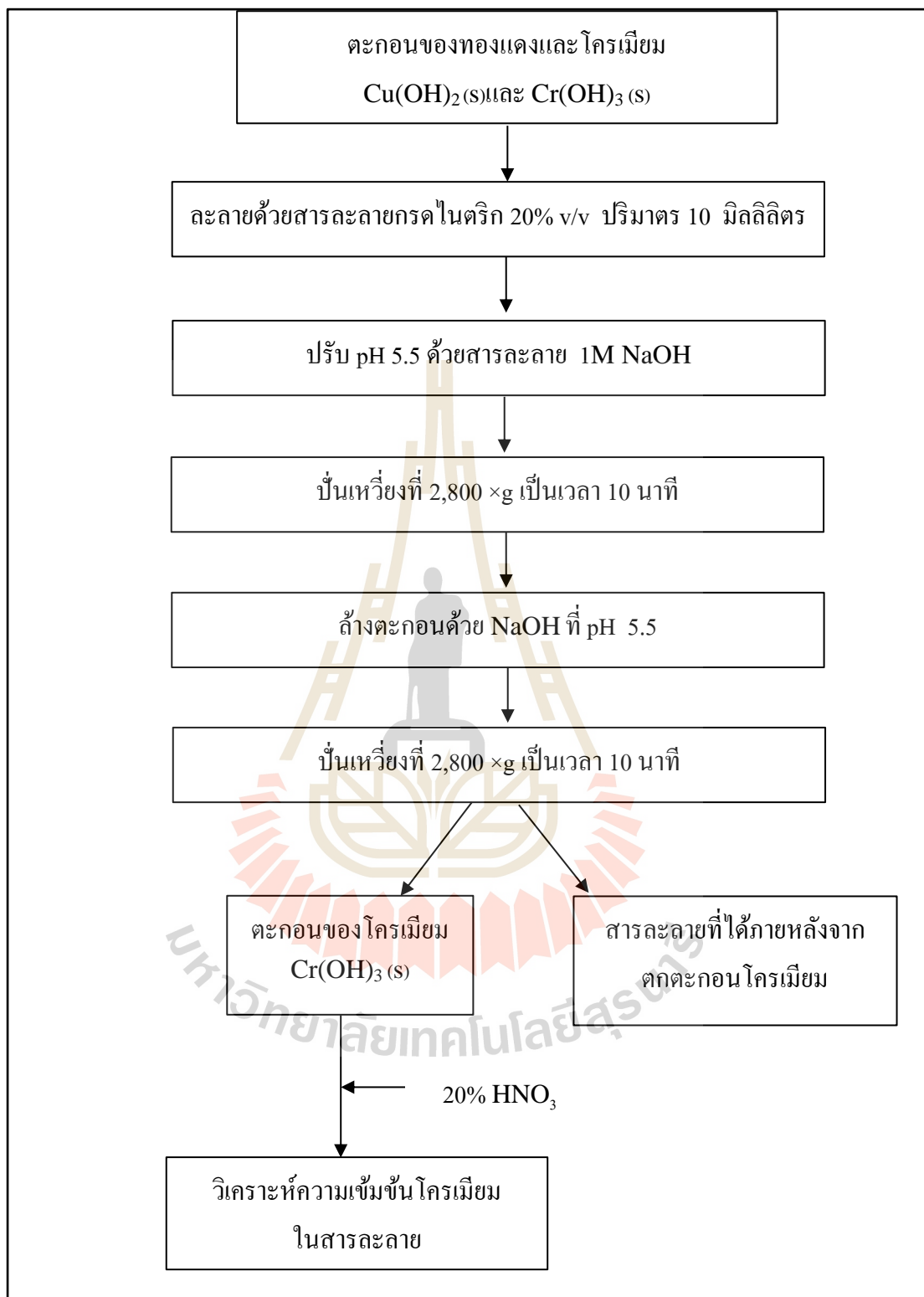
รูปที่ 3.12 การเตรียมถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ



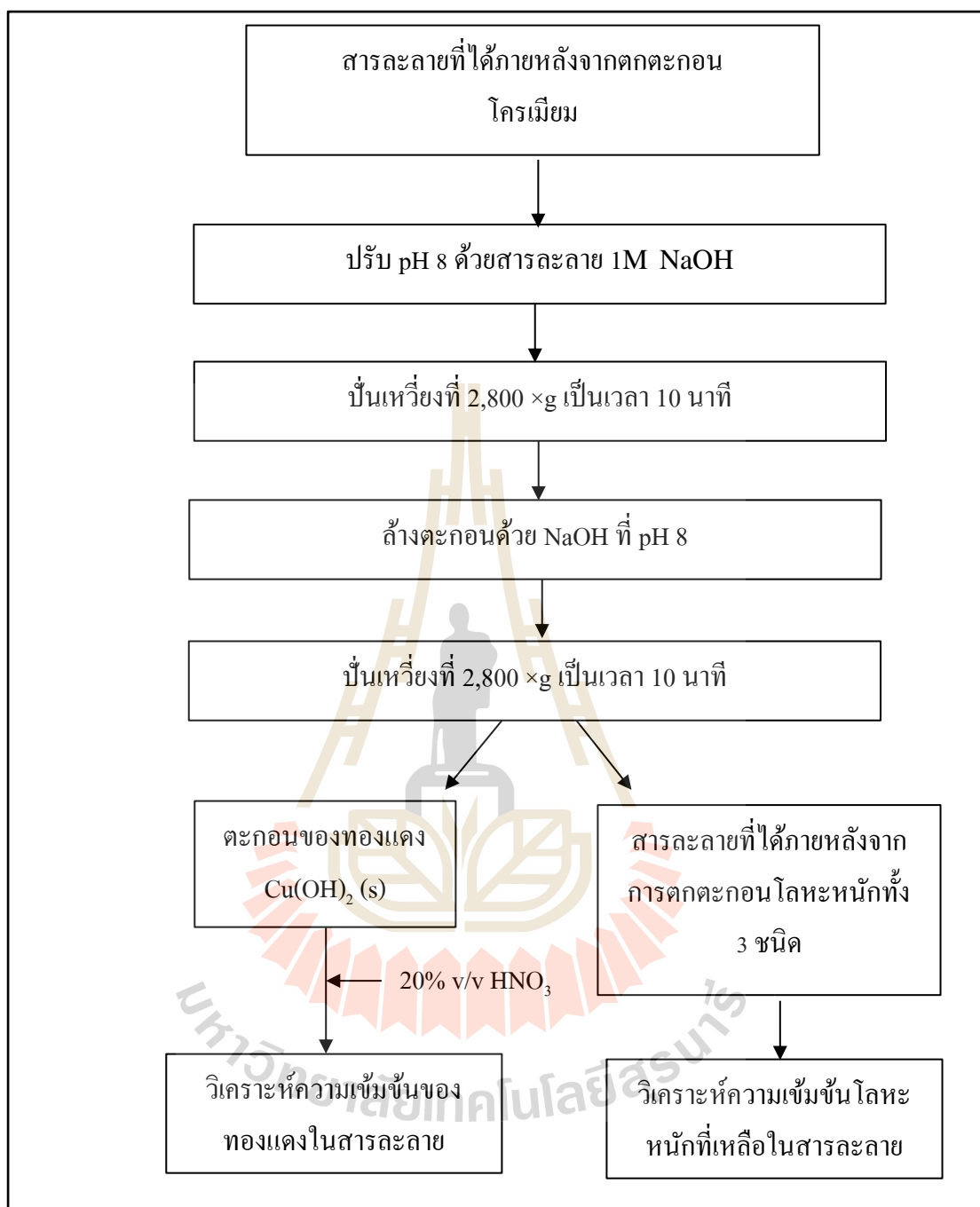
รูปที่ 3.13 แผนผังวิธีทดลองการย่อยถ้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก
ในน้ำเสียจากการชุบโลหะ



รูปที่ 3.14 แผนผังการทดลองการนำนิเกิลกลับคืนจากสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง



รูปที่ 3.15 แผนผังการทดลองการนำโครเมียมกลับคืนจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลัง



รูปที่ 3.16 แผนผังการทดลองการนำทองแดงกลับคืนจากสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลัง

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 ผลของ pH ที่มีต่อการดูดซับโลหะหนักชนิดเดียวในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

การทดลองนี้ใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ นิกเกิล โครเมียม และทองแดง เท่ากับ 10.12, 9.97 และ 10.34 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับค่า pH ของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 2, 4 และ 5 ตามลำดับ ใช้เปลือกมันสำปะหลัง 2.5 กรัม ต่อน้ำเสียสังเคราะห์ 100 มิลลิลิตร โดยปรากฏผลการทดลองดังนี้

4.1.1 นิกเกิล

การศึกษานี้ทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายก่อนและหลังการดูดซับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1 แสดงประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลที่ pH ต่าง ๆ พบว่าที่ pH 4 เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิลได้มากที่สุด โดยคิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 99.61 และที่ pH 5 พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลของเปลือกมันสำปะหลังมีแนวโน้มลดลง โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 75.40 ในขณะที่ pH 2 เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิลได้น้อยที่สุด ซึ่งสามารถดูดซับได้เพียงร้อยละ 4.64 เท่านั้น โดยผลการทดลองในการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kurniawan et al. (2010) ซึ่งได้ทำการศึกษการดูดซับโลหะนิกเกิล โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ผลการศึกษาพบว่า pH ที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิลได้ผลดีที่สุดคือ ที่ pH 4.5 และหาก pH ของสารละลายมีค่ามากกว่า 4.5 พบว่าการดูดซับจะเริ่มลดลง ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องมาจาก ไอออนของนิกเกิลบางส่วนเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) ไม่ได้เกิดจากการกระบวนการดูดซับเพียงอย่างเดียว ส่วนการดูดซับไอออนของนิกเกิลในสภาวะที่เป็นกรดสูง pH 1-3 พบว่า จะมีประสิทธิภาพการดูดซับได้น้อยกว่าที่ pH 4-5 เนื่องจากในสารละลายที่มีสภาพความเป็นกรดสูงนั้น จะมีปริมาณไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) มาก ทำให้เกิดการแข่งขันกับไอออนของนิกเกิลที่มีประจุบวก เช่นเดียวกับ (Ni^{2+}) เกิดการแย่งจับกับ binding site โดยไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) จะให้โปรตอน (proton) กับหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนผิวเปลือกมันสำปะหลัง ได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล ($\text{R}-\text{COOH}$) ซึ่งจะทำให้ประจุรวมของเปลือกมันสำปะหลังมีค่าเป็นประจุบวก ดังสมการที่ 4.1 (Shukla, Yu, Dorris and Shukla, 2005 a : b)



โดย $R-COOH_2^+$ จะทำให้เกิดแรงผลักร ทำให้ไอออนของโลหะหนักไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับหมู่ฟังก์ชันของเปลือกมันสำปะหลังได้ กรณี pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นระหว่างที่ pH 3.3–5.5 ไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) จะลดลงโดยมีผลทำให้แรงผลักระหว่างไอออนที่พื้นผิวเปลือกมันสำปะหลัง (binding site) กับไอออนของโลหะลดลง โลหะหนักจึงสามารถจับกับ binding site ได้มากขึ้น (Hanif, Nadeem, Bhatti, Ahmed and Ansari, 2007; Shukla et al., 2005) จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับมากขึ้นด้วย โดยพบว่าที่ pH มากกว่า 6 เป็นการเพิ่มของ OH^- ซึ่งจะจับกับไอออนของนิกเกิล ให้อยู่ในรูปนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($Ni(OH)_2$) ซึ่งถือเป็นการตกตะกอน (precipitation) (Malkoc and Nuhoglu, 2005)

ตารางที่ 4.1 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวที่ pH ของสารละลายที่ 2, 4 และ 5

pH ก่อนการดูดซับ	pH หลังการดูดซับ	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)
		ก่อนการดูดซับ	หลังการดูดซับ	
2	3.1	10.12 ± 0.20	9.65 ± 0.05	4.64
4	5.5	10.12 ± 0.20	0.04 ± 0.01	99.61
5	6.3	10.12 ± 0.20	2.49 ± 0.09	75.40

4.1.2 โครเมียม

จากการวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่ pH 2, 4 และ 5 ทั้งก่อนและหลังการดูดซับ เพื่อหาประสิทธิภาพการดูดซับของเปลือกมันสำปะหลัง (รูปที่ 4.1 และ ตารางที่ 4.2) พบว่าที่ pH 2 เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับโครเมียมได้มากที่สุด คิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 99.40 และ ที่ pH 4 พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 83.85 และ ที่ pH 5 เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับโครเมียมได้น้อยที่สุด เท่ากับร้อยละ 36.71 นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาที่สอดคล้องของ Horsfall et al. (2006) ได้ทำการศึกษาค่า pH ของสารละลายที่มีผลต่อประจุของ binding site ที่หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่พื้นผิวของเปลือกมันสำปะหลังผลการศึกษาพบว่า เปลือกมันสำปะหลังเต็มไปด้วยหน่วยเซลลูโลส (cellulose) ซึ่งประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชัน OH^- , COO^- , CN^- และ NH_2 หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ทำหน้าที่เป็น binding site ของเปลือกมันสำปะหลัง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของเปลือกมันสำปะหลังกับไอออนโครเมียม คือไอออนโครเมียมให้โปรตอน

กับหมู่ฟังก์ชันที่เป็น binding site ที่เปลือกมันสำปะหลัง โดยจะอยู่ในสถานะของประจุรวมบวกหรือลบขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย (Grag, Kaur, Grag and Sud, 2007) กรณีที่ pH ของสารละลายอยู่ในสภาวะกรด (pH 1-3) ไอออนโครเมียมจะมีการเพิ่มแรงยึดเกาะ อาจเนื่องมาจากการมีประจุบวกที่ binding site ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ ได้แก่ ammonium group (NH_4^+) ผลการทดลองในครั้งนั้น แสดงให้เห็นว่า pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับไอออนโครเมียม คือ ที่ pH 2-3 เนื่องจากเมื่อ pH ของสารละลายต่ำ ไอออนของโครเมียมจะอยู่ในรูปประจุลบ ได้แก่ HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ และ $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ โดยไอออนลบเหล่านี้ จะไปจับกับหมู่ฟังก์ชัน NH_4^+ ที่ผิวหน้าของตัวดูดซับ (Bansal, Grag, Singh and Grag, 2009; Farajzadeh and Monji, 2004) ซึ่งในการศึกษานี้ ได้แก่ เปลือกมันสำปะหลัง

ตารางที่ 4.2 ประสิทธิภาพการดูดซับ โครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวที่ pH ของสารละลายที่ 2, 4 และ 5

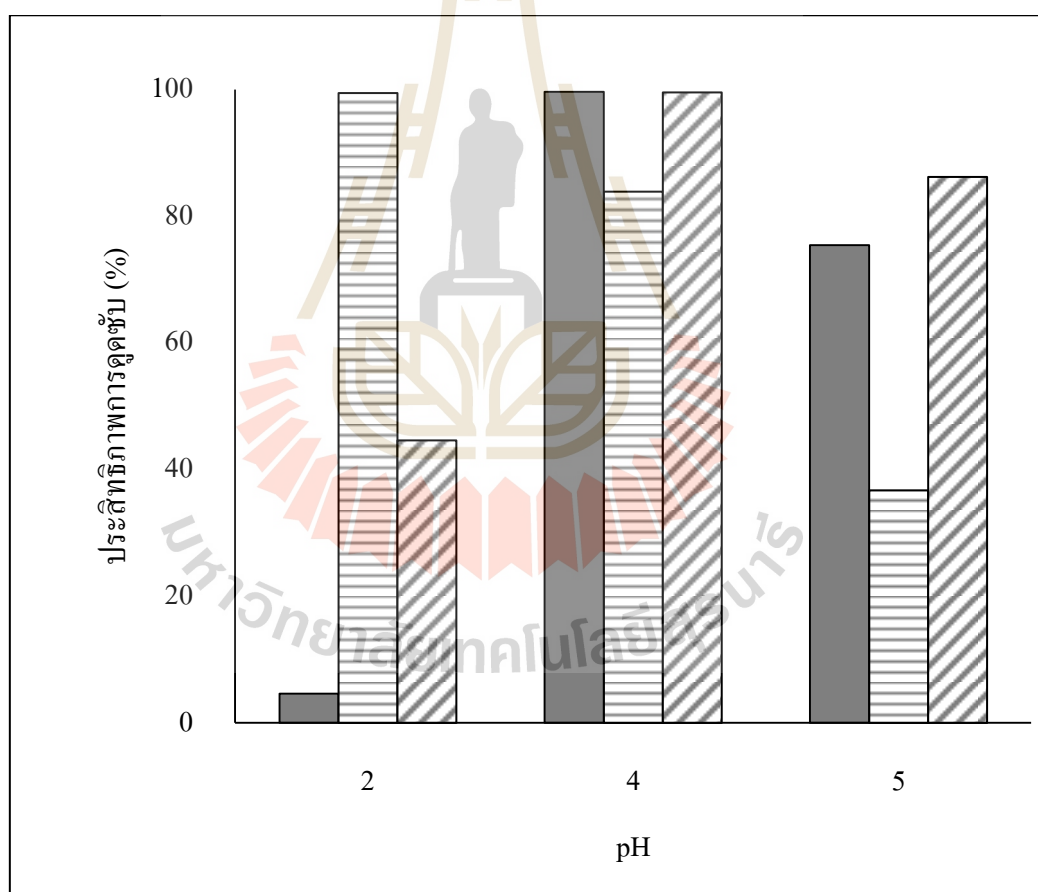
pH ก่อนการดูดซับ	pH หลังการดูดซับ	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)
		ก่อนการดูดซับ	หลังการดูดซับ	
2	2.9	9.97 ± 0.13	0.06 ± 0.01	99.40
4	5.6	9.97 ± 0.13	1.61 ± 0.06	83.85
5	6.1	9.97 ± 0.13	6.31 ± 0.06	36.71

4.1.3 ทองแดง

จากการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ pH 2, 4 และ 5 ทั้งก่อนและหลังการดูดซับ เพื่อหาประสิทธิภาพการดูดซับของเปลือกมันสำปะหลังที่ pH 4 เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับทองแดงได้มากที่สุด คิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 99.52 และที่ pH 5 พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 86.17 และที่ pH 2 เปลือกมันสำปะหลังจะสามารถดูดซับทองแดงได้น้อยที่สุด คิดเป็นประสิทธิภาพเท่ากับร้อยละ 44.58 (ตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.1)

ตารางที่ 4.3 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวที่ pH ของสารละลายที่ 2, 4 และ 5

pH ก่อนการดูดซับ	pH หลังการดูดซับ	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)
		ก่อนการดูดซับ	หลังการดูดซับ	
2	3.0	10.34 ± 0.11	5.73 ± 0.02	44.58
4	5.5	10.34 ± 0.11	0.05 ± 0.06	99.52
5	6.3	10.34 ± 0.11	1.43 ± 0.04	86.17



รูปที่ 4.1 ประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง (นิกเกิล) ■ (โครเมียม) ▨ (ทองแดง) ▩

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสีย
สังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว

ตัวดูดซับ	pH	ความเข้มข้น เริ่มต้น โลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อ ลิตร)	ประสิทธิภาพ การดูดซับ (%)	อ้างอิง
Tea waste (<i>Camellia sinensis</i>)	7	150	82.4	Molkoc and Nuhoglu (2005)
Golden shower biomass (<i>Cassia fistula</i>)	6	200	85.6	Hanif et al. (2007)
Maple saw dust (<i>Acer griseum</i>)	4	3	75.1	Shukla et al. (2005)a
Cassava peel (<i>Manihot esculenta crantz</i>)	4	10	99.6	การศึกษานี้

ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสีย
สังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว

ตัวดูดซับ	pH	ความเข้มข้น เริ่มต้นโลหะ หนัก (มิลลิกรัมต่อ ลิตร)	ประสิทธิภาพ การดูดซับ (%)	อ้างอิง
Sugar crane bagasse	2	50	92.2	Grag et al. (2007)
Rice husk	2	200	42.3	Bansel et al. (2009)
Coconut shell fiber	4	50	80.5	Mohan et al. (2006)
Cassava peel	2	10	99.4	การศึกษานี้

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสีย
สังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว

ตัวดูดซับ	pH	ความเข้มข้น เริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อ ลิตร)	ประสิทธิภาพ การดูดซับ (%)	อ้างอิง
Cassava peel	4.5	200	99.7	Kosashi et al. (2010)
Wheat shell	5	10	99.3	Basic et al. (2003)
Mustard oil cake (<i>Brassica cumpestris</i>)	4	50	86.4	Amajal et al. (2005)
Jute fibres	5.5	75.6	34.9	Shukla et al. (2005b)
Cassava peel	4	10	99.5	การศึกษานี้

ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับการศึกษาของ Kosasih et al. (2010) ได้ทำการศึกษาการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือกมันสำปะหลังพบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับทองแดงเท่ากับร้อยละ 99.7 และศึกษาสภาพพื้นที่ผิวและการทดสอบหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของเปลือกมันสำปะหลัง พบว่า ลักษณะทางกายภาพ (physical characteristic) ของเปลือกมันสำปะหลังส่วนมากเป็นแบบเรียบ (heterogeneous) และมีช่องว่างในการดูดซับทางกายภาพน้อย (non-porous) จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เป็นส่วนประกอบของพื้นผิวหน้า (surface) ของเปลือกมันสำปะหลังพบว่า หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในการทำหน้าที่เป็น binding site ในการดูดซับทองแดงและนิกเกิล คือ หมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล (COO) และไฮดรอกซิล (OH) ซึ่งจากที่กล่าวมาข้างต้น ในการทดลองดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังเป็นกระบวนการดูดซับทางชีวภาพ (Horsfall et. al., 2003; 2006; Kosashi et al., 2010)

ขณะเดียวกับที่ Aydin, Bulut and Yerlikaya (2008) ได้กล่าวว่า กระบวนการดูดซับโลหะหนักในสารละลายโดยใช้วัสดุชีวมวลหรือวัสดุทางการเกษตรถือเป็นการดูดซับทางชีวภาพ โดยกระบวนการดูดซับทางชีวภาพอาจเกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน การสร้างสารประกอบ (complexion) หรือกระบวนการเกาะกันทางโมเลกุลระหว่างสหพันธะลิแกนด์และอะตอมโลหะเดี่ยว (chelation) ประกอบด้วยการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และกระบวนการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) แต่กระบวนการหลักคือ กระบวนการดูดซับทางเคมี คือ มีการแลกเปลี่ยนไอออนที่หมู่ฟังก์ชันที่พบในเปลือกมันสำปะหลัง และอีกปัจจัยยังขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลายในการกำหนดสถานะที่เหมาะสมในกระบวนการดูดซับ ซึ่งในการศึกษานี้

พบว่าค่า pH ที่เหมาะสมในการดูดซับไอออนของนิกเกิล (ตารางที่ 4.1) และทองแดงคือ pH 4 (ตารางที่ 4.3) แต่จากผลการศึกษาในกระบวนการดูดซับของโครเมียมกลับพบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมที่มีประสิทธิภาพมาก คือที่ pH 2 (ตารางที่ 4.2) การศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.4, 4.5 และ 4.6 เห็นได้ว่าวัสดุธรรมชาติมีความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะหนักแต่ละประเภทได้แตกต่างกันไป โดยที่มีประสิทธิภาพดูดซับโลหะหนักมากที่สุดจะอยู่ที่ pH ของสารละลายที่ไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่ของวัสดุดูดซับแต่ละชนิดไม่แตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับในการศึกษาครั้งนี้ ที่พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับของโครเมียมสูงสุดอยู่ที่ pH 2 โดยประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับร้อยละ 99.40 และ pH ที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิลและทองแดงโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง คือที่ pH 4 ซึ่งมีประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักของทั้งสองประเภทได้มากกว่าร้อยละ 99 จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปได้ว่าเปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับนิกเกิล โครเมียมและทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวได้ดี โดยกระบวนการที่เกิดส่วนใหญ่ เป็นกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนักกับหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่มีอยู่บริเวณเปลือกมันสำปะหลัง

ในการศึกษาถัดไปเป็นการศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม ซึ่งอ้างอิงจากผลการทดลองนี้ การศึกษานี้ใช้ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ pH 2 และ pH 4 เท่านั้น เนื่องจากที่ pH 5 เปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับโครเมียมได้น้อยที่สุด โดยวัตถุประสงค์ในการศึกษาถัดไป คือหา pH ที่เหมาะสมที่สุดในการดูดซับกรณีที่มีโลหะหนักผสมกันรวม 3 ชนิด

4.2 ผลของ pH ที่มีต่อการดูดซับโลหะหนักชนิดผสมในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

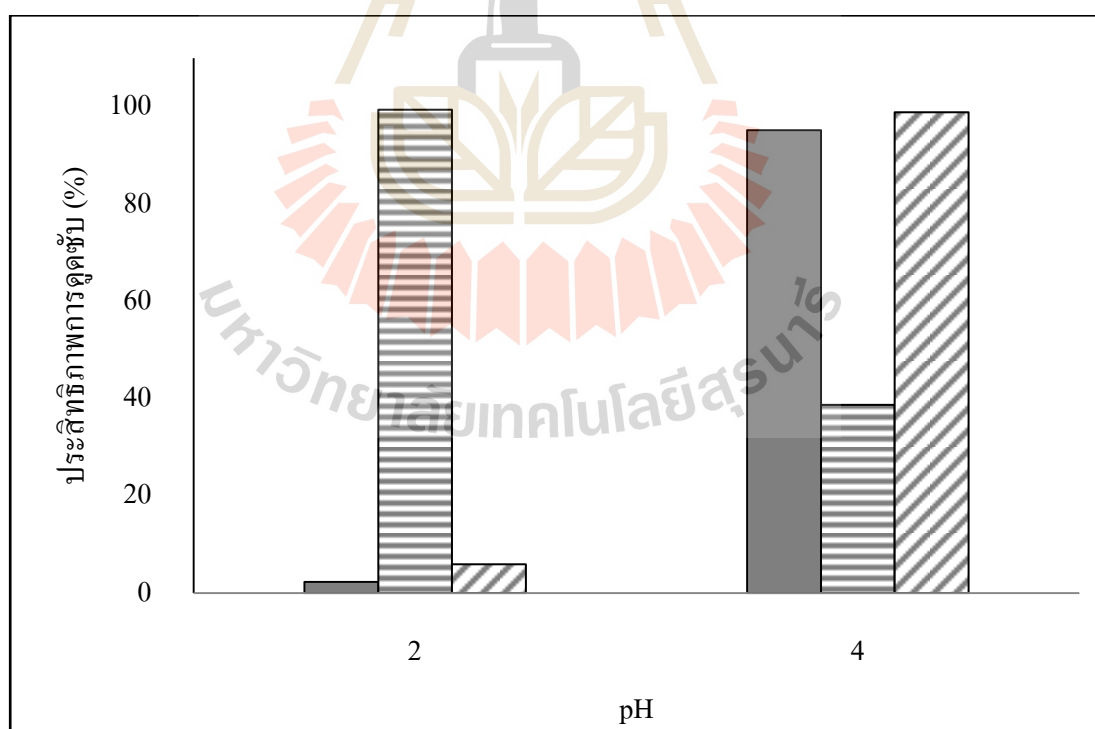
การศึกษานี้ใช้เปลือกมันสำปะหลัง 2.5 กรัมต่อน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล โครเมียม และทองแดง เท่ากับ 10.04, 10.11 และ 10.23 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.7) ผลการทดลองพบว่าเปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับโครเมียมได้มากที่สุดเท่ากับร้อยละ 99.41 ที่ pH 2 ในขณะที่ประสิทธิภาพสูงสุดของการดูดซับทองแดง และนิกเกิลอยู่ที่ pH 4 คิดเป็นร้อยละ 98.92 และ 95.22 ตามลำดับ ขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมที่ pH 4 ทำได้เพียงร้อยละ 39.37 และที่ pH 2 พบว่า เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิลและทองแดง คิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 2.69 และ 7.93 เท่านั้น (ตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.2) จากผลการทดลองเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลและทองแดงโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะ

หนักชนิดเดียว และน้ำเสียสังเคราะห์โลหะผสม พบว่ามีแนวโน้มไม่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้ พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมที่ pH 4 ลดลงมากกว่ากึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับ ประสิทธิภาพของการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว ซึ่งจากการทบทวนวรรณกรรม พบว่า มีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาวัสดุดูดซับที่ได้จากผลิตภัณฑ์หรือของเสียทางการเกษตรเพื่อนำมาใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ซึ่งวัสดุดูดซับแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้แตกต่างกัน โดยข้อสังเกตคือ pH ของสารละลายที่ใช้ในการดูดซับโลหะหนักหลายชนิดจะอยู่ในช่วง pH 4-6 (ตารางที่ 4.8) ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีของกระบวนการดูดซับแบบชีวภาพ (biosorption) ของตัวดูดซับทางธรรมชาติที่สามารถดูดซับโลหะหนักได้ดี ที่ pH 4-5 (Sud, Mahajan and Kaur, 2008) แต่หากต้องการดูดซับโครเมียมด้วยวัสดุดูดซับทางธรรมชาติ pH ที่เหมาะสมคือ pH 2 (Grag et. al., 2007 ; Bansel et. al., 2009) โดยสาเหตุที่เป็นเช่นนั้นอาจเกิดจากที่ pH 4 ไม่ใช่สภาวะที่เหมาะสมของผิวหน้า (binding site surface) ของเปลือกมันสำปะหลังในการดูดซับโครเมียมโดยมีตัวแปรที่สำคัญได้แก่ ค่า pH ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดสภาวะประจุโดยรวมของเปลือกมันสำปะหลัง สาเหตุที่สองอาจเกิดจากในน้ำเสียสังเคราะห์มีปริมาณไอออนของโลหะหนักเพิ่มขึ้น แต่พื้นที่การดูดซับของเปลือกมันสำปะหลังมีเท่าเดิม จึงเกิดการแข่งขันของไอออนของโลหะแต่ละชนิดในการจับกับผิวหน้าของเปลือกมันสำปะหลัง (binding site) และส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดลดลง (Saeed, Iqbal, Akhtar, 2005; Palma, Freer, Beeza, 2003)

การกำจัดโลหะหนักโดยวิธีการดูดซับโดยเลือกใช้ตัวดูดซับให้เหมาะสมกับโลหะหนักแต่ละชนิด สามารถกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ได้ดี ซึ่งเป็นวิธีที่คุ้มค่าและไม่สิ้นเปลืองพลังงาน แต่อย่างไรก็ตามในประเทศไทยยังมีงานวิจัยที่ศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจริงหรือน้ำเสียที่ได้จากอุตสาหกรรมเป็นจำนวนไม่มาก ซึ่งในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่ต้องการทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในน้ำเสียจริงจากกระบวนการผลิตจากโรงงานชุบโลหะ โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ซึ่งอาจเป็นประโยชน์ในการนำไปประยุกต์เพื่อจัดทำระบบบำบัดหรือใช้ในงานวิจัยอื่น ๆ ต่อไปซึ่งจะอธิบายโดยละเอียดในหัวข้อถัดไป

ตารางที่ 4.7 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนัก ชนิดผสมที่ pH 2 และ pH 4

ประเภทของโลหะ	pH		ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)
	ก่อน	หลัง	ก่อนดูดซับ	หลังดูดซับ	
นิกเกิล	2	3.0	10.04 ± 0.06	9.77 ± 0.04	2.69
	4	5.5	10.04 ± 0.06	0.48 ± 0.04	95.22
โครเมียม	2	3.0	10.11 ± 0.06	0.06 ± 0.03	99.41
	4	5.5	10.11 ± 0.06	6.13 ± 0.05	39.37
ทองแดง	2	5.0	10.23 ± 0.02	9.41 ± 0.03	7.93
	4	5.5	10.23 ± 0.02	0.11 ± 0.04	98.92



รูปที่ 4.2 ประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะผสม โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง (นิกเกิล) ■ (โครเมียม) ▨ (ทองแดง) ▩

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำเสีย
 ตั้งเคราะห์โลหะหนักชนิดผสม

ชนิดตัวดูดซับ	ความเข้มข้น เริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อ ลิตร)	pH	ประสิทธิภาพ การดูดซับ (%)	อ้างอิง
Wheat bran	Cr, Pb, Ni, Fe, Cd และ Cu (20, 30, 20, 10, 2 และ 10)	4-6	92.0, 97.6, 46.4, 99.1, 94.5 และ 81.1	Farajzadeh and Monji (2004)
Backgram husk	Ni, Cu และ Pb (10, 10 และ 10)	4	86.3, 93.8 และ 99.8	Saeed et al. (2004)
Raw rice barn	Cr และ Ni (5 และ 5)	5	24.8 และ 68.7	Oliveria et al. (2005)
Monterey pine bark (<i>Pinus radiate</i>)	Cu, Al, Cd และ Fe (35.2, 83.5, 0.15 และ 198)	4-6	12.8, 84.8, 11.7 และ 46.2	Palma et al. (2003)
Jute fiber (<i>Corchorus capsularis L.</i>)	Cu, Ni และ Zn (75.6, 82.3 และ 83.9)	5.5	34.9, 39.8 และ 35.2	Shukla and Pai (2005)
Cassava peel	Ni, Cr และ Cu (10, 10 และ 10)	4	95.2, 39.4 และ 98.9	การศึกษานี้

4.3 การศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนการทดลอง ได้แก่ ขั้นตอนแรกเป็นการศึกษาเวลาในการดูดซับ ขั้นตอนที่สองเป็นการศึกษา pH ของน้ำเสียที่เหมาะสมในการดูดซับ การทดลองขั้นสุดท้ายเป็นการศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่ใช้ในการดูดซับ โดยผลการทดลองที่ได้จะนำไปคำนวณให้อยู่ในรูปประสิทธิภาพการดูดซับ โดยจะกล่าวในรายละเอียดดังต่อไปนี้

การทดลองนี้ได้ใช้น้ำเสียจริงจากกระบวนการชุบโลหะในโรงงานอุตสาหกรรมแห่งหนึ่งในจังหวัดสระบุรี ซึ่งน้ำเสียดังกล่าวเป็นน้ำทิ้งที่ได้จากกระบวนการชุบนิกเกิลโครเมียมแบบไม่ใช้ไซยาไนด์ ในการศึกษานี้ได้เก็บตัวอย่างน้ำทิ้งจากบ่อพักจากกระบวนการผลิตที่ยังไม่ผ่านระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานแต่อย่างใด และทำการเก็บตัวอย่างน้ำทิ้งดังกล่าวเพียงครั้งเดียวเพื่อใช้ในการทดลองตลอดทั้ง 3 ขั้นตอน

คุณลักษณะของน้ำเสียเริ่มต้นก่อนการทดลอง พบว่า น้ำเสียมีสีเหลืองอมเขียว อุณหภูมิของน้ำเสียขณะที่เก็บตัวอย่างเท่ากับ 28.8 °C มีค่า pH 1.79 (ตารางที่ 4.9) แสดงถึงน้ำเสียจากการชุบโลหะมีความเป็นกรดสูง ผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียเริ่มต้นพบว่ามีปริมาณโครเมียม นิกเกิล และทองแดงสูงเกินมาตรฐานน้ำทิ้งอุตสาหกรรม (ภาคผนวก ข) และมีปริมาณโครเมียมปนเปื้อนสูงที่สุดคือ 17.67 มิลลิกรัมต่อลิตร รองลงมาคือ นิกเกิล 8.28 มิลลิกรัมต่อลิตร และทองแดง 6.82 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.9) ในการศึกษาครั้งนี้ใช้น้ำเสียจริงจึงต้องมีการเตรียมตัวอย่างน้ำเสียที่ได้จากโรงงานชุบโลหะเพื่อใช้ในการทดลอง โดยได้ทำการเติมสารโซเดียมเมตาไบซัลไฟท์ (sodium metabisulfite : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) เพื่อทำการรีดิวซ์ Cr^{6+} ให้อยู่ในรูป Cr^{3+} ทั้งหมด สาเหตุเนื่องมาจาก หากมีโครเมียมอยู่ในรูป Cr^{6+} ในสารละลาย จะทำให้ไม่สามารถตกตะกอนโครเมียมได้ (Fabbricino et al., 2013; Janin et al., 2009) ซึ่งจะทำให้ไม่สามารถทำการทดลองการนำโลหะหนักกลับคืน ในขั้นตอนหลังจากการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ สำหรับโครเมียมในการศึกษาทั้งหมดต่อจากนี้ รายงานผลของโครเมียมในรูปโครเมียมทั้งหมดเท่านั้น

อย่างไรก็ตามในการศึกษานี้ พบปัญหาการตกตะกอนของโครเมียมในน้ำเสียจริงในขณะที่ทำการปรับค่า pH 5 ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวจะเริ่มเกิดขึ้นที่ pH 4.5 เนื่องจากที่ pH 4.5 มีกระบวนการตกตะกอนเข้ามาเกี่ยวข้องในการกำจัดโครเมียม โดยสาเหตุอาจจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีอื่น ๆ ในน้ำเสียน้ำกับโครเมียม โดยที่สารเคมีดังกล่าวอาจปนเปื้อนมากับกระบวนการการผลิตหรือเป็นผลจากการใส่สารเคมีบางชนิดที่ทำให้โครเมียมตกตะกอน หรืออาจเกิดจากผลของการเติมสารเคมีเพื่อรีดิวซ์โครเมียม ให้อยู่ในรูป Cr^{3+} ดังนั้นจากปัญหาที่เกิดขึ้นอยู่นอกเหนือขอบเขตงานวิจัยการศึกษานี้จึงได้ทำการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับในช่วง pH ที่

ไม่ทำให้โครเมียมเกิดการตกตะกอน โดยในการศึกษาครั้งนี้เลือกใช้น้ำเสียที่ปรับค่า pH ของน้ำเสีย เริ่มต้นที่ pH 2 และ pH 4 เท่านั้น ซึ่งไม่พบการตกตะกอนของโลหะใด ๆ ในน้ำเสีย

ตารางที่ 4.9 คุณลักษณะน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ

รายละเอียด		ค่าที่วัดได้	หน่วย	มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม*
คุณลักษณะ	สี	เหลืองอมเขียว		ไม่กำหนด
	อุณหภูมิ	28.8	°C	ไม่กำหนด
	pH	1.79		5.5 -9
	ความนำไฟฟ้า	11.6	มิลลิซีเวิร์ต (mS)	ไม่กำหนด
ความเข้มข้นโลหะหนัก	นิกเกิล	8.28	มิลลิกรัมต่อลิตร	1
	โครเมียมทั้งหมด	17.67	มิลลิกรัมต่อลิตร	Cr ³⁺ 0.25
				Cr ⁶⁺ 0.75
ทองแดง	6.82	มิลลิกรัมต่อลิตร	2	

หมายเหตุ : เก็บตัวอย่างในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ. 2556

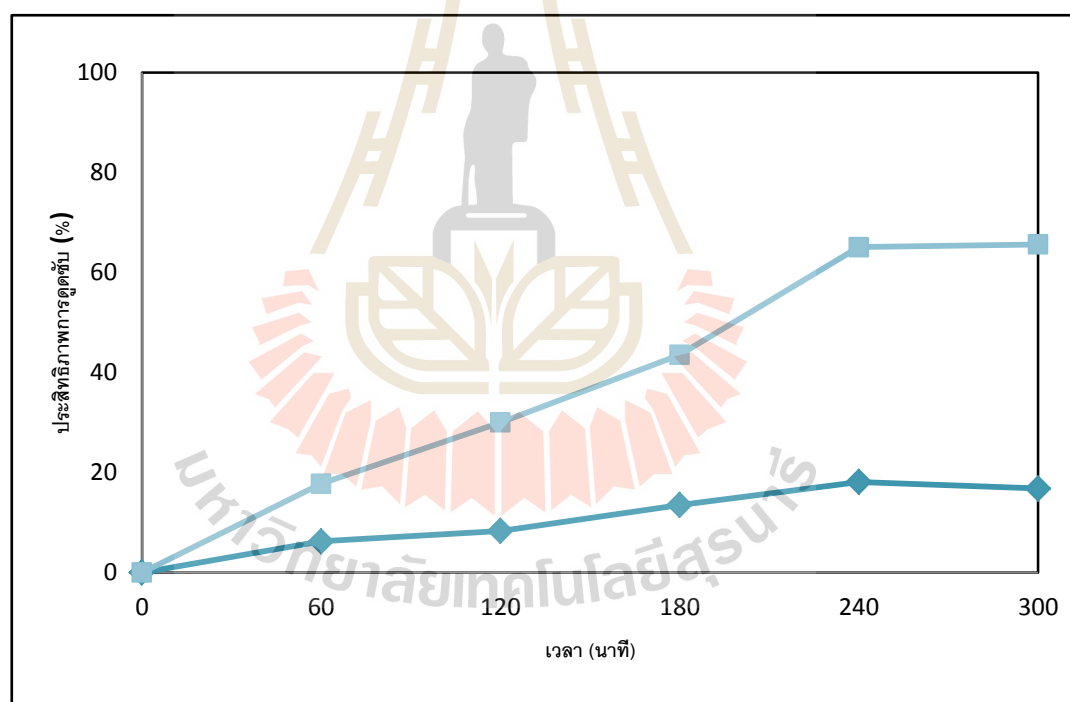
*ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ฉบับที่ 3 (พ.ศ. 2539) เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ลงวันที่ 3 มกราคม 2539 ตีพิมพ์ในราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 113 ตอนที่ 13ง ลงวันที่ 13 กุมภาพันธ์ 2539

4.3.1 ผลการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักของเปลือกมันสำปะหลัง

การศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ตั้งแต่เริ่มทดลองจนกระทั่งถึงระยะเวลาหนึ่งที่เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพการดูดซับคงที่ ซึ่งเงื่อนไขและองค์ประกอบของการศึกษาครั้งนี้ ใช้สภาวะการทดลอง เช่นเดียวกับการวิเคราะห์น้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดี่ยวและโลหะหนักชนิดผสม ได้แก่ ปริมาณตัวดูดซับ ปริมาตรสารละลาย และ ค่า pH เป็นต้น โดยมีผลการทดลองดังนี้

4.3.1.1 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิล

ในการดูดซับนิกเกิล พบว่าเปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิลได้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและเป็นไปอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 0-240 นาที และมีการดูดซับช้าลง สังเกตได้จากกราฟการดูดซับเริ่มจะคงที่หลังจากนาที่ที่ 240 จนกระทั่งถึง 300 นาที (รูปที่ 4.3) โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลสูงสุดเท่ากับร้อยละ 65.77 ที่ pH 4 ในขณะที่ pH 2 การดูดซับของนิกเกิลเป็นไปอย่างช้าๆ และประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลตลอดการทดลองมีค่าต่ำกว่ามาก ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิล 240 นาที เท่ากับร้อยละ 18.09 เท่านั้น (ตารางที่ 4.10) ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ ทศนางกุล ตูลยากรณ์ (2553) ที่ทำการทดลองศึกษาการเข้าสู่ภาวะสมดุลการดูดซับนิกเกิลและสังกะสี โดยใช้ฟอสโฟอิมป์ซัมเป็นตัวดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่า การดูดซับของนิกเกิลในช่วงแรกจะทำได้อย่างรวดเร็ว จากนั้นเริ่มคงที่ในช่วงเวลา 50-60 นาที ซึ่งในการทดลองดังกล่าวได้ศึกษาเวลาในการดูดซับจนถึงที่ 180 นาที โดยพบว่าหลังจาก 180 นาที จะมีอัตราการดูดซับคงที่คิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลสูงสุดเท่ากับร้อยละ 63.02



รูปที่ 4.3 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่เวลาต่าง ๆ

◆ pH 2, ■ pH 4

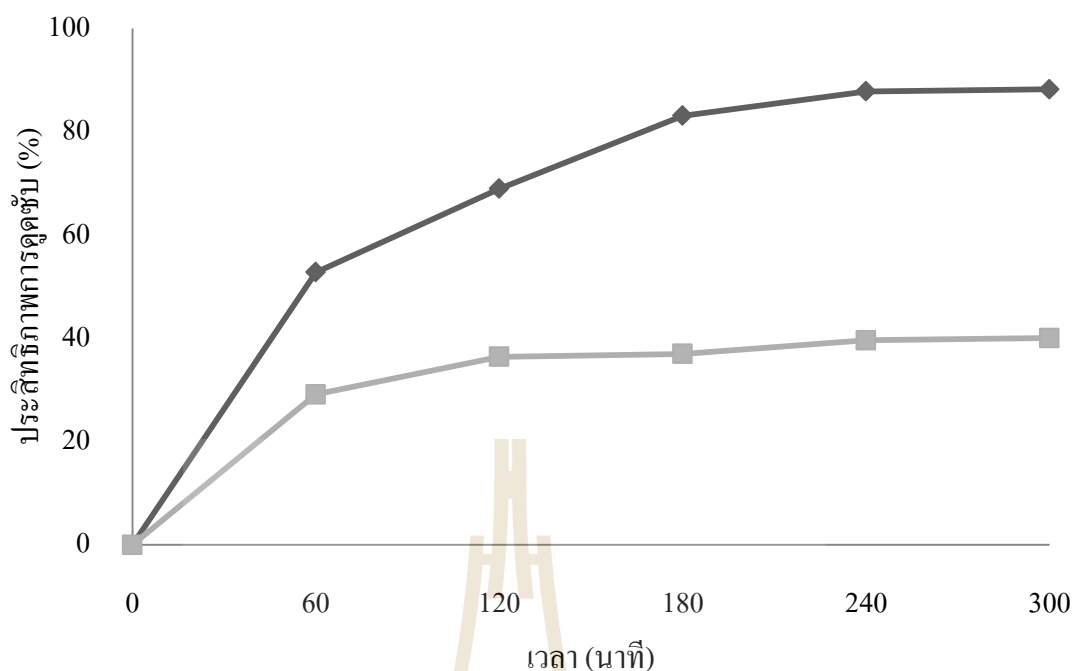
อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ใช้น้ำเสียจริงในการทดลอง ซึ่งพบว่าเวลาที่เหมาะสมการดูดซับนิกเกิลในการศึกษานี้อยู่ระหว่าง 240-300 นาที ในการศึกษาลัดไปเลือกใช้ระยะเวลาการดูดซับนิกเกิลเท่ากับ 300 นาที เนื่องจากประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักเริ่มจะคงที่

ตารางที่ 4.10 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิล (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)	
	pH 2	pH 4	pH 2	pH 4
0	8.27 ± 0.09	7.94 ± 0.04	0.00	0.00
60	7.76 ± 0.07	6.53 ± 0.03	6.16	17.89
120	7.58 ± 0.04	5.56 ± 0.02	8.29	30.30
180	7.15 ± 0.05	4.48 ± 0.06	13.57	43.88
240	6.77 ± 0.05	2.77 ± 0.05	18.09	65.23
300	6.88 ± 0.02	2.73 ± 0.05	16.68	65.77

4.3.1.2 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับโครเมียม

จากผลการทดลองพบว่า เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 0-60 นาทีที่ pH 2 และ pH 4 โดยประสิทธิภาพการดูดซับของโครเมียมที่ pH 2 ตลอดการทดลองจะมากกว่าที่ pH 4 จากนั้นที่ 240-300 นาที พบว่าการดูดซับโครเมียมเริ่มช้าลง และคงที่ในนาทีที่ 300 (รูปที่ 4.4) ในการศึกษาพบว่า เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมดีที่สุดเท่ากับร้อยละ 88.20 ที่ pH 2 (ตารางที่ 4.11) โดยผลการศึกษาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Grag et al. (2007) ที่ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียม (Cr^{6+}) ในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยใช้กากต้นสบู่ดำ หรือ *Jatropha oil cake* (*Jatropha curcas* Linn) พบว่าการดูดซับโครเมียมได้รวดเร็วที่ 20-60 นาทีและคงที่หลังจากเวลา 180-200 นาที โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดเท่ากับร้อยละ 97.24 หากพิจารณาแนวโน้มการดูดซับโครเมียมโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังในการศึกษานี้ พบว่าเป็นไปในแนวทางเดียวกันกับตัวดูดซับประเภทอื่นๆ ซึ่งในการดูดซับจะมีจุดอิ่มตัว ณ เวลาหนึ่งแต่จากผลการทดลองในน้ำเสียจริง พบว่าการดูดซับจะใช้ระยะเวลานานกว่าน้ำเสียสังเคราะห์ ดังนั้นในการศึกษานี้สามารถสรุปได้ว่า เวลา 300 นาทีเหมาะสมในการใช้เปลือกมันสำปะหลังในการดูดซับโครเมียมและนิกเกิล



รูปที่ 4.4 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่เวลาต่าง ๆ ♦ pH 2, ■ pH 4

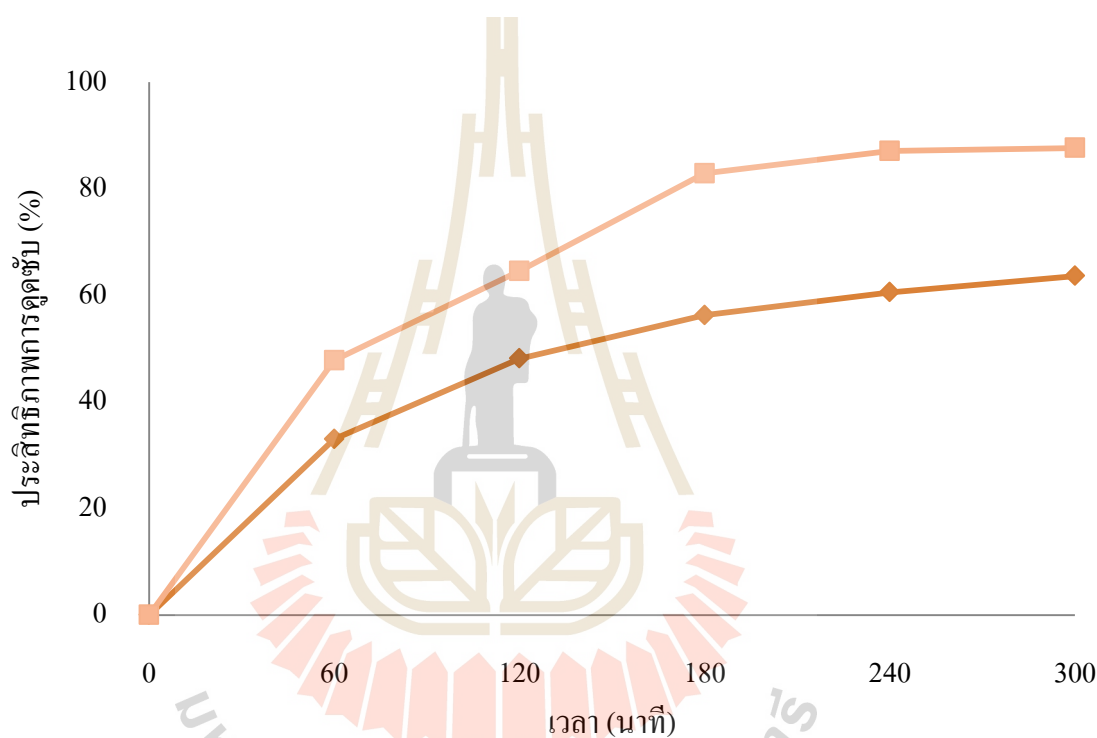
ตารางที่ 4.11 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)	
	pH 2	pH 4	pH 2	pH 4
0	17.69 ± 0.03	17.89 ± 0.01	0	0
60	8.36 ± 0.02	12.68 ± 0.02	52.77	29.14
120	5.49 ± 0.02	11.37 ± 0.04	68.95	36.43
180	2.99 ± 0.05	11.28 ± 0.03	83.10	36.98
240	2.16 ± 0.03	10.80 ± 0.04	87.81	39.62
300	2.09 ± 0.02	10.73 ± 0.02	88.20	40.05

4.3.1.3 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับทองแดง

เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับทองแดงได้ดีที่ pH 2 และ pH 4 โดยประสิทธิภาพในการดูดซับมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลา โดยเป็นไปอย่างรวดเร็วที่ 0-60 นาที จากนั้นการดูดซับทองแดงช้าลงตั้งแต่นาทีที่ 180 จนกระทั่ง มีลักษณะคงที่ในช่วงเวลา 240-300 นาที

ที่ pH 4 (รูปที่ 4.5) โดยประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงสูงสุด เท่ากับร้อยละ 87.65 (ตารางที่ 4.12) ในการศึกษาที่สอดคล้องกับแนวโน้มการเข้าสู่สมดุลการดูดซับของทองแดงโดยใช้ mustard oil cake (Ajmal et al., 2005) ซึ่งพบว่า สามารถดูดซับทองแดงได้อย่างรวดเร็ว โดยมีแนวโน้มการดูดซับที่คล้ายกัน คือ ดูดซับเร็วและมีจุดอิ่มตัว ณ เวลาหนึ่ง ในการศึกษาดังกล่าว พบว่า เวลาที่เหมาะสมในการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์เท่ากับ 100 นาที ที่ pH 4 อย่างไรก็ตามการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจริงด้วยเปลือกมันสำปะหลัง พบว่าการดูดซับใช้เวลานานกว่าในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับทองแดงในการศึกษานี้คือ 300 นาที



รูปที่ 4.5 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่เวลาต่างๆ

◆ pH 2, ■ pH 4

ตารางที่ 4.12 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (นาท)	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดง (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)	
	pH 2	pH 4	pH 2	pH 4
0	6.7 ± 0.04	6.85 ± 0.02	0	0
60	4.49 ± 0.04	3.58 ± 0.02	33.01	47.80
120	3.47 ± 0.04	2.43 ± 0.03	48.13	64.55
180	2.93 ± 0.03	1.17 ± 0.06	56.27	82.88
240	2.64 ± 0.02	0.88 ± 0.03	60.57	87.09
300	2.44 ± 0.03	0.85 ± 0.04	63.64	87.65

โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับโลหะหนัก โดยใช้วัสดุธรรมชาติ เช่น ของเสียจากการเกษตร และเปลือกไม้ ประกอบด้วยหลายกลไกที่เกี่ยวข้อง (Ngah and Hanafiah, 2008) ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพ และทางเคมี การเกิดสารเชิงซ้อน และการแลกเปลี่ยนไอออน chelation รวมทั้งการแพร่ผ่านรูพรุน (diffusion) ของผนังเซลล์และเยื่อหุ้มเซลล์ (Abia, Horsfall and Didi, 2003; Coman, Robotin and Ilea, 2013; Fu and Wang, 2001) จากผลการทดลอง เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ได้อย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้น เนื่องจากบริเวณพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถดูดซับได้ในปริมาณมาก จึงสามารถดูดซับได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรก หลังจากนั้นจะเริ่มดูดซับได้ช้าลง เนื่องจากบริเวณพื้นที่ผิวของตัวดูดซับได้จับกับโลหะหนัก จึงทำให้โลหะหนักที่เหลือเข้าจับ binding site ได้ยากขึ้น (Horsfall et al., 2006; Rajeshwarissivaraj et al., 2001) จากงานวิจัยของผู้วิจัยท่านอื่น พบว่าเวลาในการเข้าสู่สมดุลการดูดซับในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวจะอยู่ในช่วงเวลาเพียง 60-120 นาที (Haohan, 2007; Kosashi et al., 2010) อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ ได้ทำการทดลองกับน้ำเสียจากการชุบโลหะ อาจเป็นไปได้ที่มีการปนเปื้อนของโลหะชนิดอื่นๆ ที่นอกเหนือจากโลหะหนักกลุ่มทดลอง หรือแม้กระทั่งสารเคมีที่เจือปน จึงอาจจะส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการดูดซับ มีค่ามากกว่าน้ำเสียสังเคราะห์ โดยอาจเนื่องมาจากแรงดูดและผลักของไอออนที่มีประจุบวกชนิดอื่นปะปนในน้ำเสีย อาจส่งผลต่อเวลาการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับโลหะหนักซึ่งใช้เวลานานขึ้น (Machado et al., 2010) ดังนั้นในการศึกษานี้ เวลาที่ 300 นาที เหมาะสมในการการดูดซับ นิกเกิล โครเมียมและ ทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง

4.3.2 ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

จากผลการทดลองน้ำเสียสังเคราะห์ทราบถึงค่า pH ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการดูดซับของเปลือกมันสำปะหลัง แต่เนื่องจากการทดลองนี้เป็นน้ำเสียที่มาจากน้ำเสียจริงจากกระบวนการผลิตไม่ใช่ น้ำเสียที่สังเคราะห์ขึ้นมา จึงพบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักปนเปื้อนในน้ำเสียที่ pH 2 และ ที่ pH 4 แตกต่างกันเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากการปรับค่า pH เริ่มต้นของน้ำเสียดังกล่าวมีผลทำให้ค่าความเข้มข้นโลหะหนักเริ่มต้นที่ได้ไม่เท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่ pH 2 และ pH 4

ประเภทโลหะ	pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		เวลาในการดูดซับที่ดีที่สุด (นาที)	ประสิทธิภาพการดูดซับ (%)
		ก่อนดูดซับ	หลังดูดซับ		
นิกเกิล	pH 2	8.27	6.77 ± 0.05	240	18.09
	pH 4	7.94	2.73 ± 0.05	300	65.77
โครเมียม	pH 2	17.69	2.09 ± 0.02	300	88.20
	pH 4	17.89	10.73 ± 0.02	300	40.05
ทองแดง	pH 2	6.70	2.44 ± 0.03	300	63.64
	pH 4	6.85	0.85 ± 0.04	300	87.65

4.3.2.1 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่ pH 4 ได้ดีกว่า pH 2 คิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลเท่ากับ ร้อยละ 65.77 และ 18.09 ตามลำดับ (ตารางที่ 4.13) การศึกษาของ Kumriawan et al. (2011) ได้ทำการทดสอบผลของ pH ต่อประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิลโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่า pH ที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิลอยู่ในช่วง pH 4-5 โดยสาเหตุที่ pH 2 เปลือกมันสำปะหลังดูดซับนิกเกิลได้น้อยนั้นเนื่องจากมีปริมาณ H_3O^+ มาก ทำให้แข่งขันกับไอออนของโลหะหนักซึ่งมีประจุเป็นบวกเช่นเดียวกันในการจับกับหมู่ฟังก์ชันในเปลือกมันสำปะหลัง ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์

4.3.2.2 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่ pH 2 มากกว่าที่ pH 4 (ตารางที่ 4.13) ซึ่งตรงข้ามกับการดูดซับนิกเกิล โดยกลไกการดูดซับโครเมียมที่แตกต่างจากนิกเกิล อาจเนื่องมาจากที่พื้นผิวของเปลือกมันสำปะหลังจะมีหมู่ฟังก์ชัน NH_2 เมื่อต้องอยู่ในสารละลายสถานะที่เป็นกรดหรือที่ pH ต่ำ ที่มี H_3O^+ มาก จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นไอออน NH_4^+ ที่พื้นผิวของเปลือกมันสำปะหลัง (Horsfall et al., 2006) รวมทั้งโครเมียมที่ pH ต่ำ จะแตกตัวเป็นไอออนที่มีประจุรวมเป็นลบ (HCrO_4^- หรือ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ซึ่งไอออนลบเหล่านี้จะจับกับหมู่ฟังก์ชัน NH_4^+ ได้ดีมากจึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ pH 2 เหมาะสมกับการดูดซับโครเมียม (Gabalah and Kibertus, 1998; Bernardo, Rene and Catalina, 2009)

4.3.2.3 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับทองแดงที่ pH 4 ได้มากกว่าที่ pH 2 โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงสูงสุดเท่ากับ 87.65 ที่ 300 นาที (ตารางที่ 4.13) โดยกลไกการดูดซับทองแดงเป็นไปได้ในทิศทางเดียวกับการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Koshasih et al. (2010) ที่ศึกษาหาค่า pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับของทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง โดยพบว่า pH ที่เหมาะสมในการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์ จะอยู่ระหว่าง pH 4-5

จากผลการศึกษาปัจจัยของ pH ที่มีต่อการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยเปลือกมันสำปะหลัง พบว่า ประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดซับโครเมียม ทองแดง และ นิกเกิล ที่ pH 2 เท่ากับร้อยละ 88.20, 63.64 และ 18.09 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างจาก pH 4 โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงมากที่สุด รองลงมาคือ นิกเกิล และโครเมียม โดยมีประสิทธิภาพเท่ากับ ร้อยละ 87.65, 65.77 และ 40.05 ตามลำดับ

4.3.3 ผลการศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังต่อการดูดซับโลหะหนัก

ในการศึกษาการหาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่เพียงพอต่อการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะเพื่อให้ผ่านเกณฑ์มาตรฐานตามที่กฎหมายกำหนดการศึกษานี้ได้ทำการเพิ่มปริมาณของตัวดูดซับเป็นอัตราเท่าตัว เริ่มที่ 2.5 กรัม และเพิ่มขึ้น 2 เท่า ที่ปริมาณ 5 กรัมและปริมาณ 7.5 กรัม ตามลำดับ โดยใช้สภาวะการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองก่อนหน้านี้

ตารางที่ 4.14 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะหลังจากการดูดซับด้วยเปลือกมันสำปะหลังเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้ง

โลหะหนัก	pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโลหะหนักในน้ำเสีย (มิลลิกรัมต่อลิตร)				มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม	
		ก่อนการดูดซับ	หลังการดูดซับที่ปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง(กรัม)			ประเทศไทย*	U.S. EPA**
			2.5	5	7.5		
นิกเกิล	2	8.18	6.88±0.09	3.48±0.10	3.29±0.13	1	3.98
	4	7.98	2.73±0.01	1.74±0.03	0.55±0.02		
โครเมียมทั้งหมด	2	17.67	2.09±0.02	0.03±0.01	N.D.	0.75 Cr ³⁺	2.77
	4	17.88	10.73±0.01	7.24±0.05	2.13±0.07		
ทองแดง	2	6.82	2.44±0.12	1.76±0.08	0.26±0.03	2	3.38
	4	6.83	0.85±0.04	0.03±0.04	N.D.		

หมายเหตุ N.D. ความเข้มข้นโลหะหนักในน้ำเสียดำกว่าความสามารถที่เครื่องมือสามารถวัดได้ (น้อยกว่า 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

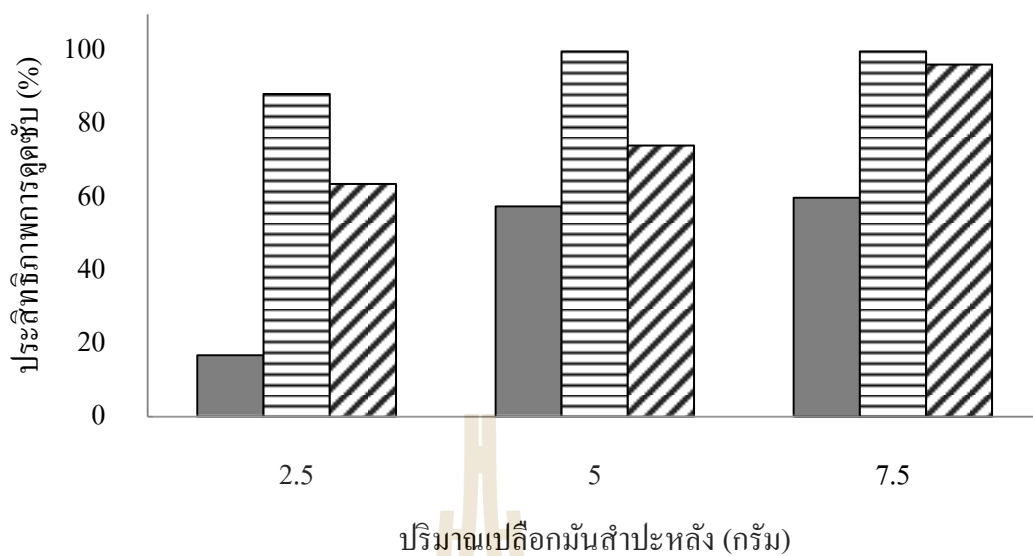
* มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม (ภาคผนวก ข.1)

** Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards. U.S. Environmental Protection Agency. (ภาคผนวก ข.2)

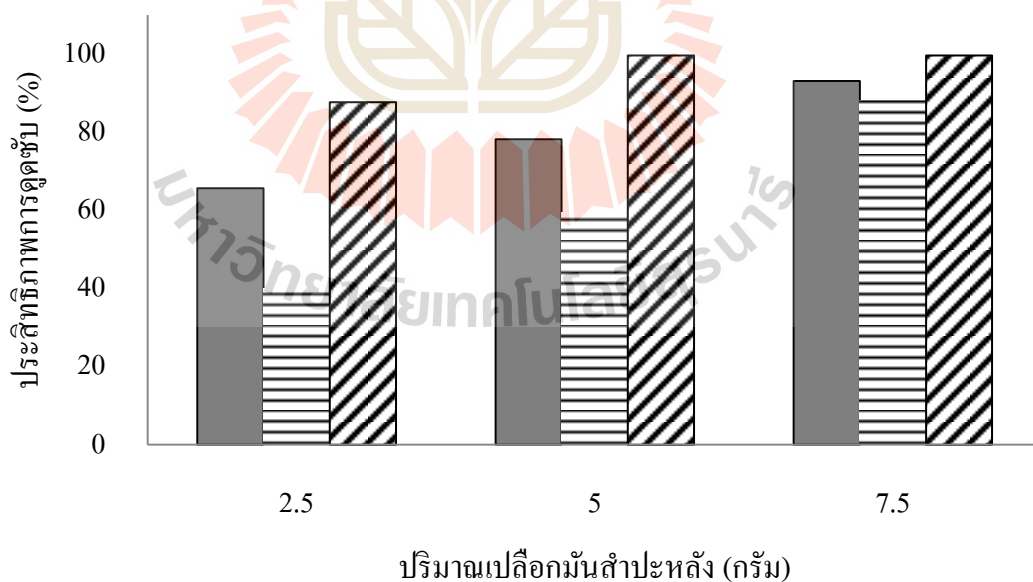
ผลการทดลองพบว่า เมื่อนำน้ำเสียที่ทำการปรับค่าให้เท่ากับ pH 2 และ pH 4 ที่มีความเข้มข้นโลหะหนักในน้ำเกินมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้ง มาทำการบำบัดโดยกระบวนการดูดซับด้วยเปลือกมันสำปะหลัง พบว่า ปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง 2.5 กรัม ไม่เพียงพอต่อการบำบัดน้ำเสียให้ผ่านมาตรฐานของกรมโรงงานอุตสาหกรรม และ U.S. EPA ทั้งที่ pH 2 และ pH 4 การศึกษานี้พบว่าในการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับเท่ากับ 7.5 กรัม เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักของเปลือกมันสำปะหลัง โดยพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของทองแดง นิกเกิล และโครเมียมที่ pH 4 เท่ากับร้อยละ 99.85, 93.10 และ 88.10 ตามลำดับ ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมสูงสุด ที่สภาวะ pH 2 เท่ากับ ร้อยละ 99.94 (รูปที่ 4.6-4.7 และภาคผนวก ค.11-13) เมื่อเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนักคงเหลือภายหลังการดูดซับโดยใช้เปลือกมัน

สำปะหลังกับมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ที่ปริมาณ ทดลอง 7.5 กรัม พบว่าที่ pH 2 ความเข้มข้นนิกเกิลคงเหลือในน้ำเสียนี้อาจไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน คุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม (ตารางที่ 4.14) ในขณะที่โครเมียม และทองแดงผ่านมาตรฐาน ในการศึกษาที่ pH 4 พบว่า การดูดซับโครเมียมโดยใช้ปริมาณตัวดูดซับ 7.5 กรัม ที่ pH 4 ไม่เพียงพอที่จะทำให้ผ่านมาตรฐานของประเทศไทยได้ อย่างไรก็ตามความเข้มข้น โครเมียมคงเหลือ ผ่านมาตรฐานของ U.S. EPA ส่วนนิกเกิลและทองแดงผ่านตามมาตรฐานใน ประเทศไทยและสากล

จะเห็นได้ว่าการศึกษาการดูดซับโลหะหนักมากกว่า 2 ชนิด (multi-heavy metal) นั้นจำเป็นต้องเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ เพื่อให้เพียงพอต่อการบำบัดน้ำเสียจริงให้ผ่านมาตรฐาน ดังเช่น การศึกษาการดูดซับ ทองแดง นิกเกิล และสังกะสี ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยใช้ผนัง เซลล์ที่ตายแล้วของยีสต์ *Saccharomyces cerevisiae* เป็นตัวดูดซับ (Machado et al., 2010) นอกเหนือจากที่กล่าวมา มีงานวิจัยอื่นๆ ที่ทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ โดยใช้วัสดุดูดซับ ทางการเกษตรชนิดต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.15 จากข้อมูลในตารางแสดงให้เห็นว่า วัสดุดูดซับ แต่ละประเภท จะมีคุณสมบัติในการดูดซับโลหะหนักแต่ละชนิดได้แตกต่างกัน โดยเปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับนิกเกิลได้ดี รองลงมาคือ โครเมียมและทองแดง จากผลการ ทดลองพบว่า การดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียที่มาจากอุตสาหกรรม จะประกอบด้วยไอออนมากกว่า 2 ชนิด หรือมีไอออนอื่นๆ ที่แย่งจับกับ binding site ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงเมื่อ เปรียบเทียบกับน้ำเสียสังเคราะห์ หรืออาจเนื่องมาจากในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมมีสารอินทรีย์ ซึ่ง ก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนในน้ำเสีย ซึ่งมีผลทำโลหะหนักจับกับ binding site ได้ยากขึ้น (Lara, Blazquez, Trujillo, Perez and Calero, 2014) อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้น ทั้งหมด ยืนยันได้ว่า เปลือกมันสำปะหลังสามารถนำมาใช้เป็นทางเลือกในการบำบัดโลหะหนักใน น้ำเสียจากการชุบโลหะได้ อีกทั้งเปลือกมันสำปะหลังยังเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ที่สามารถ หาได้ง่ายในท้องถิ่นและมีราคาถูก โดยวิธีการนำไปใช้ ไม่ซับซ้อน และมีประสิทธิภาพในการดูดซับ โลหะหนักได้ดี โดยไม่ต้องผ่านกรรมวิธีในการปรับปรุงทางเคมี ดังนั้นทางผู้วิจัยเลือกที่จะใช้ ปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่ 7.5 กรัม ที่ตัวอย่างทดลองการดูดซับที่ pH 4 เนื่องจากแนวโน้มของ ประสิทธิภาพ สามารถดูดซับโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดให้ผ่านมาตรฐานน้ำทิ้งตามกฎหมายไทย และ มาตรฐานสากลได้



รูปที่ 4.6 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง 2.5, 5 และ 7.5 กรัม ที่ pH 2 นิกเกิล (■) โครเมียม (▨) ทองแดง (▩)



รูปที่ 4.7 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะด้วยปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง 2.5, 5 และ 7.5 กรัม ที่ pH 4 นิกเกิล (■) โครเมียม (▨) ทองแดง (▩)

ตารางที่ 4.15 ประสิทธิภาพการดูดซับ โลหะหนักของตัวดูดซับประเภทต่าง ๆ ในน้ำเสีย
อุตสาหกรรม

วัสดุดูดซับ	ความเข้มข้น เริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	pH	ประสิทธิภาพ การดูดซับ (%)	อ้างอิง
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cu, Ni, Cr (2.6, 23.0, 24.0)	2-6	98.2, 52.3, 78.2	Machado et al. (2010)
Activated sludge biomass	Cu, Cd, Pb (0.06, 0.5, 0.21)	6	99.2, 98.9, 99.6	Kusvaran et al. (2012)
Olive stone (<i>Oleae uropaea</i>)	Cr, Cu, Ni (50, 5, 5)	2, 4-5	98.5, 99.0, 99.4	Lara et al. (2014)
Cassava peel	Cr, Ni, Cu (17.7, 8.3, 6.8)	4	88.1, 93.1, 99.9	การศึกษานี้

4.3.4 ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับของนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะ โดยการศึกษาได้เลือกใช้แบบจำลองไอโซเทอมของที่ใช้อธิบายการดูดซับ คือแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm) และแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิช (Freundlich Adsorption Isotherm) ซึ่งข้อมูลที่ใช้เป็นข้อมูลชุดเดียวกับที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.3.3 การศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังต่อการดูดซับโลหะหนัก โดยผลการวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงโดยใช้สมการของแลงเมียร์ และสมการของฟรุนดลิช แสดงดังรูปที่ 4.8-4.10 ตามลำดับ

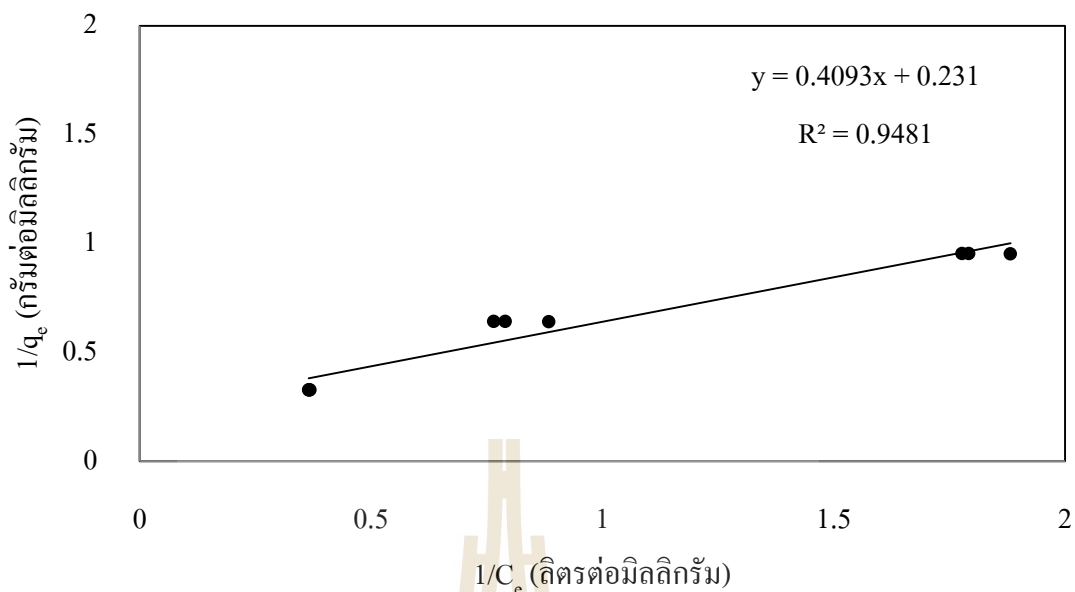
จากผลการศึกษาปริมาณเปลือกมันสำปะหลังที่มีต่อการดูดซับโลหะหนัก โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล และทองแดงที่ pH 4 เท่ากับ 7.98 และ 6.83 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ในขณะที่ความเข้มข้นเริ่มต้นโครเมียมที่ pH 2 เท่ากับ 17.67 มิลลิกรัมต่อลิตร (ตารางที่ 4.14) การศึกษานี้ใช้น้ำเสีย 100 มิลลิลิตร ใช้เวลาการดูดซับที่ 300 นาทีและใช้ปริมาณเปลือกมันสำปะหลังเท่ากับ 2.5, 5 และ 7.5 กรัม โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ และนำข้อมูลทั้งหมดมาสร้างกราฟไอโซเทอมผลการทดลองพบว่า การดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังสอดคล้อง (fit) กับทั้งสมการไอโซเทอมของทั้งฟรุนดลิชและแลงเมียร์ อย่างไรก็ตามพบว่า ไอโซเทอมฟรุนดลิชสอดคล้องกับการดูดซับนิกเกิล (R^2 เท่ากับ 0.97) ในขณะที่สมการไอโซเทอมของแลงเมียร์สอดคล้องกับการ

อธิบายการดูดซับโครเมียมและทองแดง (R^2 เท่ากับ 0.99 และ 0.97 ตามลำดับ) (ตารางที่ 4.16) เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์เชิงเส้นของสมการแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์โดยสร้างกราฟระหว่าง $1/q_e$ และ $1/C_e$ ในการดูดซับนิกเกิล โครเมียมและทองแดง (รูปที่ 4.8-4.10) จากกราฟสามารถคำนวณค่าปริมาณนิกเกิล โครเมียม และทองแดงที่มากที่สุดต่อหน่วยน้ำหนักของเปลือกมันสำปะหลัง (maximum adsorption capacity, Q_0) (Febrianto et al., 2009) พบว่าเปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับนิกเกิลได้มากที่สุด รองลงมาคือ ทองแดงที่ pH 4 โดยมีค่าเท่ากับ 4.33 และ 0.23 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่การดูดซับโครเมียมมากที่สุดเท่ากับ 0.59 มิลลิกรัมต่อกรัมที่ pH 2 นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าคงที่ของพลังงานการดูดซับ (the energy of adsorption, K_L) ตามสมการของแลงเมียร์พบว่าเปลือกมันสำปะหลังดูดซับโครเมียมด้วยแรงดึงดูด (affinity) ที่มากกว่านิกเกิลและทองแดง โดยมีค่าเท่ากับ 1.67, 0.56 และ 0.29 ลิตรต่อมิลลิกรัม ตามลำดับ

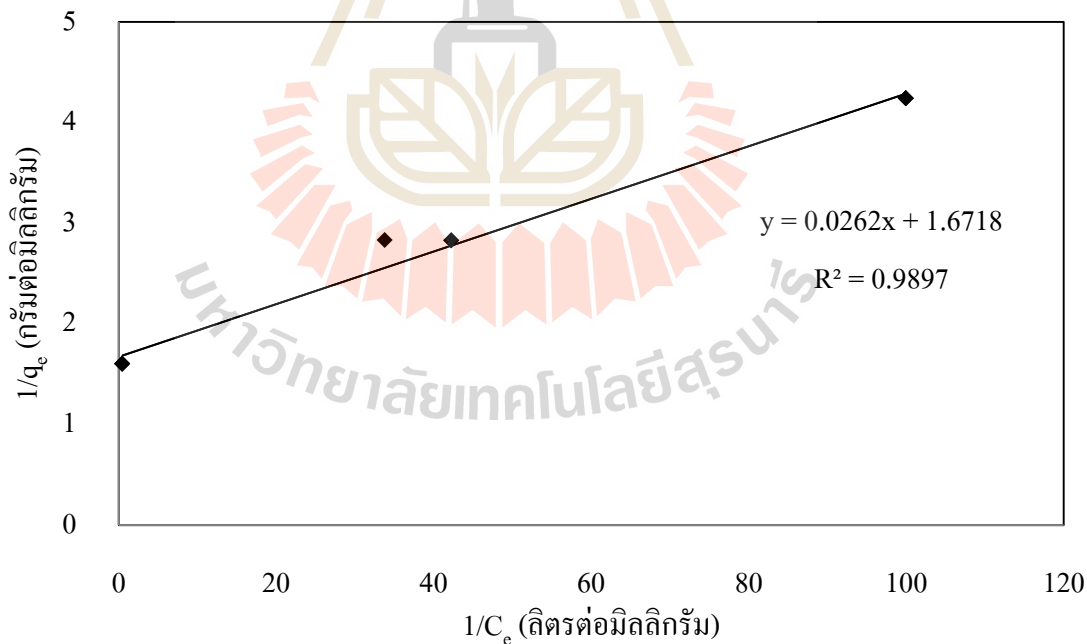
ตารางที่ 4.16 ค่าคงที่ไอโซเทอมของการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

โลหะหนัก	pH	ไอโซเทอมแลงเมียร์			ไอโซเทอมฟรุนดลิช		
		Q_0 (มิลลิกรัมต่อกรัม)	K_L (ลิตรต่อมิลลิกรัม)	R^2	K_F (ลิตรต่อกรัม)	$1/n$	R^2
นิกเกิล	4	4.33	0.56	0.95	1.49	0.67	0.97
โครเมียม	2	0.59	1.67	0.99	0.57	0.17	0.93
ทองแดง	4	0.23	0.29	0.97	0.25	0.2	0.93

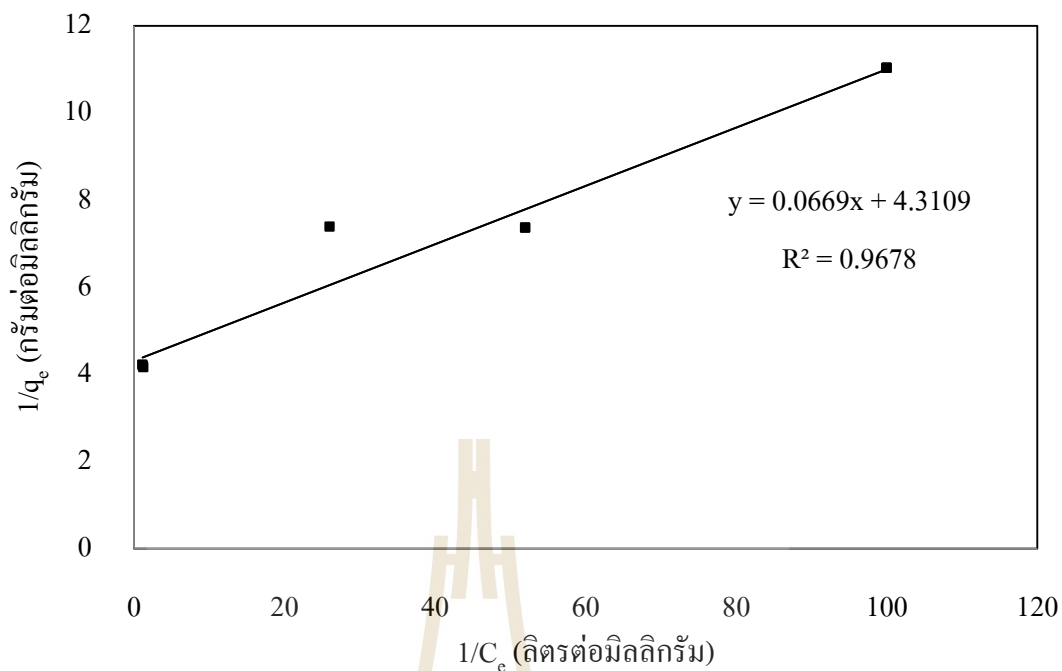
จากสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิช (รูปที่ 4.1-4.13) เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์เชิงเส้นและค่าคงที่ K_F แสดงถึงความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก (Kosasih et al., 2010) ผลการศึกษาพบว่าเปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิลได้มากกว่า โครเมียม และทองแดง โดยมีค่า K_F เท่ากับ 1.49, 0.57 และ 0.25 ลิตรต่อกรัม (ตารางที่ 4.16) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่า $1/n$ มีค่าน้อยกว่า 1 (n มากกว่า 1) ในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงหมายความว่าปริมาณพื้นผิวของเปลือกมันสำปะหลังมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับโลหะหนัก โดยที่พื้นผิวของเปลือกมันสำปะหลังไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) (นิพนธ์ และคณิตา ตังคณานุรักษ์, 2550; Rocha, Zaia, Alfaya, and Alfaya 2009)



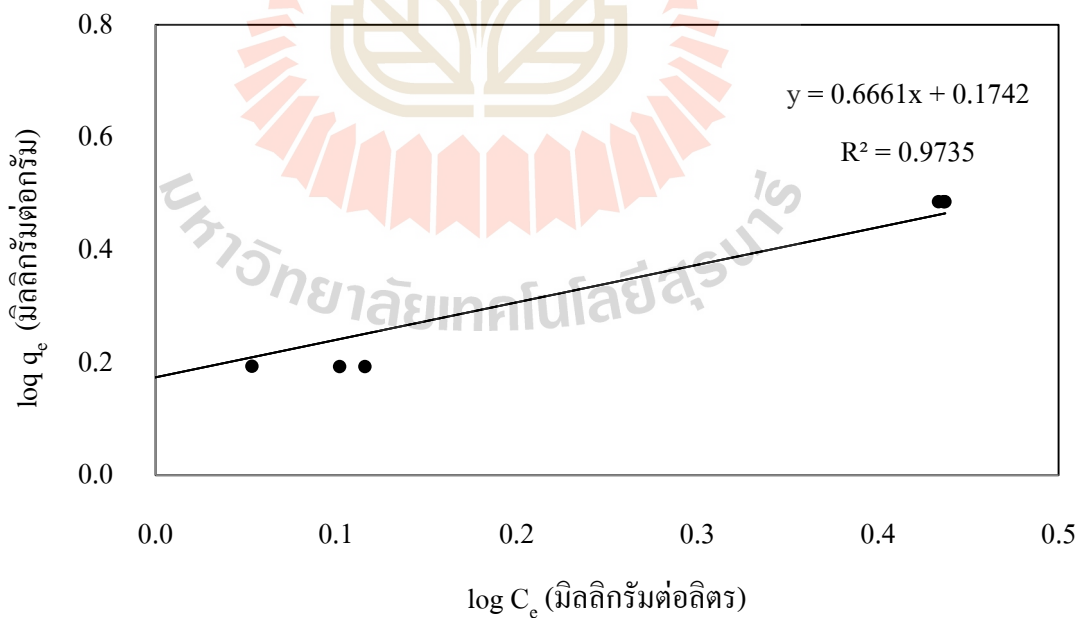
รูปที่ 4.8 ไอโซเทอมของการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่ pH 4



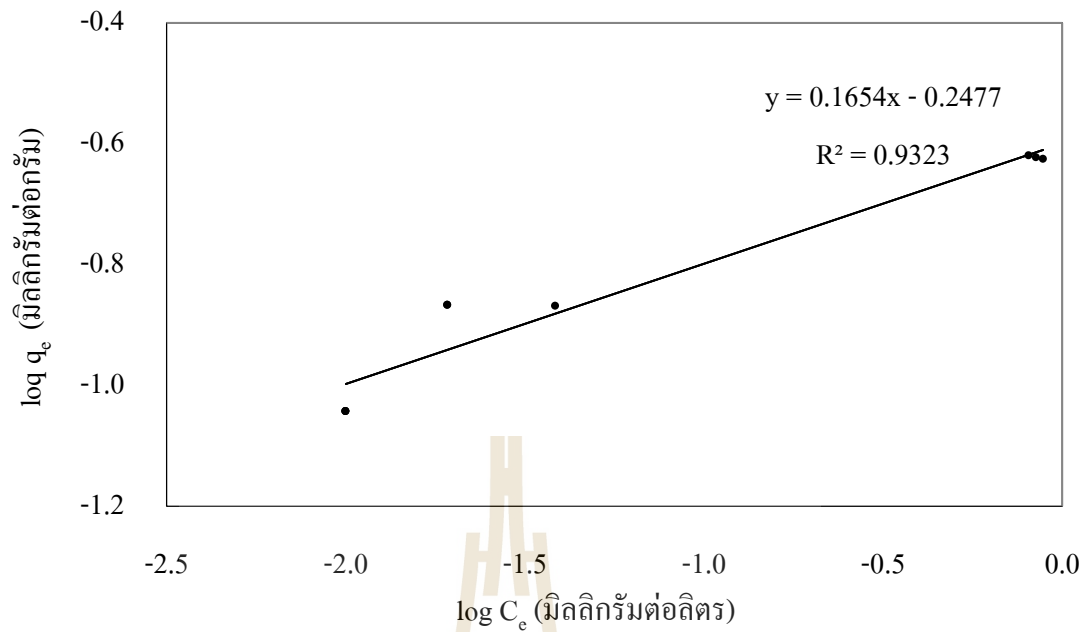
รูปที่ 4.9 ไอโซเทอมของการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่ pH 2



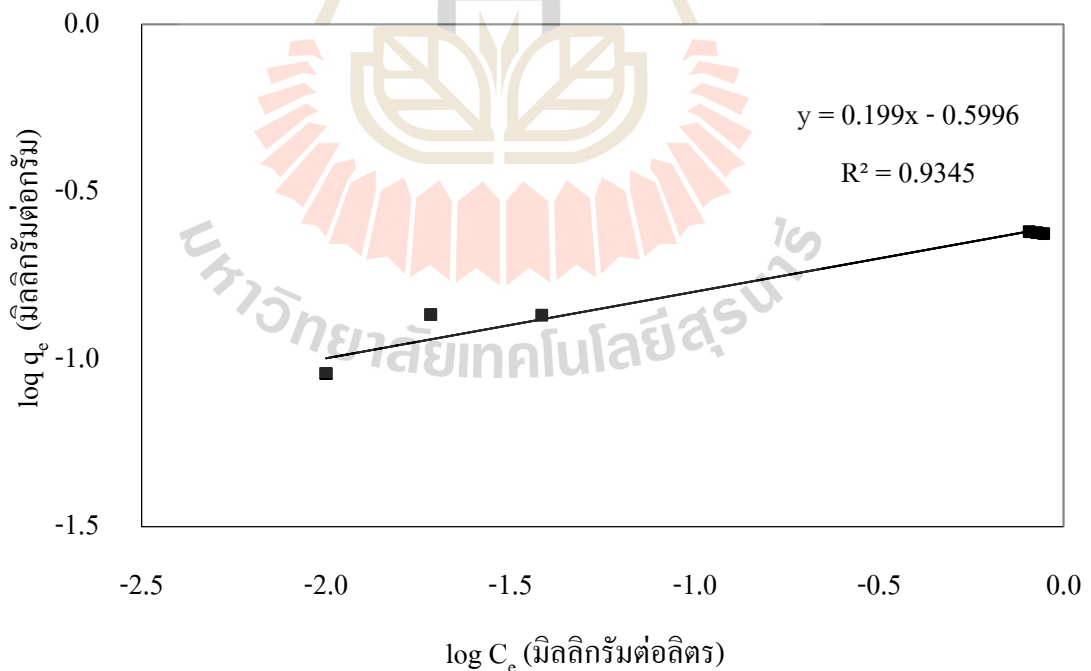
รูปที่ 4.10 ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลังตามแบบจำลองไอโซเทอมของแลงเมียร์ที่ pH 4



รูปที่ 4.11 ไอโซเทอมของการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลังตามแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ pH 4



รูปที่ 4.12 ไอโซเทอมของการดูดซับ โครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ pH 2



รูปที่ 4.13 ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะของเปลือกมันสำปะหลัง ตามแบบจำลองไอโซเทอมของฟรุนดลิชที่ pH 4

เมื่อพิจารณาสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิช ซึ่งมีสมมติฐานที่ว่า การดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับ เป็นการดูดซับแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งแต่ละพื้นผิวมีพลังงานการดูดซับที่แตกต่างกัน โดยการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้หลายชั้น (multi-layer) ในขณะที่สมการของแลงเมียร์มีสมมติฐานที่ว่า Localized mono-layer model ซึ่งมีสมมติฐานที่สำคัญดังนี้ (1) การดูดซับโมเลกุลใดๆ ตัวดูดซับจะมีพื้นที่ผิวในการดูดซับ (binding site) ที่แน่นอน (2) โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะเกิดการดูดซับเพียงโมเลกุลเดียว (3) พลังงานในการดูดซับเท่ากันทุกบริเวณที่เกิดการดูดซับ (4) ไม่เกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับและโมเลกุลใกล้เคียง (Febrianto et al., 2009 ; Horsfall et al., 2006) อย่างไรก็ตามสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิชมีข้อจำกัด คือไม่สามารถคำนวณค่าการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับได้ (Kurniawan et al., 2011) รายงานการวิจัยส่วนใหญ่จึงใช้ทั้งสองสมการประกอบกันในการอธิบายการดูดซับ โดยมีการศึกษาของ ศศิธร นามโครต (2551) ได้ทำการทดสอบไอโซเทอมการดูดซับทองแดงโดยใช้เปลือกถั่วเหลืองคัดแปร พบว่ามีความสอดคล้องในการอธิบายโดยใช้สมการไอโซเทอมของฟรุนดลิชและแลงเมียร์ประกอบกัน (R^2 เท่ากับ 0.98 และ 0.99 ตามลำดับ) โดยได้กล่าวไว้ว่า การดูดซับทองแดงโดยเปลือกถั่วเหลืองคัดแปรเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งเกิดขึ้นที่ผิวของตัวดูดซับโดยที่แต่ละพื้นที่ผิวมีระดับพลังงานที่ต่างกันและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เปลือกถั่วเหลืองมีค่าการดูดซับทองแดงสูงสุด เท่ากับ 56 มิลลิกรัมต่อกรัม ในขณะที่ Amarasinghe และ Williams (2007) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับทองแดงและตะกั่วด้วยกากใบชา (tea leaves waste) ในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่า ผลการทดลองสอดคล้องกับสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิชและแลงเมียร์เช่นเดียวกัน (R^2 เท่ากับ 0.98 และ 0.99 ตามลำดับ) โดยมีค่าการดูดซับตะกั่วและทองแดงสูงสุดเท่ากับ 65 และ 48 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเปลือกมันสำปะหลัง มีกลไกที่เกิดการดูดซับทั้งแบบหลายชั้น (multi-layer) ซึ่งบ่งบอกถึงเป็นการดูดซับทางกายภาพ ร่วมกับการดูดซับทางเคมีซึ่งเป็นแบบชั้นเดียว (mono-layer) โดยการดูดซับนิกเกิล โครเมียมและทองแดง ด้วยเปลือกมันสำปะหลัง มีความเป็นไปได้ที่มีกลไกการดูดซับทางกายภาพร่วมกับการดูดซับทางเคมี

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับโลหะหนักสูงสุดในน้ำเสียอุตสาหกรรมพบว่า ตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียจริงได้น้อยกว่าน้ำเสียสังเคราะห์ (ตารางที่ 4.17) อาจเนื่องมาจากในน้ำเสียจริงมีไอออนโลหะหนัก รวมทั้งสารอินทรีย์อื่นๆ ในน้ำเสีย ทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ส่งผลให้การดูดซับโลหะหนักในภาพรวม มีค่าน้อยกว่าน้ำเสียสังเคราะห์ซึ่งมีไอออนเพียงชนิดเดียวในสารละลาย (Kurniawan et al., 2011) อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองที่กล่าวมาทั้งหมด แสดงว่า เปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะได้ดี

ตารางที่ 4.17 ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักสูงสุดของตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ

ตัวดูดซับ	ความสามารถในการดูดซับสูงสุด			pH	อ้างอิง
	q _{Max} (มิลลิกรัมต่อกรัม)				
	นิกเกิล	โครเมียม	ทองแดง		
Jute fibers	3.37	-	4.23	4	Shukla and Pai (2005)
Saw dust (Oak tree)	-	1.74	3.6	4-6	Nasernejad et al. (2007)
Sugar cane bagasse*	0.29	-	4.08	1.26	Sousa et al. (2009)
Cassava peel waste*	4.33	0.59	0.23	2 และ 4	การศึกษานี้

หมายเหตุ: * ใช้น้ำเสียอุตสาหกรรมในการศึกษา

4.4 ผลการศึกษาการนำโลหะหนักออกจากเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย

4.4.1 การเตรียมเอาเปลือกมันสำปะหลัง

การศึกษานี้ใช้น้ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักแล้วมาเผาที่อุณหภูมิ 550°C เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ในเปลือกมันสำปะหลัง (Machado et al., 2010) โดยให้เหลือเพียงโลหะหนักและเอาเปลือกมันสำปะหลัง และจากผลการทดลองในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเผาเบื้องต้นพบว่าที่เวลา 5 ชั่วโมง เป็นเวลาที่เหมาะสมและเพียงพอโดยมวลของเปลือกมันสำปะหลังลดลงไปร้อยละ 97 ซึ่งการทดลองพบว่าหากเผาต่อไปจนถึงเวลา 8 ชั่วโมง มวลของเปลือกมันสำปะหลังยังมีปริมาณคงเหลือเท่ากับเมื่อเวลา 5 ชั่วโมง ดังนั้นการศึกษานี้จึงได้เลือกใช้เวลากการเผาที่ 5 ชั่วโมง เพื่อเป็นการประหยัดพลังงานโดยกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูงจะมีผลให้สารอินทรีย์ที่เป็นส่วนประกอบของเปลือกมันสำปะหลังถูกทำลาย โดยสารอินทรีย์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่เหมาะสมจะอยู่ระหว่าง 400 - 600°C โดยที่อุณหภูมิดังกล่าว สารอินทรีย์ได้แก่ โลหะต่าง ๆ จะไม่เกิดการแยกสลาย (กรรณิการ์ สิริสิงห์, 2549; Dean, 2003; Machado et al., 2010b) โดยได้แสดงกลไกไว้ในสมการที่ 4.2 และ 4.3





ถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ได้จะนำไปใช้ในการศึกษาชนิดของกรดที่เหมาะสมในการย่อยเปลือกมันสำปะหลัง โดยวิธีการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์ในการเผาเปลือกมันสำปะหลังภายหลังจากการดูดซับโลหะหนัก เพื่อป้องกันการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะหนักกับสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเปลือกมันสำปะหลัง ซึ่งอาจเป็นสารรบกวน (interference) การตกตะกอนของไอออนของโลหะหนักในสารละลายที่ได้ภายหลังจากการย่อย (acid solution) (Pual et al., 2006; Machado et al., 2015)

4.4.2 การศึกษาชนิดของกรดในการย่อยเปลือกมันสำปะหลัง

การศึกษานี้เลือกใช้กรด 4 ชนิด ในการทำการทดลอง คือ กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid : HCl) กรดไนตริก (nitric acid : HNO₃) กรดผสม HNO₃: HCl, 1:3 v/v (Aqua regia) และกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) โดยได้นำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักมาเข้ากระบวนการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) โดยใช้กรดชนิดต่าง ๆ เป็นตัวทำละลายเพื่อทำการเปลี่ยนโลหะหนักให้อยู่ในรูปไอออนในสารละลาย การศึกษานี้ได้เลือกการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟระบบปิด (closed vessel microwave acid digestion) ซึ่งข้อดีคือ สามารถย่อยโลหะหนักได้ด้วยความดันและความร้อนสูง ซึ่งทำให้กระบวนการย่อยเป็นไปอย่างรวดเร็ว ป้องกันการสูญเสียของแข็งระเหย (volatile solid) ในระหว่างกระบวนการย่อย อีกทั้งยังใช้ปริมาณกรดน้อย ซึ่งจะทำให้สารละลายมีความเข้มข้นสูงและยังเป็นการลดปริมาณของสารละลายที่จะนำไปใช้ในการตกตะกอนต่อไป (Garcia and Castro, 2003) จากผลการทดลองการย่อยเปลือกมันสำปะหลังโดยใช้กรดซัลฟิวริกพบว่า เมื่อสารละลายที่ได้จากกระบวนการย่อยเย็นตัวลงที่อุณหภูมิปกติ สารละลายจะเกิดเป็นผลึกซึ่งไม่สามารถนำไปทำการศึกษาต่อในขั้นตอนต่อไปได้ ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงขอรายงานผลการทดลองของกรดเพียง 3 ชนิด ได้แก่ กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และ Aqua regia เท่านั้น

4.4.2.1 การศึกษาชนิดของกรดในการนำนิกเกิลออกจากเปลือกมันสำปะหลัง

จากผลการทดลองพบว่า Aqua regia และกรดไนตริก สามารถนำนิกเกิลออกจากเปลือกมันสำปะหลังได้ดีกว่ากรดไฮโดรคลอริกเล็กน้อย (รูปที่ 4.14) โดยมีค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายเท่ากับ 25.98, 25.10 และ 24.48 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.18) เมื่อนำค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายกรดมาวิเคราะห์ทางสถิติ พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % และเมื่อทดสอบสถิติรายคู่ด้วย Duncan's multiple range test พบว่าความเข้มข้นของนิกเกิลในกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก และ

Aqua regia แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทั้งหมด โดย Aqua regia สามารถนำนิกเกิลออกมาจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังได้ดีที่สุด รองลงมาคือ กรดไนตริก และกรดไฮโดรคลอริก ตามลำดับ

4.4.2.2 การศึกษาชนิดของกรดในการนำโครเมียมออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง

จากผลการทดลองพบว่าค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียมในสารละลายกรดทั้งสามชนิดมีค่าใกล้เคียงกันอย่างมาก (รูปที่ 4.14) โดยมีค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียมในสารละลาย Aqua regia กรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก เท่ากับ 53.97, 53.82 และ 53.74 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เมื่อนำค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียมในสารละลายกรดแต่ละชนิดมาวิเคราะห์ทางสถิติ พบว่า ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % (ตารางที่ 4.19)

4.4.2.3 การศึกษาชนิดของกรดในการนำทองแดงออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง

การศึกษานี้พบว่าค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดงใน Aqua regia มีค่ามากที่สุด รองลงมาคือกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริก โดยมีค่าเท่ากับ 24.59, 23.14 และ 22.79 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (ตารางที่ 4.20 และรูปที่ 4.14) โดยเมื่อนำค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดงในสารละลายกรดมาวิเคราะห์ทางสถิติโดยใช้การทดสอบ Kruskal-Wallis test พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เช่นเดียวกับโครเมียม จากรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.18 - 4.20 พบว่าค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายถ้ำเปลือกมันสำปะหลังโดยใช้ Aqua regia ในการย่อยมีค่ามากที่สุด ในขณะที่โครเมียมและทองแดงในสารละลายกรดทั้ง 3 ชนิดมีความใกล้เคียงกันและไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติอย่างใดก็ตาม เมื่อพิจารณาความสามารถในการนำโลหะหนักออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลัง พบว่ากรดทั้ง 3 ชนิดมีความสามารถที่จะนำนิกเกิล โครเมียม และทองแดงออกจากถ้ำเปลือกมันสำปะหลังได้ดีใกล้เคียงกัน ดังนั้น การศึกษานี้จึงได้สรุปแนวทางในการเลือกใช้กรดแต่ละประเภทให้เหมาะสมกับโลหะหนักแต่ละชนิดดังนี้ (ตารางที่ 4.21)

ตารางที่ 4.18 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลัง

ชนิดกรด	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นนิกเกิล (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่านัยสำคัญ (Significant value) Kruskal-Wallis test
Aqua regia	25.98 ± 0.01^a	0.027
กรดไนตริก	25.10 ± 0.37^b	
กรดไฮโดรคลอริก	24.48 ± 0.34^c	

หมายเหตุ : a, b and c ตัวอักษรที่เหมือนกันถือว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ตารางที่ 4.19 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโครเมียมในสารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลัง

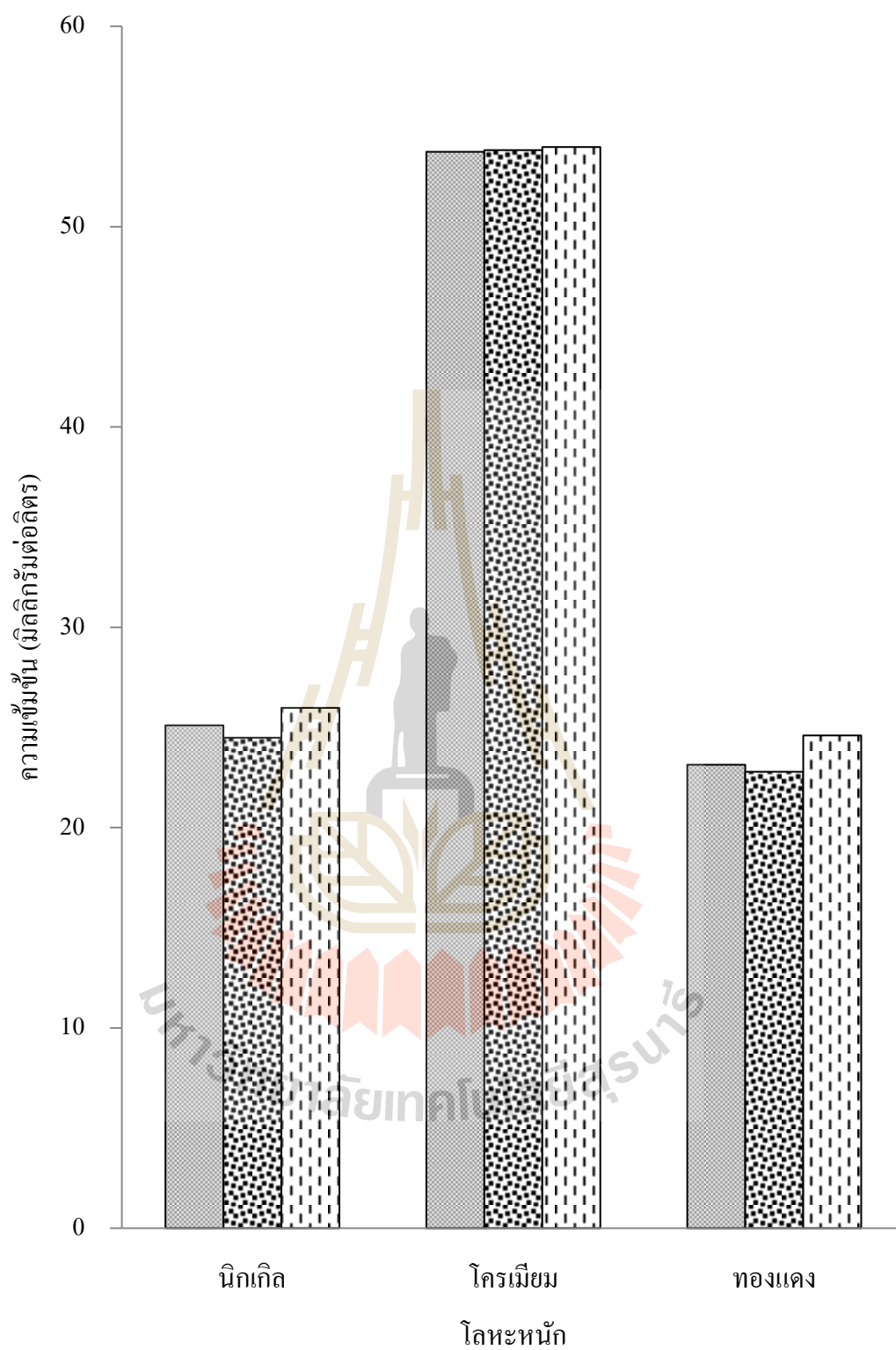
ชนิดกรด	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโครเมียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่านัยสำคัญ (Significant value) Kruskal-Wallis test
Aqua regia	53.97 ± 0.59^a	0.059
กรดไนตริก	53.74 ± 0.03^a	
กรดไฮโดรคลอริก	53.82 ± 0.58^a	

หมายเหตุ : a, b and c ตัวอักษรที่เหมือนกันถือว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ตารางที่ 4.20 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดงในสารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลัง

ชนิดกรด	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของทองแดง (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่านัยสำคัญ (Significant value) Kruskal-Wallis test
Aqua regia	24.59 ± 0.12^a	0.061
กรดไนตริก	23.14 ± 0.07^a	
กรดไฮโดรคลอริก	22.79 ± 0.44^a	

หมายเหตุ : a, b and c ตัวอักษรที่เหมือนกันถือว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบความเข้มข้นของ นิกเกิล โครเมียม และทองแดงในสารละลายเป็ลือกมัน
 สำปะหลังในกรดไนตริก ■ กรดไฮโดรคลอริก ■ และ Aqua regia □

ตารางที่ 4.21 เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของการใช้กรดแต่ละประเภทในการย่อยเถ้าเปลือกมัน
ลำปะหลัง

ชนิดกรด	ข้อดี	ข้อเสีย	อ้างอิง
Aqua regia	ไม่ตกผลึกที่อุณหภูมิปกติ เหมาะกับตัวอย่างที่มีซิลิกา	เกิด Cl ⁻ ในสารละลายซึ่ง รบกวนการตกตะกอนของ โครเมียมการเตรียมสารและ การจัดเก็บสาร มีความ ซับซ้อน	Hassan et al. (2007)
HCl	ไม่ตกผลึกที่อุณหภูมิปกติ ใช้ได้ดีกับ electrolysis	เกิด Cl ⁻ ในสารละลาย รบกวน การตกตะกอนของโครเมียม	
HNO ₃	ไม่ตกผลึกที่อุณหภูมิปกติ เหมาะสำหรับย่อย สารอินทรีย์จัดเตรียมง่าย	ไม่เหมาะกับนำโลหะหนัก กลับคืนโดยวิธี electrolysis เนื่องจากเกิด ก๊าซ NO ₂ ซึ่งเป็น ก๊าซพิษ	Machado et al. 2010
H ₂ SO ₄	ตกตะกอนได้รวดเร็ว ราคาถูก ใช้ในอุตสาหกรรม ทั่วไป	ไม่สามารถใช้การนำโลหะ หนักกลับคืนแบบคัดเลือกได้	Machado et al. 2010

ผลการศึกษาของ Hassan, Rasmussen, Dabek-Zlotorzynska, Celo and Chen (2007) ทำการทดสอบประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนจากเถ้าลอย (coal fly ash) โดยใช้การย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟระบบปิดและเลือกใช้กรดในการทดลองคือ กรดไนตริก และ Aqua regia ซึ่งพบว่า Aqua regia สามารถนำเอาโครเมียม ทองแดง และสังกะสี ออกมาจากเถ้าได้ดี ส่วนกรดไนตริกนั้น จะสามารถนำ निकิลออกมาจากเถ้าได้ดีที่สุด ในขณะที่ศึกษาของ Florain, Branes and Knapp (1998) ได้ทำการศึกษชนิดของกรด ได้แก่ กรดไนตริก และ Aqua regia ซึ่งผลการทดลองพบว่า ร้อยละ การนำโลหะหนักโครเมียมและทองแดงกลับคืนจากการย่อยตะกอนและกากตะกอน (sludge) พบว่า ไม่มีความแตกต่างทางสถิติ โดยมีร้อยละการนำโลหะหนักกลับคืนคิดเป็นร้อยละ 97 ของการใช้กรด ทั้งสองชนิดในการย่อยกากตะกอน อย่างไรก็ตาม แม้ว่ามีผลการศึกษาที่กล่าวถึงการใช้ Aqua regia จะมีร้อยละการนำโลหะหนักกลับคืนมากกว่าการใช้กรดไนตริกเพียงอย่างเดียว แต่ข้อเสียของการใช้ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในการย่อยโลหะหนักคือการเกิดคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) เหลือตกค้างใน สารละลายหลังการย่อย โดยคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ดังกล่าวอาจเป็นสารรบกวน (interference) ของ

โครเมียมในการเลือกใช้เครื่องมือในการตรวจวัดโลหะหนัก เช่น AAS, ICP-MS เป็นต้น ดังนั้น การเลือกใช้กรดแต่ละประเภทในการย่อยตัวอย่างที่มีโลหะหนักจึงควรพิจารณาให้เหมาะสมตาม ลักษณะการนำไปประยุกต์ใช้ (Hassan et al., 2007)

Machado et al. (2010) ได้อธิบายไว้ว่า กรดไฮโดรคลอริกมีความเหมาะสมในการย่อยตัวของยีสต์ *Saccharomyces cerevisiae* ที่ปนเปื้อนโลหะหนัก มากกว่ากรดประเภทอื่นๆ ผล การทดลองพบว่า กรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริกสามารถนำโลหะหนักออกมาได้ดีใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ตามในการทดลองดังกล่าว เลือกที่จะใช้กรดไฮโดรคลอริก เนื่องจากเหมาะสมที่จะนำ สารละลายยีสต์ไปทำการแยกโลหะหนักด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี ซึ่งสาเหตุที่ไม่ใช้กรดไนตริกนั้น เนื่องจากกรดไนตริกจะทำให้เกิดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และสารไนเตรทที่ขั้วแคโทด ซึ่งเป็นก๊าซที่มีพิษต่อมนุษย์ ในขณะที่ทำการแยกโลหะด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการศึกษาดังกล่าว นอกจากนี้ในการศึกษานี้ยังพบว่าสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรด ซัลฟิวริกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อุณหภูมิกติ เนื่องจากเกิดการทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบโลหะซัลไฟด์ (metal sulfide) (Espinoza, Escudero, and Tavera, 2012; Machado et al., 2010b) จึงไม่สามารถ ทำการศึกษาต่อในขั้นต่อไปได้ เช่นเดียวกับการทดลองของ Machado et al. (2010) ที่พบว่า การย่อย เถ้าของ *S. cerevisiae* ที่ปนเปื้อนโลหะหนักโดยใช้กรดซัลฟิวริกนั้นเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อสารละลายนั้น เย็นตัวลงในอุณหภูมิกติ ดังนั้นหากต้องการตกตะกอนโลหะหนักแบบคัดเลือก การใช้กรด ซัลฟิวริกในการย่อยเถ้าของเปลือกมันสำปะหลังที่ดูดซับโลหะหนัก จึงไม่ใช่กรดที่เหมาะสม ดังนั้น ในการศึกษานี้จึงไม่เลือกใช้สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดซัลฟิวริกในการทดลองขั้น ต่อไป หากพิจารณาถึงข้อดีในการเลือกใช้กรดไนตริกคือ สามารถทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและสาร ออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ในกระบวนการย่อย โดยกรดจะทำการละลายโลหะหนักให้อยู่ในรูป ออกไซด์ของโลหะหนัก และกรดไนตริกสามารถออกซิไดซ์ (oxidized) โลหะหนักให้อยู่ในรูปวาเลนซ์ศูนย์ (zero valence inorganic metal) หรือในรูปไอออน (ionic form) ดังสมการ 4.4



ดังนั้นในการศึกษานี้ จึงได้เลือกใช้สารละลายจากการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังด้วยกรดไนตริก เนื่องจากสารละลายที่ได้จากการย่อยด้วยกรดไฮโดรคลอริกและ Aqua regia มีส่วนประกอบของ คลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ซึ่งเป็นสารรบกวนในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือตรวจวัดโลหะหนักที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งอาจจะทำให้ผลการทดลองมีความคลาดเคลื่อนและผิดพลาดได้ ซึ่งการใช้สารละลาย เถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก มีความสามารถในการนำโลหะหนักออกจากเถ้าเปลือกมัน สำปะหลังได้ดีใกล้เคียงกับกรดชนิดอื่น รวมทั้งกรดไนตริกไม่มีสารรบกวน (interference) ที่จะ

รบกวนการตกตะกอนของโครเมียมอีกทั้งเป็นสารที่ใช้กันโดยทั่วไปในกระบวนการชุบโลหะและอุตสาหกรรมทั่วไปซึ่งหาได้ง่าย และวิธีการจัดเตรียมและจัดเก็บไม่ยุ่งยาก

4.5 การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนัก

ในการศึกษานี้ทำการทดลองหา pH ที่เหมาะสมต่อการตกตะกอน นิกเกิล โครเมียมและทองแดง มีวัตถุประสงค์เพื่อใช้เป็นแนวทางในการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายแล้วเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก ในหัวข้อนี้แบ่งออกเป็นการทดลอง 2 ส่วนประกอบด้วย การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์และการทดลองการตกตะกอนของสารละลายน้ำเสียสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

4.5.1 การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

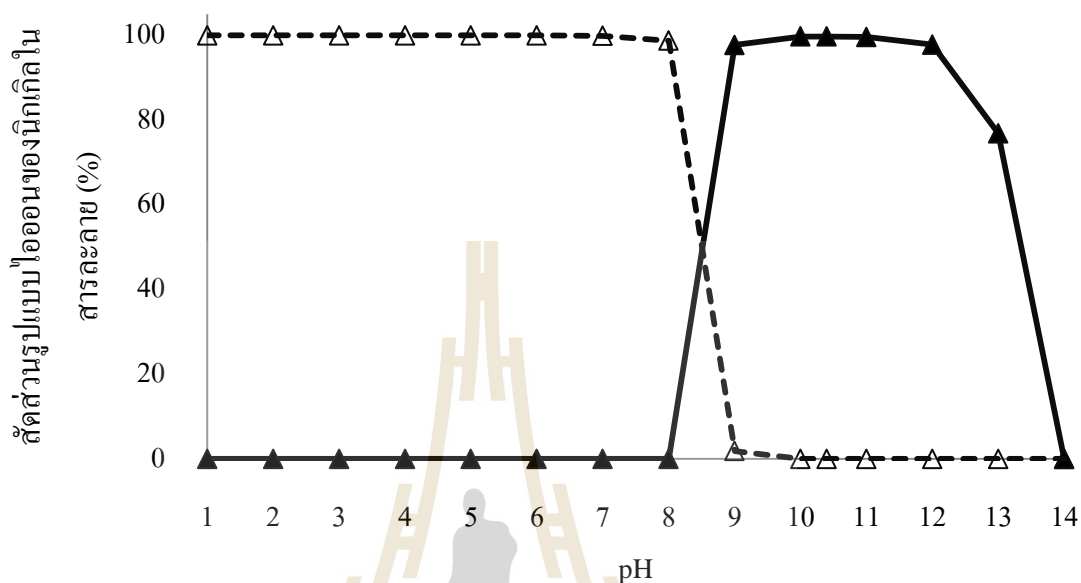
การศึกษานี้ทำการหาค่า pH ที่จะทำให้โลหะหนักแต่ละชนิด เกิดการตกตะกอนในปริมาณที่มากที่สุดโดยการทดลองจะใช้โปรแกรมจำลอง (Visual MINTEQ V.3.1) ในการคำนวณหาปริมาณของการตกตะกอนของโลหะหนักที่ pH 1 ถึง pH 14 เพื่อทำการทดลองกับสารละลายเปลือกมันสำปะหลังต่อไป

โปรแกรมจำลอง (Visual MINTEQ V.3.1) เป็นโปรแกรมที่สามารถคำนวณค่าสมดุลทางเคมีของสารทุกชนิดได้ โดยที่สารนั้นมีสถานะเป็นของเหลวหรืออยู่ในรูปของสารละลาย การคำนวณของโปรแกรมจำลองนี้จะต้องกำหนดองค์ประกอบตั้งต้นของการทำปฏิกิริยากับโปรแกรมก่อน อาทิเช่น ชนิดของโลหะหนักที่ต้องการศึกษาการตกตะกอน ค่า pH ของสารละลาย ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักในสารละลาย อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ เป็นต้น หลังจากนั้นโปรแกรมจะคำนวณค่าสมดุลจากองค์ประกอบที่ได้จากการตั้งสมมติฐาน และจะแสดงผลของการคำนวณเป็นความเข้มข้นของโลหะหนัก อาจอยู่ในสถานะที่เป็นของแข็ง (solid) หรือสถานะที่เป็นไอออน (ion) การศึกษานี้ให้ความสนใจผลคำนวณความเข้มข้นของโลหะหนักที่อยู่ในสถานะที่เป็นของแข็งเท่านั้น โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.5.1.1 การศึกษา pH ที่มีผลต่อการตกตะกอนของนิกเกิล โดยใช้โปรแกรมแบบจำลอง

แบบจำลองรูปแบบการตกตะกอนของนิกเกิล พบว่าที่ pH 1 ถึง pH 8 นิกเกิลยังอยู่ในรูปของไอออนจึงยังไม่ตกตะกอน โดยนิกเกิลเริ่มตกตะกอนที่ pH 9 และตกตะกอนได้มากที่สุดที่ pH 10 ผลการจำลองการตกตะกอนของสารละลายนิกเกิลที่ pH 10 คิดเป็นร้อยละการตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 99.72 หลังจากนั้นการตกตะกอนของนิกเกิลเริ่มลดลงที่ pH 13 และลดลงอย่างมากที่ pH 14 (รูปที่ 4.15) เนื่องมาจากนิกเกิลจะละลายกลับไปอยู่ในรูปไอออนเช่นเดิม

(Mubarok and Lieberto, 2013) จากผลการทดสอบ โปรแกรมดังกล่าว จึงเลือกทำการตกตะกอน นิกเกิลที่ pH 10 ซึ่งจะทำให้การศึกษาการนำโลหะกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายที่ได้จากการย่อย เถ้าเปลือกมันสำปะหลังต่อไป

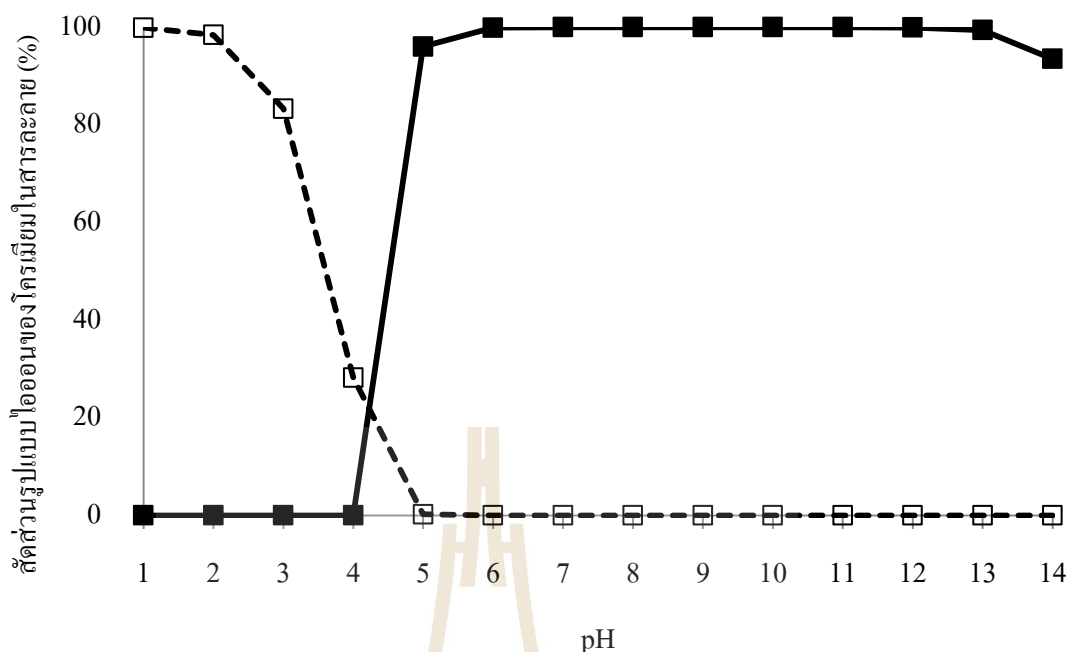


รูปที่ 4.15 แบบจำลองรูปแบบของนิกเกิลในสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ

▲ ตะกอนนิกเกิล △ ไอออนของนิกเกิล

4.5.1.2 การศึกษา pH ที่มีผลต่อการตกตะกอนโครเมียมโดยใช้โปรแกรม แบบจำลอง

แบบจำลองรูปแบบการตกตะกอนของโครเมียมในรูปของไตรวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{3+}) พบว่า โครเมียมจะเริ่มตกตะกอนที่ pH 5 โดยโครเมียมเริ่มที่จะเปลี่ยนรูปจากไอออนเป็นโครเมียมไฮดรอกไซด์ ($Cr(OH)_3$) และตกตะกอนได้ดีที่ pH 6-12 (รูปที่ 4.16) โดยร้อยละของการตกตะกอนสูงสุดจากการคำนวณสมมูลเคมีที่ pH 7-11 เท่ากับร้อยละ 99.9 หลังจากนั้นประสิทธิภาพการตกตะกอนของโครเมียมเริ่มลดลงที่ pH 13 และ pH 14 ซึ่งโครเมียมบางส่วนจะละลายกลับไปอยู่ในรูปไอออนในสารละลาย จากผลการทดลองพบว่าโครเมียมมีช่วงการตกตะกอนที่กว้าง จึงสามารถเลือกตกตะกอนได้ที่ pH ต่าง ๆ โดยพิจารณาถึงความเหมาะสม อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้เลือกการตกตะกอนโครเมียมแบบคัดเลือกที่ pH 7 โดยทำการศึกษาการนำโลหะกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายที่ได้จากการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังต่อไป



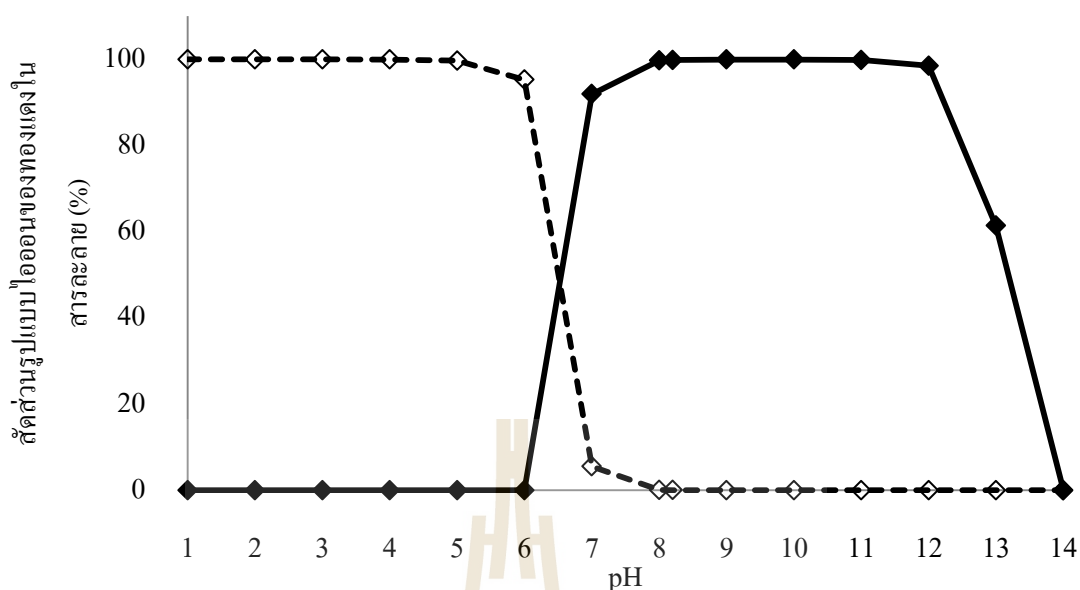
รูปที่ 4.16 แบบจำลองรูปแบบของโครเมียมในสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ

■ ตะกอนโครเมียม □ ไอออนของโครเมียม

4.5.1.3 การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อการตกตะกอนของทองแดงโดยใช้โปรแกรม

แบบจำลอง

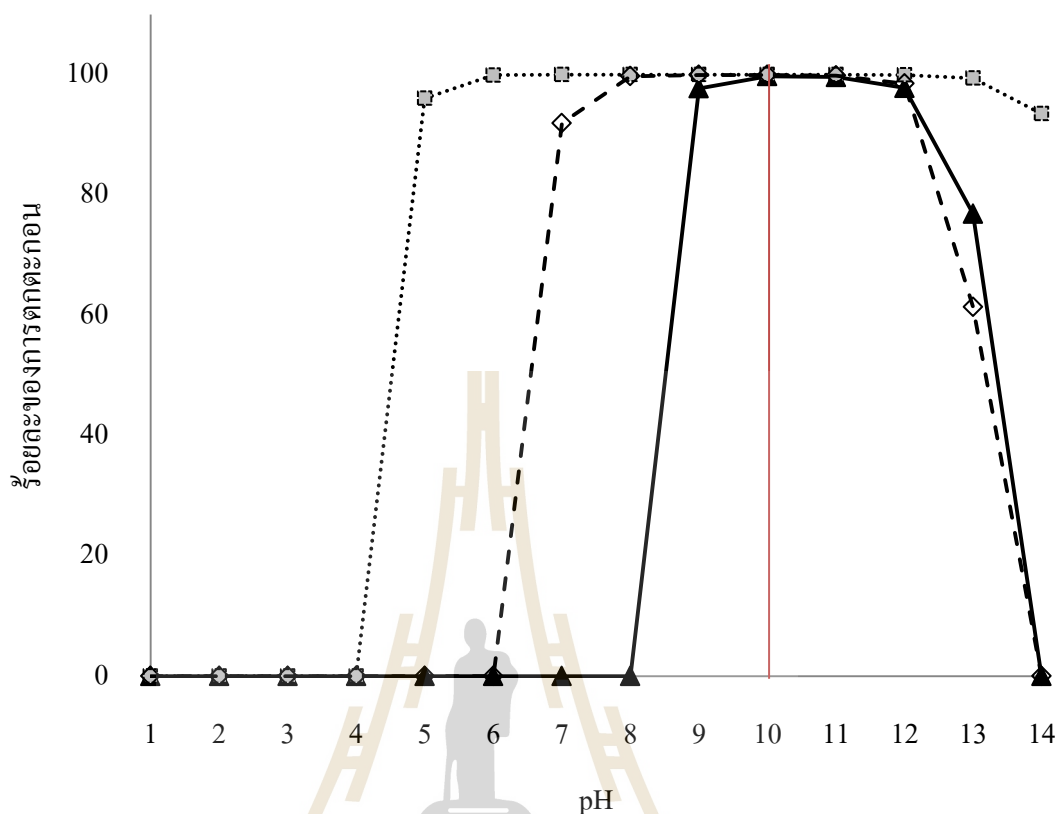
แบบจำลองรูปแบบการตกตะกอนของทองแดง พบว่า ทองแดง จะเริ่มตกตะกอนที่ pH 7 โดยทองแดงจะเปลี่ยนรูปเป็นทองแดงไฮดรอกไซด์ ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) และตกตะกอนได้ดีที่ pH 8 - 12 (รูปที่ 4.17) มีร้อยละของการตกตะกอนสูงสุดเท่ากับ 99.94 ที่ pH 10 หลังจากนั้น การตกตะกอนของทองแดงเริ่มลดลงที่ pH 13 จากนั้นที่ pH 14 ทองแดงจะละลายกลับไปอยู่ในรูปไอออนในสารละลายเช่นเดิม จากผลการทดลองถึงแม้ว่าทองแดงตกตะกอนได้สูงสุดที่ pH 10 แต่นักเกิดตกตะกอนได้ดีที่สุดเช่นเดียวกัน ในการศึกษาจึงเลือกวิธีการตกตะกอนร่วมของโครเมียมและทองแดงออกมาก่อนที่ pH 7 สำหรับการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายที่ได้จากการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง



รูปที่ 4.17 แบบจำลองรูปแบบของทองแดงในสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ

◆ ตะกอนทองแดง ◇ ไอออนของทองแดง

จากผลการทดลองที่กล่าวมาทั้งหมดนั้น กลไกในการแยกโลหะหนักแต่ละชนิดออกจากสารละลาย โดยการศึกษาการเปลี่ยนรูปสารที่อยู่ในรูปไอออนในสารละลายให้เป็นรูปของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนคุณสมบัติของตัวทำละลายของสาร กิตติ เอกอำพัน (2528) สุภชัย ไข่มุกวงษ์ (2553) และ Espinoza et al. (2012) ได้อธิบายถึงการตกตะกอนของโลหะหนักไว้ดังนี้ การตกตะกอนทางเคมีที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวกับคุณสมบัติการละลายน้ำของโลหะ หรือค่าคงที่การละลายน้ำ (solubility product constant : K_{sp}) โดยที่โลหะหนักแต่ละชนิดมีความสามารถในการเปลี่ยนสถานะที่ pH แตกต่างกันไป ซึ่งโลหะบางประเภทสามารถให้และรับโปรตอนได้ (amphoteric metal) เช่น ทองแดง สังกะสี โครเมียม และนิกเกิล ซึ่งโลหะดังกล่าวจะมีความสามารถในการละลายน้ำได้น้อยลงเรื่อยๆ จนกลายเป็นของแข็งเมื่อ pH เพิ่มขึ้นจนถึง pH ค่าหนึ่งและเมื่อเลยจาก pH นี้แล้วโลหะแอมโฟเทอริก (amphoteric metal) จะกลับมาละลายน้ำได้มากขึ้นอีกครั้ง จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้น แสดงให้เห็นว่าโลหะหนักแต่ละชนิดมีช่วง pH ที่เหมาะสมซึ่งจะสามารถทำให้โลหะหนักตกตะกอนได้แตกต่างกัน



รูปที่ 4.18 การตกตะกอนของสารละลาย นิกเกิล ◇ โครเมียม ▲ และทองแดง ■ ที่ pH ต่าง ๆ

หมายเหตุ : pH 5.5 (โครเมียม), pH 7 (ตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดง), pH 8 (ทองแดง) และ pH 10 (นิกเกิล)

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตกตะกอนจากการจำลองของสารละลายนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ที่ pH ต่าง ๆ เพื่อหา pH ที่เหมาะสม กรณีโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดอยู่ในสารละลายเดียวกัน (รูปที่ 4.18) จากข้อมูลดังกล่าว ในการศึกษาต่อไปเลือกแยกโลหะหนักออกจากสารละลายถ้าเปลือกมันสำปะหลังโดยทำการปรับ pH ของสารละลายเท่ากับ pH 7 ซึ่งโครเมียมกับทองแดงจะเริ่มตกตะกอนและแยกออกมาจากสารละลายดังกล่าวได้ ในกระบวนการนี้นิกเกิลจะยังอยู่ในรูปของไอออนเนื่องจากที่ pH 7 นิกเกิลยังไม่มีตกตะกอน การศึกษาถัดไปเป็นการศึกษา pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์ เพื่อดูแนวโน้มว่าเป็นไปในทิศทางเดียวกับแบบจำลองด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์หรือไม่

4.5.2 การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์

ในการศึกษานี้ได้กำหนดค่าความเข้มข้นของโลหะหนักแต่ละชนิดให้ใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ ซึ่งในการทดลองนี้เลือกใช้ pH บางค่าเท่านั้น โดยข้อมูลดังกล่าวมาจากการศึกษาการตกตะกอนโลหะหนักด้วยแบบจำลอง และการทบทวนวรรณกรรม โดยเป็นค่า pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนโลหะหนักที่แตกต่างกัน มีรายละเอียดผลการทดลองดังต่อไปนี้

4.5.2.1 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายนิกเกิลสังเคราะห์

การศึกษากการตกตะกอนของสารละลายนิกเกิลสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ การศึกษานี้ได้นำสารละลายโลหะนิกเกิลสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร มาทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบผลการตกตะกอนที่ pH 4, 5, 7, 10, 12 และ 14 ผลการทดลองพบว่าที่ pH 4, 5 และ 7 นิกเกิลมีการตกตะกอนน้อยมาก โดยมีค่าร้อยละของการตกตะกอนเท่ากับ 0.08, 0.28 และ 0.40 ตามลำดับ นิกเกิลมีการตกตะกอนได้ดีที่สุดที่ pH 10 คิดเป็นร้อยละการตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 99.84 (ตารางที่ 4.22) หลังจากนั้น ที่ pH 14 พบว่าการตกตะกอนลดลงอย่างมาก และสังเกตได้ว่าตะกอนของนิกเกิลมีการละลายกลับไปในสารละลายอีกครั้ง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลโปรแกรมแบบจำลองกับผลการทดลองการตกตะกอนของสารละลายนิกเกิลสังเคราะห์พบว่ามีความสอดคล้องกัน จากผลการทดลองดังกล่าว การศึกษานี้จึงเลือกทำการตกตะกอนนิกเกิลที่ pH 10 เพื่อใช้ในการตกตะกอนนิกเกิลในสารละลายน้ำเสียที่ผ่านการดูดซับต่อไป

4.5.2.2 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายโครเมียมสังเคราะห์

การศึกษานี้ได้นำสารละลายโครเมียมสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 55 มิลลิกรัมต่อลิตร มาทำการทดลองการตกตะกอนที่ pH ต่าง ๆ ผลการทดลองพบว่าโครเมียมมีการตกตะกอนเพิ่มขึ้นอย่างมากที่ pH 5 โดยมีค่าเท่ากับร้อยละ 95.45 และมีการตกตะกอนสูงสุดในช่วง pH 7-12 โดยมีการตกตะกอนมากกว่าร้อยละ 99.98 (ตารางที่ 4.23) ซึ่งหลังจากนั้นพบว่าโครเมียมตกตะกอนได้ลดลงจากเดิมเล็กน้อย จากการสังเกตพบว่าตะกอนเริ่มมีการละลายกลับเข้าไปในสารละลายที่ pH 14 จากผลการทดลองดังกล่าว การศึกษาถัดไปจึงเลือกทำการตกตะกอนโครเมียมแบบคัดเลือกที่ pH 7 เมื่อเปรียบเทียบผลโปรแกรมแบบจำลองกับผลการทดลองการตกตะกอนโครเมียมพบว่ามีความสอดคล้องกัน ซึ่งโครเมียมตกตะกอนได้ดี ที่ pH 5-12 ในการศึกษาถัดไปจึงเลือกตกตะกอนโครเมียมตั้งแต่ช่วง pH 5 -12 โดยพิจารณาถึงความเหมาะสมในการตกตะกอน อย่างไรก็ตามในการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายที่ได้จากการย่อยน้ำเสียที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียแล้วเลือกที่จะทำการตกตะกอนโครเมียมที่ pH 7

4.5.2.3 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายทองแดงสังเคราะห์

การศึกษานี้ใช้สารละลายทองแดงสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 25 มิลลิกรัมต่อลิตร มาทำการตกตะกอนที่ pH ต่าง ๆ ผลการทดลองพบว่า ทองแดงเริ่มตกตะกอนได้ดีที่ pH 7 โดยมีร้อยละการตกตะกอนเท่ากับร้อยละ 91.04 และมีการตกตะกอนสูงสุดเท่ากับร้อยละ 99.98 ที่ pH 10 (ตารางที่ 4.24) ซึ่งหลังจากนั้นเมื่อทำการทดลองตกตะกอนที่ pH 12 พบว่าทองแดงมีการตกตะกอนลดลงในขณะที่ pH 14 การตกตะกอนเหลือเพียงร้อยละ 7.04 เท่านั้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลโปรแกรมแบบจำลองกับผลการทดลองการตกตะกอนของสารละลายทองแดงพบว่าสอดคล้องกัน โดยทองแดงตกตะกอนได้สูงสุดที่ pH 10 แต่เนื่องจากที่ pH ดังกล่าวนิเกิลตกตะกอนได้ดีที่สุดเช่นเดียวกัน จึงต้องเลือกตกตะกอนทองแดงร่วมกับโครเมียมออกมาก่อนที่ pH 7 จากนั้นจึงทำการแยกตะกอนทองแดงออกมาอีกครั้งหนึ่ง

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นในการตกตะกอนนิเกิล โครเมียม และทองแดงในสารละลายสังเคราะห์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลโปรแกรมแบบจำลองด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์พบว่ามีความสอดคล้องและเป็นไปในแนวทางเดียวกัน แต่เนื่องจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลังมีนิเกิล โครเมียม และทองแดงผสมกันอยู่ในสารละลายเดียวกัน จึงต้องเลือกลำดับการตกตะกอนของโลหะหนักแต่ละชนิด โดยพิจารณาจากมูลค่าของโลหะหนักที่ต้องการนำกลับคืนพบว่านิเกิลมีมูลค่าการซื้อขายที่สูงสุด รองลงมาคือโครเมียมและทองแดงโดยมีมูลค่าการซื้อขายสากล เท่ากับ 975, 318.50 และ 312 บาทต่อกิโลกรัม (ตารางที่ 4.31) (London metal exchange, 2015)

ตารางที่ 4.22 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายนิเกิลสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นนิเกิลในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการตกตะกอน
	ก่อนตกตะกอน	หลังตกตะกอน	
4	25 ± 0.03	24.98 ± 0.02	0.08
5	25 ± 0.03	24.93 ± 0.02	0.28
7	25 ± 0.03	24.9 ± 0.03	0.40
10	25 ± 0.03	0.04 ± 0.01	99.84
12	25 ± 0.03	1.44 ± 0.01	94.24
14	25 ± 0.03	24.78 ± 0.03	0.88

ตารางที่ 4.23 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายโครเมียมสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโครเมียมในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการตกตะกอน
	ก่อนตกตะกอน	หลังตกตะกอน	
4	55 ± 0.06	54.66 ± 0.62	0.62
5	55 ± 0.06	2.50 ± 0.05	95.45
7	55 ± 0.06	N.D.	>99.98
10	55 ± 0.06	N.D.	>99.98
12	55 ± 0.06	0.04 ± 0.05	99.93
14	55 ± 0.06	10.13 ± 0.06	81.58

หมายเหตุ N.D. ; เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

ตารางที่ 4.24 การศึกษาการตกตะกอนของสารละลายทองแดงสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นทองแดงในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการตกตะกอน
	ก่อนตกตะกอน	หลังตกตะกอน	
4	25 ± 0.03	24.90 ± 0.03	0.40
5	25 ± 0.03	24.95 ± 0.04	0.20
7	25 ± 0.03	2.24 ± 0.08	91.04
10	25 ± 0.03	N.D.	> 99.98
12	25 ± 0.03	0.84 ± 0.07	96.64
14	25 ± 0.03	23.24 ± 0.12	7.04

หมายเหตุ N.D. ; เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

4.6 การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายที่ได้จากการย่อย เถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

การศึกษาประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนได้แก่ นิกเกิล โครเมียม และทองแดงจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก โดยทำการตกตะกอนร่วมของโครเมียมและทองแดงออกมาก่อนที่ pH 7 ซึ่งจะทำให้มีสารตั้งต้นในการทดลอง 2 กลุ่มคือ (1) ตะกอนร่วมของโครเมียมและทองแดง และ (2) สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังการแยกตะกอน โครเมียมและทองแดง โดยทำการตกตะกอนนิกเกิลที่ pH 10 ถัดมาจึงตกตะกอนเพื่อแยกโครเมียมและทองแดงออกจากกันอีกครั้งหนึ่งโดยการปรับค่า pH ของสารละลายให้เท่ากับ pH 5.5 จากนั้นจึงตกตะกอน โลหะทองแดงเป็นลำดับสุดท้ายที่ pH 8 มีผลการทดลองดังนี้

ตารางที่ 4.25 ประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

โลหะหนัก	pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้น โลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)				ประสิทธิภาพการนำ โลหะกลับคืน (%)
		ก่อน ตกตะกอน	จากการละลายตะกอนโลหะหนัก			
			(1)	(2)	รวม	
นิกเกิล	10	25.10	0.37	24.24	24.57	98.05
โครเมียม	5.5	53.74	53.17	0.39	53.56	97.85
ทองแดง	8	23.14	21.84	0.28	22.12	95.61

หมายเหตุ : (1) ตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดง

(2) สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังการแยกตะกอน โครเมียมและทองแดง

ตารางที่ 4.26 ความเข้มข้น โลหะหนักที่ปนในการตกตะกอนแบบคัดเลือก

โลหะหนัก	pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโลหะหนักที่ปนในการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
		โครเมียม	ทองแดง	นิกเกิล
โครเมียม	5.5		N.D.	N.D.
ทองแดง	8	N.D.		0.37
นิกเกิล	10	0.39	0.28	

หมายเหตุ N.D. ; เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (<0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

4.6.1 การศึกษาการตกตะกอนของโครเมียม ในสารละลายแฉ่ำเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่าน การดูดซับโลหะหนัก

การทดลองนี้้นำโครเมียมกลับคืนจากสารละลายตะกอนโครเมียมและทองแดงที่ได้จากการตกตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดงที่ pH 7 (รูปที่ 4.19) โดยมีค่าเฉลี่ยความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียมในสารละลายแฉ่ำเปลือกมันสำปะหลัง เท่ากับ 53.74 มิลลิกรัมต่อลิตร (ตารางที่ 4.25) ในการศึกษานี้ได้พบปัญหาการแยกตะกอนของโครเมียมและทองแดงในสารละลายตะกอนโครเมียมและทองแดง ที่ pH 5 จากการสังเกตตะกอน พบว่าที่ pH 5 โครเมียมตกตะกอนออกมาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งไม่ตรงตามข้อสันนิษฐานในการทดลองการตกตะกอนในสารละลายสังเคราะห์และโปรแกรมแบบจำลอง และยังพบว่าการตกตะกอนที่ pH 6 ทองแดงบางส่วนเริ่มตกตะกอนออกมาพร้อมกับโครเมียม ดังนั้นการศึกษานี้จึงได้เลือกปรับสภาพของสารละลายให้มีค่า pH 5.5 เพื่อใช้ในการตกตะกอนโครเมียม โดยสาเหตุที่โครเมียมยังไม่ตกตะกอนได้ดีที่สุดที่ pH 5 อาจเกิดจากสภาวะจำลองกับสภาวะการทดลองจริง มีเงื่อนไขต่างกัน อาทิเช่น ในการศึกษาโปรแกรมแบบจำลอง ได้ศึกษาสารละลายที่มีไอออนโลหะหนักเพียงชนิดเดียวแต่สภาวะการทดลองจริงมีส่วนผสมไอออนของทองแดงเจือปนอยู่ด้วย ซึ่งอาจจะทำให้ค่า pH ในการตกตะกอนได้ดีที่สุดนั้นมีความคลาดเคลื่อนออกไป ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น ๆ ที่ปนอยู่ในของสารละลาย อาจส่งผลให้ pH ในการตกตะกอนได้มากที่สุดของโครเมียมเปลี่ยนไป ซึ่งสมมติฐานดังกล่าว อาจจำเป็นต้องมีการวิจัยเพิ่มเติม ซึ่งในการศึกษานี้ไม่ได้ทำการศึกษาไว้

อย่างไรก็ตามจากผลการศึกษานำโครเมียมกลับคืนที่ pH 5.5 ความเข้มข้นโครเมียมที่ได้จากการตกตะกอนเท่ากับ 53.17 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อรวมกับตะกอนที่ปนไปกับการตกตะกอนนิกเกิล มีผลรวมตะกอนเท่ากับ 53.56 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยคิดเป็นประสิทธิภาพการนำกลับคืนได้เท่ากับร้อยละ 97.85 (ตารางที่ 4.25) โดยไม่พบตะกอนปนของทองแดงและนิกเกิล (มีค่าน้อยมากจนเครื่องมือไม่สามารถวิเคราะห์ได้) (ตารางที่ 4.26) นอกจากนี้ยังมีผลการศึกษาที่สอดคล้องกับการศึกษานี้ จากงานวิจัยของ Janin, Zaviska, Droguai, Blais and Mercier (2009) ซึ่งได้ทำการทดลองการตกตะกอนของโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์ โดยเปรียบเทียบค่า pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนของโครเมียมโดยใช้ NaOH และกรดเฟอร์ริก (ferric acid) เป็นสารตกตะกอนและปรับสภาพน้ำเสียที่ pH 6 ซึ่งผลการทดลองในครั้งนั้นสามารถนำโลหะโครเมียมกลับคืนได้ที่ร้อยละ 88 จากผลการทดลองและการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (ตารางที่ 4.28) พบว่าโครเมียมมีช่วง pH ในการตกตะกอนที่กว้าง ซึ่งสามารถตกตะกอนได้ดีตั้งแต่ pH 5-12 (Eckenfelder, 2000 ; Esmaeili, Mesdaghinia and Vazirinejad, 2005) ซึ่งการปรับ pH เพื่อนำโครเมียมกลับมาใช้ใหม่ จะขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้ประโยชน์ โดยโครเมียมที่ได้จากการตกตะกอนทั้งในรูปแบบของแข็ง $\text{Cr}(\text{OH})_3$ หรือ ในรูปไอออนในสารละลาย CrO_4^- สามารถนำกลับไปใช้ในอุตสาหกรรมชุบ

โลหะโครเมียมหรือโรงงานฟอกย้อมหนังสือตัวได้โดยไม่มีผลกระทบต่อกระบวนการผลิต (Torras, Buj, Rovira and Pablo, 2012 ; Kanagaraj et al., 2008)

4.6.2 การศึกษาการตกตะกอนของทองแดง ในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก

การศึกษานี้ใช้สารละลายตั้งต้นที่ได้มาจากสารละลายตะกอนร่วมโครเมียมและทองแดง ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือภายหลังการแยกตะกอนโครเมียมออกไปแล้ว โดยได้ทำการทดลองการตกตะกอนทองแดงที่ pH 8 จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของทองแดงที่ได้จากการตกตะกอนเท่ากับ 21.84 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อรวมกับตะกอนที่ปนไปกับการตกตะกอนนิกเกิล มีผลรวมเท่ากับ 22.12 มิลลิกรัมต่อลิตร คิดเป็นร้อยละการนำทองแดงกลับคืน ร้อยละ 95.61 (ตารางที่ 4.25) อย่างไรก็ตาม ในขั้นตอนการตกตะกอนทองแดงที่ pH 8 นี้ พบว่ามีปริมาณนิกเกิลปนอยู่ในตะกอนที่แยกออกมาจากสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังเล็กน้อย (ตารางที่ 4.25) การนำทองแดงกลับคืนโดยใช้วิธีการตกตะกอน พบว่าทองแดงที่ตกตะกอนออกมาจะอยู่ในรูปคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) ในสถานะของแข็ง ซึ่งตะกอนของทองแดงดังกล่าวสามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการชุบทองแดง และกระบวนการที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบ ซึ่งได้แก่ บ่อชุบทองแดง บ่อฟลูออโบเรต (fluoborate) บ่อไพโรฟอสเฟต (pyrophosphates plating bath) หรือใช้ในกระบวนการผลิตในการชุบทองแดง (copper plating bath) รวมทั้งผสมใช้ในบ่อชุบทองเหลืองได้อีกด้วย (Gainopoulou and Panias, 2008 ; Mubarox and Lieberto, 2013)

4.6.3 การศึกษาการตกตะกอนของนิกเกิล ในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก

การศึกษานี้ใช้สารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังการแยกตะกอนโครเมียมและทองแดง (รูปที่ 4.19) โดยค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของนิกเกิลในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก เท่ากับ 25.10 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลการตกตะกอนนิกเกิล ที่ pH 10 พบว่า ความเข้มข้นที่ได้จากการตกตะกอนนิกเกิลเท่ากับ 24.24 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อรวมกับตะกอนนิกเกิลที่ปนไปกับตะกอนทองแดง จะมีการตกตะกอนรวมเท่ากับ 24.57 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งนำไปคำนวณร้อยละการนำนิกเกิลกลับคืนได้เท่ากับร้อยละ 98.05 (ตารางที่ 4.25) ซึ่งมีโครเมียมและทองแดงปนมาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น (ตารางที่ 4.25) ซึ่งผลการทดลองการนำนิกเกิลกลับคืนจากสารละลายของเก่าเปลือกมันสำปะหลังมีแนวโน้มสอดคล้องกับโปรแกรมการจำลองตามรูปแบบของสารละลายโลหะนิกเกิลที่ pH ต่าง ๆ อีกด้วยโดยมีการศึกษาที่สอดคล้องกับงานวิจัยนี้ โดย Giannopoulou and Pania (2008) ได้ทำการศึกษานำโลหะหนักกลับคืนโดยใช้วิธีไฟฟ้าเคมีร่วมกับการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งในการทดลองได้ทำการศึกษาโลหะหนัก ได้แก่ ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) ตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) เหล็ก (Fe) และ อาร์เซนิก (As) ในสารละลาย

สังเคราะห์ โดยจากการทดลองดังกล่าว พบว่า นิกเกิลสามารถตกตะกอนได้ดีในช่วง pH ระหว่าง 9-11 ซึ่งมีร้อยละการนำนิกเกิลกลับคืนมากกว่าร้อยละ 99.65 นอกเหนือจากที่กล่าวมาได้มีงานวิจัยของ Machado, Soares and Soares (2011) ซึ่งได้ทำการศึกษานำโลหะหนักกลับคืนจากเถ้ายีสต์ *S. cerevisiae* ที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะ โดยโลหะหนักที่ทำการศึกษาคือ นิกเกิล ทองแดง และสังกะสี โดยใช้การจำลองรูปแบบทางเคมีของโลหะหนักในสารละลายด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการหา pH ที่เหมาะสมต่อการตกตะกอน ซึ่งในการทดลองดังกล่าวเลือกตกตะกอนนิกเกิลที่ pH 10 และสามารถนำนิกเกิลกลับคืนจากสารละลายเถ้ายีสต์ได้มากกว่าร้อยละ 99.99

ดังนั้นจากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า นิกเกิลสามารถตกตะกอนให้อยู่ในรูปนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) หรือในรูปของแข็งได้ดีที่ pH ของสารละลายนั้นเท่ากับ 10 (Espinoza et al., 2012 ; Giannopou and Panias, 2007 ; 2008) ซึ่งในการศึกษานี้สามารถนำกลับคืนนิกเกิลจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง คิดเป็นร้อยละการนำนิกเกิลกลับคืนเท่ากับร้อยละ 98.05

การศึกษานี้เมื่อพิจารณาถึงความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังจากการนำโลหะหนักกลับคืนทั้งหมด (ตารางที่ 4.27) พบว่าความเข้มข้นของนิกเกิลคงเหลือในสารละลายเท่ากับ 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร ขณะที่โครเมียมคงเหลือในสารละลายมีปริมาณน้อยกว่าค่าที่เครื่องมือสามารถวิเคราะห์ได้ และทองแดงคงเหลือในสารละลายที่ความเข้มข้น 0.57 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งความเข้มข้นของโลหะทั้ง 3 ผ่านเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมทั้งในประเทศไทยและสากล และเมื่อพิจารณาถึง pH หลังจากการนำโลหะหนักกลับคืนแล้ว พบว่า pH ของสารละลายนิกเกิล ที่ pH 10 เกินมาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทย (ภาคผนวก ข-1) ซึ่งกำหนดไว้ที่ pH เท่ากับ pH 5.5 - 9 อย่างไรก็ตามสารละลายที่ได้ สามารถทำการปรับทำให้เป็นกลาง (neutralization) ก่อนที่จะปล่อยสู่ระบบบำบัดหรือสิ่งแวดล้อมต่อไป

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาดังแต่ต้นจนจบกระบวนการยึดหลักการที่จะลดของเสียให้น้อยที่สุด (waste minimization) และดำเนินกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม การศึกษานี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการกำจัดโลหะหนักและนำโลหะหนักกลับคืน เริ่มต้นจากการคัดเลือกของเสียทางการเกษตรได้แก่ เปลือกมันสำปะหลังได้นำมาใช้ในการดูดซับโลหะหนัก จากนั้นการแก้ปัญหาเปลือกมันสำปะหลังที่ปนเปื้อนโลหะหนักภายหลังการดูดซับคือ การนำโลหะหนักกลับมาใช้ใหม่ การศึกษานี้เลือกใช้วิธีการเปลี่ยนรูปของโลหะหนักในเปลือกมันสำปะหลังให้อยู่ในรูปของสารละลาย เพื่อให้สะดวกต่อการตกตะกอนแบบคัดเลือก เพื่อแยกโลหะแต่ละชนิดให้ออกมาในรูปของของแข็งซึ่งทำให้สะดวกในการใช้และจัดเก็บ โลหะหนักจากการตกตะกอนดังกล่าวสามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการชุบโลหะ เช่น บ่อชุบนิกเกิล และโครเมียม (Machado et al., 2011 ; Co-

man, Robotin and Ilea, 2013) ในขณะที่ทองแดงที่ได้จากการตกตะกอนสามารถรวบรวมไว้จำหน่ายหรือนำไปใช้ในกระบวนการหลอมทองแดง ยังเป็นการประหยัดค่ากำจัดกากตะกอนของโลหะหนัก (Mubarox and Lieberto, 2013) สำหรับความเหมาะสมของการเลือกใช้วิธีการนำโลหะหนักกลับคืนนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของโลหะหนักและความต้องการนำไปใช้ โดยมีตัวอย่างการนำโลหะหนักกลับคืนด้วยการตกตะกอนและการนำโลหะหนักที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตจากงานวิจัยต่าง ๆ ดังตารางที่ 4.28

จากงานวิจัยของหลายท่าน พบว่า นิกเกิลตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดีที่ความเข้มข้นนิกเกิลเริ่มต้นในสารละลายต่างกัน โดยตกตะกอนที่ pH ระหว่าง 9.7-10 และพบว่าประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนมากกว่าร้อยละ 99 (ตารางที่ 4.28) ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาที่มีประสิทธิภาพการนำนิกเกิลกลับคืนจากสารละลายถ้าเปลือกมันสำปะหลังเท่ากับร้อยละ 98.05 ในขณะที่โครเมียมพบว่านิยมใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการตกตะกอนเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามการตกตะกอนโลหะหนักยังมีวิธีอื่นๆ เช่นงานวิจัยของ Chen, Lei, Yan and Xiao (2014) ได้ทำการศึกษานำโลหะหนักกลับคืนจากน้ำชะโลหะจากการถลุงแร่ทองแดง (copper sulfide tailing) ซึ่งประกอบไปด้วย ทองแดง สังกะสี เหล็กและแมงกานีส โดยในการศึกษาดังกล่าวได้ทำการตกตะกอนจากกากแร่ โดยใช้การชะละลายด้วยกรด จากนั้นจึงนำมาตกตะกอนแบบคัดเลือกโดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ในการเลือกตกตะกอนแมงกานีส และสังกะสี และใช้โซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ในการตกตะกอนทองแดงและเหล็ก ผลการทดลองพบว่าประสิทธิภาพในการนำโลหะหนักทุกชนิดกลับคืนมากกว่า ร้อยละ 89.90 ซึ่งท้ายสุดจะได้กากตะกอนของโลหะแต่ละชนิดสามารถนำกลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการ flotation ในอุตสาหกรรมเหมืองแร่ หรือขายให้กับโรงงานผลิตสี หรือโรงงานแปรรูปโลหะได้ (Cibati et al., 2013; Petal and Pandey, 2012)

ตารางที่ 4.27 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนักที่เหลือในสารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่าน การดูดซับโลหะหนักเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้งในประเทศไทยและนานาชาติ

โลหะหนัก	pH	ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
		หลังการนำโลหะ หนักกลับคืน	มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงาน อุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม	
			ประเทศไทย*	U.S. EPA**
นิกเกิล	10.4	0.25 (1)	1	3.98
โครเมียม	5.5	N.D.(1)	0.75 (Cr ³⁺)	2.77
ทองแดง	7.2	0.57 (2)	2	3.38

หมายเหตุ N.D. : เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

(1) ตะกอนร่วม โครเมียมและทองแดง

(2) สารละลายเก่าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังการแยกตะกอน โครเมียมและทองแดง

** มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม (ภาคผนวก ข.1)

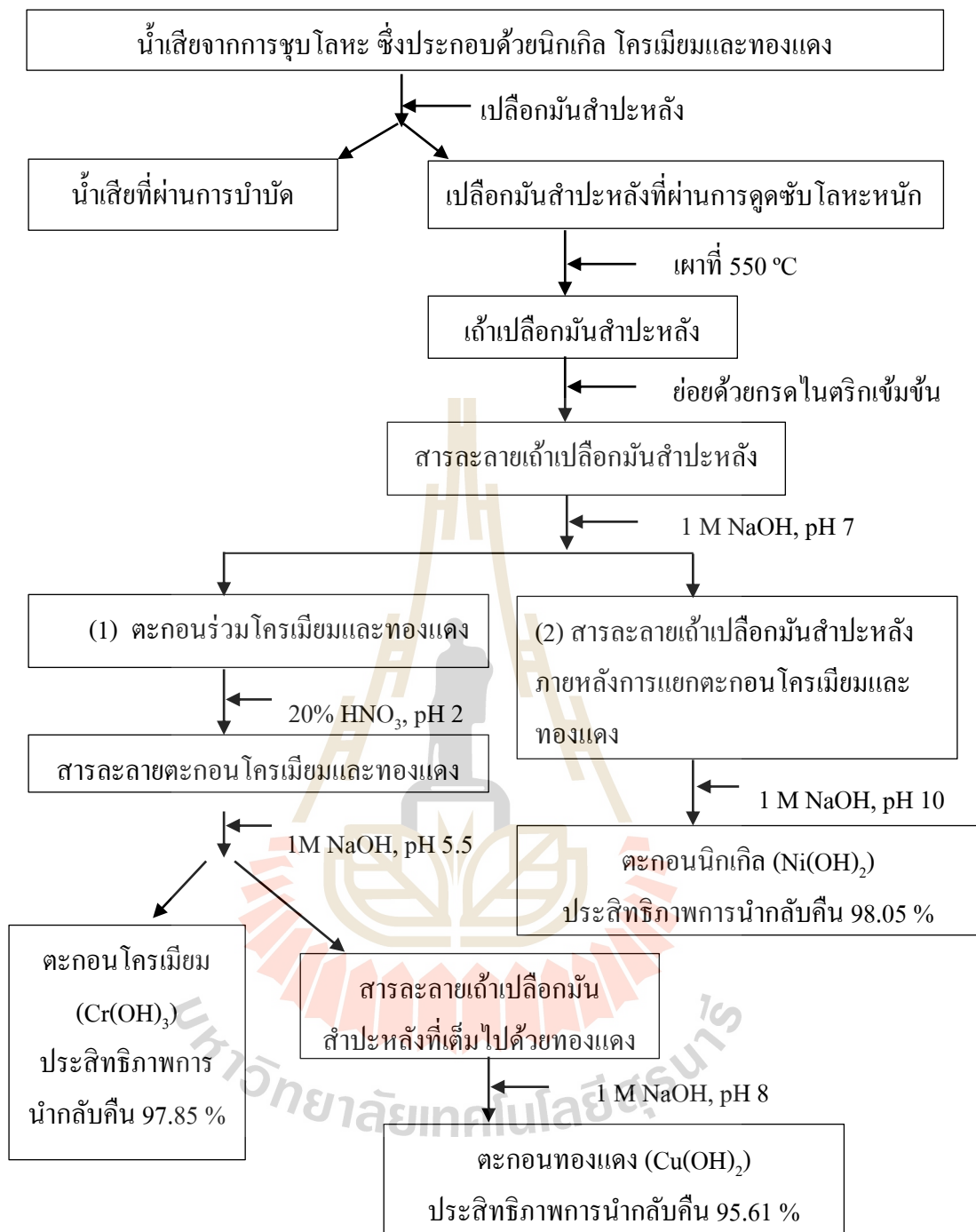
** Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards,

U.S. Environmental Protection Agency. (ภาคผนวก ข.2)

อย่างไรก็ตามการใช้โซเดียมซัลไฟด์ในการตกตะกอนโลหะหนักแต่ละชนิดสามารถทำได้สะดวกแต่มีข้อเสียที่สำคัญคือ ต้องทำในสภาวะที่เป็นกรดสูงซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อน และอาจเกิดก๊าซที่เป็นพิษรวมทั้งมีของเสียอันตรายจากกระบวนการ (Tokuda et al., 2008) ดังนั้นหากมองในมุมของการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมและผลกระทบต่อสุขภาพ การตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในสภาวะด่าง มีข้อดีมากกว่า คือ ทำให้เกิดของเสียที่ไม่เป็นอันตรายหรืออยู่ในปริมาณน้อย รวมทั้งสามารถนำโลหะหนักกลับมาใช้ใหม่หรือจำหน่ายได้ จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการต่อยอดทางความรู้ นอกเหนือจากการดูดซับ การศึกษานี้ต้องการที่จะแก้ปัญหาจากของเสียอันตรายที่เหลือจากการดูดซับ อย่างไรก็ตามการทดลองในครั้งนี้เป็นแบบช่วง (batch experiment) อาจต้องมีการพัฒนาในส่วนของการทดลองแบบต่อเนื่อง (continuous experiment) ต่อไป

ตารางที่ 4.28 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนโดยวิธีการตกตะกอนที่ pH ต่าง ๆ

โลหะหนัก	pH	สารตกตะกอน	ความเข้มข้นเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืน (%)	ที่มา
นิกเกิล	10	NaOH	280	99.98	Machado et al. (2010)
	9.7	KOH	40	99.94	Espinoza et al. (2012)
	9.8	NaOH	612.8	99.65	Giannopou and Panias (2007)
	10	NaOH	25.10	98.05	การศึกษานี้
โครเมียมทั้งหมด	5.5-10	NaOH + Ferric acid	315	88.40	Janin et al. (2009)
	8-9	NaOH	3,950	69.97	Esmacili et al. (2010)
	10	NaOH	380	95.40	Machado et al. (2011)
	7	MgO	2,100	85.67	Kanagaraj et al. (2008)
	5.5	NaOH	53.74	97.85	การศึกษานี้
ทองแดง	6.5-10	KOH	150	99.20	Sun et al. (2007)
	5-8	NaOH	366	99.64	Janin et al. (2009)
	7.6	KOH	40	98.87	Espinoza et al. (2012)
	3.6	Na ₂ S	1,450	88.95	Chen et al. (2014)
	8	NaOH	23.14	95.61	การศึกษานี้



รูปที่ 4.19 การนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง ที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก

4.7 การประเมินค่าใช้จ่ายเบื้องต้นในการดำเนินงาน

การประเมินค่าใช้จ่ายในการศึกษานี้ ประเมินจากค่าใช้จ่ายในการใช้สารเคมีและค่าใช้จ่ายด้านพลังงาน แบ่งออกคำนวณเป็นสองกระบวนการ ได้แก่ (1) ค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียโดยการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลัง (2) ค่าใช้จ่ายในการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเปลือกมันสำปะหลัง กรณีแรกเป็นการประมาณค่าใช้จ่ายด้านการบำบัดน้ำเสียโดยกระบวนการดูดซับด้วยเปลือกมันสำปะหลัง พิจารณาจากกรณีปริมาตรของน้ำเสียจากการชุบโลหะ 1 ลูกบาศก์เมตร การศึกษานี้ได้ตัวอย่างเปลือกมันสำปะหลังมาโดยไม่มีค่าใช้จ่ายเนื่องจากเป็นของเสีย (waste) ที่ได้จากโรงงานแปรรูปมันสำปะหลัง การคำนวณนี้ไม่ได้รวมค่าใช้จ่ายในการขนส่งเปลือกมันสำปะหลังซึ่งอาจเกิดขึ้นในกรณีที่ต้องมีการขนส่งไปต่างสถานที่ จึงเป็นการคำนวณเบื้องต้นเท่านั้น โดยค่าใช้จ่ายด้านสารเคมีประกอบด้วย ค่าใช้จ่ายในการปรับ pH ของสารละลายที่ pH 4 และค่าสารเคมีในการรีดิวซ์เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{6+}) ให้อยู่ในรูปไตรวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{3+}) ในขณะที่ค่าใช้จ่ายด้านพลังงานคำนวณจากค่าไฟฟ้าในการดำเนินการ โดยเมื่อคำนวณค่าใช้จ่ายรวมได้เท่ากับ 588.60 บาทต่อน้ำเสีย 1 ลูกบาศก์เมตร (ตารางที่ 4.29)

เมื่อพิจารณาในกรณีที่สถานประกอบการไม่มีระบบบำบัดน้ำเสียหรือมีระบบบำบัดน้ำเสียรวมทางชีวภาพแบบตะกอนเร่ง (activated sludge) ซึ่งเหมาะสมสำหรับบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมขนาดเล็กที่มีน้ำเสียไม่มาก และดูแลควบคุมง่าย แต่อย่างไรก็ตามระบบบำบัดทางชีวภาพ มีข้อจำกัดคือไม่สามารถบำบัดโลหะหนักที่มีปริมาณสูงได้ เนื่องจากจุลินทรีย์จะสะสมโลหะหนักภายในเซลล์จนเกิดเป็นพิษและตายในที่สุด (Tchobanoglous, Burton, Stenseland Metcalf, 2003 ; ขวัญเนตร สมบัติสมภพ, 2551) หากพิจารณาถึงกรณีที่สถานประกอบการไม่มีระบบบำบัดน้ำเสียใดๆ และต้องนำน้ำเสียดังกล่าวเพื่อส่งกำจัดให้ถูกต้องตามกฎหมายกำหนด พบว่า ราคากำจัดและขนส่งน้ำเสียเฉลี่ยเท่ากับ 7,500 - 9,000 บาทต่อลูกบาศก์เมตร (ราคาค่ากำจัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะหนักและค่าบริการขนส่งของบริษัทเอกชนแห่งหนึ่งในจังหวัดสระบุรี) ถึงแม้ว่าวิธีดังกล่าวมีค่าใช้จ่ายที่สูง แต่สถานประกอบการจะเลือกใช้วิธีการขนส่งน้ำเสียดังกล่าวไปกำจัดเนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก และไม่ต้องใช้เจ้าหน้าที่ด้านเทคนิคหรือผู้เชี่ยวชาญในการดูแลระบบบำบัด และลดความเสี่ยงต่อการถูกปรับในกรณีที่น้ำเสียมีความเข้มข้นของโลหะหนักสูงกว่ามาตรฐานที่การนิคมอุตสาหกรรมกำหนด (ตารางที่ 4.30)

ตารางที่ 4.29 การประมาณค่าใช้จ่ายเบื้องต้นในการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกของนิกเกิล โครเมียม และทองแดงจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร

รายการ	หน่วย	ปริมาณ	ค่าใช้จ่าย	
			บาทต่อหน่วย	บาท
ค่าใช้จ่ายในการดูดซับ				
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1 M NaOH)	กิโลกรัม	0.08	16.25	1.30
โซเดียมเมตาไบซัลไฟด์ (Na ₂ S ₂ O ₅)	กิโลกรัม	1.00	53.00	53.00
พลังงานเครื่องเขย่าอัตโนมัติ	กิโลวัตต์-ชั่วโมง	125.00	3.90	487.50
พลังงานสูบลมร้อน	กิโลวัตต์-ชั่วโมง	12.00	3.90	46.80
รวมค่าใช้จ่ายในการดูดซับ				588.60

ในงานวิจัยนี้พบว่า การดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลังได้ผลดีในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสีย มีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการไม่สูงมาก และนำไปประยุกต์ใช้งานได้ง่าย ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะติดตั้งระบบบำบัดโดยการดูดซับเพียงอย่างเดียวหรือนำไปผนวกเข้ากับระบบบำบัดน้ำเสียเดิมที่มีอยู่ โดยออกแบบระบบการดูดซับโลหะหนักด้วยเปลือกมันสำปะหลัง เช่น ระบบดูดซับแบบคอลัมน์ เป็นต้น ก่อนที่จะมีการปล่อยน้ำเสียดังกล่าวเข้าไปในระบบบำบัดรวมของสถานประกอบการและยังสามารถลดค่าใช้จ่ายในด้านพลังงานของเครื่องเขย่าอัตโนมัติ ซึ่งเป็นค่าใช้จ่ายที่สูงที่สุดในการดูดซับแบบช่วง (batch experiment) โดยสามารถนำไปเป็นต้นทุนในการติดตั้งอุปกรณ์ของระบบบำบัดได้แก่ ท่อน้ำทิ้ง วาล์ว เป็นต้น ในการศึกษาครั้งนี้ยังได้คำนวณค่าใช้จ่ายในส่วนของ การนำโลหะหนักกลับคืน โดยพิจารณาจากปริมาตรของสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร พบว่าราคาในตลาดโลกของโลหะหนักที่เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (London metal exchange, 2015) หากเทียบโลหะทั้ง 3 ชนิดพบว่านิกเกิลมีมูลค่าการซื้อขายในตลาดมากที่สุด รองลงมาคือโครเมียมและทองแดง

ตารางที่ 4.30 อัตราค่าปรับสำหรับมลพิษน้ำที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรม

รายการ	อัตราค่าปรับ (บาท)
1. กรณีผลวิเคราะห์น้ำทิ้งเกินมาตรฐาน	
1.1 ผลวิเคราะห์ไม่เกิน 2 เท่าของมาตรฐาน	ไม่เกิน 10,000 บาท
1.2 ผลวิเคราะห์ไม่เกิน 2 เท่าแต่ไม่เกิน 4 เท่าของมาตรฐาน	10,000 – 50,000 บาท
1.3 ผลวิเคราะห์ไม่เกิน 4 เท่าแต่ไม่เกิน 7 เท่าของมาตรฐาน	25,000 – 100,000 บาท
1.4 ผลวิเคราะห์ไม่เกิน 7 เท่าแต่ไม่เกิน 10 เท่าของมาตรฐาน	50,000 – 150,000 บาท
1.5 ผลวิเคราะห์เกิน 10 เท่าของมาตรฐาน	75,000 – 200,000 บาท
2. กรณีไม่เดินระบบบำบัดมลพิษทางน้ำ ลักลอบ หรือเจตนา ระบายน้ำทิ้งโดยไม่ผ่านระบบบำบัด	10,000 – 200,000 บาท
3. กรณีก่อให้เกิดความเสียหายแก่ชุมชน สิ่งแวดล้อมหรือแหล่ง รองรับน้ำทิ้ง	10,000 – 200,000 บาท

(ประกาศกรมโรงงานอุตสาหกรรม เรื่องการกำหนดอัตราค่าปรับสำหรับหาระบายน้ำทิ้งออกจากโรงงานที่มีลักษณะไม่เป็นไปตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ออกความตามพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535)

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าใช้จ่ายในการดำเนินการ ซึ่งประกอบด้วย ค่าใช้จ่ายในการเผาเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับ ค่าใช้จ่ายด้านพลังงานในการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ ค่าสารเคมี ได้แก่ กรดไนตริกในขั้นตอนการย่อย และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการปรับค่า pH ของสารละลายราคาสารเคมีดังกล่าวเป็นราคาสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม (Chang, 2011) ผลการรวมค่าใช้จ่ายในการดำเนินการนำโลหะหนักกลับคืนทั้งหมดคิดเป็นมูลค่าเท่ากับ 12.35 บาทต่อสารละลายเจ้าเปลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร (ตารางที่ 4.31) เมื่อพิจารณาถึงราคาขายได้โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้เท่ากับ 47.14 บาทจากการประมาณค่าใช้จ่ายเบื้องต้น พบว่า ราคาโลหะหนักที่ได้จากการนำกลับคืนเมื่อลดต้นทุนจะได้กำไรที่ 34 บาทต่อสารละลายเจ้าเปลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร

ตารางที่ 4.31 การประมาณค่าใช้จ่ายเบื้องต้นในการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกของนิกเกิล โครเมียม และทองแดงจากสารละลายเป็ลือกมันสำปะหลัง 1 ลูกบาศก์เมตร

ค่าใช้จ่ายการนำโลหะหนักกลับคืนโดยวิธีตกตะกอน				
รายการ	หน่วย	ปริมาณ	ค่าใช้จ่าย	
			บาทต่อหน่วย	บาท
เตาเผาอุณหภูมิสูง	กิโลวัตต์-ชั่วโมง	2.67	3.90	10.40
การย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ	กิโลวัตต์-ชั่วโมง	0.15	3.90	0.59
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (1 M NaOH)	กิโลกรัม	0.08	16.25	1.30
กรดไนตริกเข้มข้น (HNO ₃ , 68 % w/w)	กิโลกรัม	0.01	6.98	0.07
รวมค่าใช้จ่ายในการดำเนินการนำโลหะหนักกลับคืน				12.35
รายได้จากการขายโลหะหนัก				
โครเมียม	กิโลกรัม	0.05	318.50	16.88
ทองแดง	กิโลกรัม	0.02	312.00	6.86
นิกเกิล	กิโลกรัม	0.02	975.00	23.40
ราคาขายผลิตภัณฑ์รวม				47.14

อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ ยังไม่ได้รวมค่าติดตั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ในการดำเนินการในขั้นตอนการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ซึ่งค่าใช้จ่ายหลักในการนำโลหะหนักกลับคืน ได้แก่ ค่าพลังงานในการเผาเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักที่อุณหภูมิสูง โดยอาจมีวิธีการลดค่าใช้จ่ายในส่วนนี้ ดังนี้ ใช้วิธีการชะละลายเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักด้วยกรดไนตริก ทดแทนการเผาและการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งจะทำได้ง่ายต่อการดำเนินการและลดค่าใช้จ่ายด้านพลังงานลง แต่อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวมีข้อเสียคือ สามารถนำโลหะหนักออกจากเปลือกมันสำปะหลังได้น้อยกว่า ซึ่งทำให้มีปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักที่ชะละลายออกมาได้ต่ำ จึงอาจทำให้ไม่คุ้มค่าในการนำโลหะหนักกลับคืน อย่างไรก็ตามขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะหนักเริ่มต้นในเปลือกมันสำปะหลัง (Horsfall et al., 2003) โดยวิธีดังกล่าวจะมีค่ากำจัดเปลือกมันสำปะหลังที่ปนเปื้อนโลหะหนัก ซึ่งถือว่าเป็นของเสียอันตราย (hazardous waste) โดยคิดจากการใช้เปลือกมันสำปะหลังในการดูดซับ 2.25 กิโลกรัม

ต่อน้ำเสีย 1 ลูกบาศก์เมตร ราคากำจัดและค่าขนส่ง 1,008 บาทต่อเที่ยว (คิดจาก 3,500 บาทต่อตัน และค่าขนส่ง 1,000 บาทต่อเที่ยว) เมื่อคิดรวมทั้งหมดซึ่งจะทำให้ราคาการดำเนินการรวมไม่คุ้มค่า

จากที่กล่าวมาทั้งหมด การศึกษานี้เป็นเพียงแนวทางการประเมินค่าใช้จ่ายเบื้องต้นเท่านั้น จึงได้เสนอแนะแนวคิดในอีกแง่มุมหนึ่ง ทั้งข้อดีและข้อจำกัด รวมถึงค่าใช้จ่ายในแต่ละขั้นตอนของการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก โดยท่านผู้สนใจหรือหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง อาจนำแนวคิดหรือบางส่วนวิธีการดังกล่าวไปปรับใช้ให้เหมาะสมในสถานประกอบการหรือทำการศึกษาต่อยอดงานวิจัยต่อไป



บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

ผลการวิจัยโครงการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากการชุบโลหะ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียด้วยเปลือกมันสำปะหลัง และการศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับน้ำเสียจากโลหะหนัก สรุปผลการศึกษาและมีข้อเสนอแนะที่ได้จากการทำวิจัย ดังนี้

5.1 การศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

เปลือกมันสำปะหลังสามารถดูดซับนิกเกิล โครเมียม และทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวได้ดี ผลการทดลองพบว่า ที่ pH 2 เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียมได้ดีที่สุดในขณะที่ pH 4 เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิลและทองแดงได้ดีที่สุด ซึ่งการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสมพบว่าที่ pH 4 เปลือกมันสำปะหลังมีประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิลและทองแดงไม่แตกต่างจากการดูดซับน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียว แต่พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสมลดลงมากกว่าครึ่งหนึ่งจากร้อยละ 83.85 เหลือเพียงร้อยละ 39.37

ในการศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ โดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง น้ำเสียมีความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล โครเมียม และทองแดง เท่ากับ 7.98, 17.88 และ 6.83 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับพบว่าเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับ นิกเกิล โครเมียม และทองแดงคือ 300 นาที โดย pH มีผลต่อการดูดซับโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ซึ่งให้ผลที่แตกต่างกันขึ้นกับกลไกการดูดซับพบว่าเปลือกมันสำปะหลังดูดซับนิกเกิลและทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะได้ดีที่ pH 4 ในขณะที่ดูดซับโครเมียมได้ดีในระดับหนึ่ง ปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง 7.5 กรัมในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ 100 มิลลิลิตร เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิลและทองแดง โดยปริมาณเปลือกมันสำปะหลังดังกล่าวเพียงพอที่จะทำให้ น้ำเสียภายหลังการดูดซับผ่านมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของโครเมียมภายหลังการดูดซับยังไม่เพียงพอที่ผ่านมาตรฐานดังกล่าว ซึ่งเมื่อคิดเป็นประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิล ทองแดง และโครเมียมสูงสุดที่

pH 4 เท่ากับ ร้อยละ 93.10, 99.85 และ 88.10 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ไอโซโทมของการดูดซับ โลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะที่ pH 4 พบว่าเปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับ นิกเกิลและทองแดงมากที่สุดเท่ากับ 4.33 และ 0.23 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ในขณะที่ pH 2 มีความสามารถในการดูดซับโครเมียมสูงสุดเท่ากับ 0.57 มิลลิกรัมต่อกรัม

5.2 การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกจากสารละลายเข้าสู่เปลือกมันสำปะหลัง

เปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับนิกเกิล โครเมียมและทองแดง ถูกนำมาเผาเพื่อทำให้เป็นเถ้าและย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟโดยเติมกรดชนิดต่าง ๆ เพื่อเตรียมตัวอย่างให้อยู่ในรูปของ สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง และเพื่อใช้ศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนโดยวิธีการ ตกตะกอนโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลการทดลอง พบว่า Aqua regia กรดไนตริก และกรด ไฮโดรคลอริก สามารถใช้ย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักได้เป็นอย่างดี โดยมีค่าความเข้มข้นของนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง ใกล้เคียงกันในการศึกษานี้จึงเลือกใช้สารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริกเพื่อใช้ในการทดลองการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกต่อไป เนื่องจากกรดไนตริกไม่มีสารรบกวน (interference) ในการตกตะกอนของโลหะหนัก

การศึกษาผลของ pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์สอดคล้องกับผลการคำนวณโดยโปรแกรมแบบจำลองพบว่า นิกเกิลมีการตกตะกอนได้ดีที่ pH 10 ในขณะที่ pH 7 เหมาะสมในการตกตะกอนโครเมียมและทองแดง จากนั้นจึงทำการแยกตะกอนร่วมโครเมียม และทองแดงอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งผลจากโปรแกรมแบบจำลองพบว่าโครเมียมมีการตกตะกอนได้ดีที่ pH 5.5 จากนั้นจึงทำการตกตะกอนทองแดงเป็นลำดับสุดท้าย ซึ่งในการศึกษานี้เลือกทำการตกตะกอนทองแดงที่ pH 8

การศึกษาการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้นของนิกเกิล โครเมียม และทองแดง ในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง เท่ากับ 25.10, 53.74 และ 23.14 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า ประสิทธิภาพการนำนิกเกิล โครเมียม และทองแดงกลับคืน คิดเป็นร้อยละ 98.05, 97.85 และ 95.61 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลังภายหลังการนำโลหะหนักกลับคืน พบว่าผ่านเกณฑ์มาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมทั้งในประเทศไทยและมาตรฐาน US EPA อย่างไรก็ดีตาม pH ของสารละลายส่วนที่เหลือหลังจากการนำโลหะหนักกลับคืน มีค่าเท่ากับ pH 10.4 ดังนั้นควรต้องมีการปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วง pH 5.5-9 ตามเกณฑ์มาตรฐานดังกล่าวก่อนที่จะปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมต่อไป

5.3 ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

จากข้อมูลผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า เปลือกมันสำปะหลังมีความสามารถในการดูดซับ นิกเกิล โครเมียมและทองแดง ในน้ำเสียจากการชุบโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพ และยังสามารถนำ โลหะหนักดังกล่าวกลับคืนเพื่อนำมาใช้ในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมชุบโลหะ โรงงานฟอกย้อมหนังสัตว์ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การทดลองนี้เป็นการ ทดลองแบบช่วงเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ ในกระบวนการบำบัดและนำโลหะหนักกลับคืนจากน้ำ เสียจากการชุบโลหะ ดังนั้นเพื่อเป็นแนวทางประยุกต์ใช้ของเสียจากการเกษตร โดยบูรณาการ ความรู้ทางชีวภาพและเคมีประยุกต์ เพื่อเสนอเป็นแนวทางในการบำบัดน้ำเสียโดยคำนึงถึงมลพิษ ทางสิ่งแวดล้อม ควรได้มีการศึกษาเพิ่มเติมในประเด็นต่างๆ ดังนี้

5.3.1 ศึกษาปัจจัยที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักโดยเปลือกมันสำปะหลัง เช่น การปรับปรุง (modify) โครงสร้างของเปลือกมันสำปะหลังก่อนนำมาใช้ในการดูดซับโดยการ ใช้สารเคมี (chemical treatment) ในการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่ผิวเปลือกมันสำปะหลัง หรือการศึกษา ความเป็นไปได้ในการดูดซับมากกว่า 1 ครั้ง

5.3.2 ศึกษาการบำบัดน้ำทิ้งในอุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่มีโลหะหนักปนเปื้อนโดยการดูดซับ ด้วยเปลือกมันสำปะหลัง เช่น อุตสาหกรรมพ่นสี อุตสาหกรรมสีย้อม น้ำทิ้งจากการฟอกย้อมหนัง สัตว์ เป็นต้น

5.3.3 ศึกษาการนำโลหะหนักออกจากเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนัก ในน้ำเสียด้วยวิธีอื่น ๆ เช่นการชะละลายด้วยกรดทดแทนการเผาและย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ การ เปรียบเทียบความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการย่อยสลาย เพื่อลดค่าใช้จ่ายด้านพลังงานและสารเคมี

5.3.4 ศึกษาการตกตะกอนโลหะหนักโดยการเลือกใช้สารตกตะกอนชนิดอื่น เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) หรือ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ Ca(OH)_2 ที่สภาวะต่างการศึกษาการ ตกตะกอนโดยควบคุมอุณหภูมิ และการใช้สารช่วยตกตะกอน เป็นต้น

5.3.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการทดลองระบบบำบัดแบบต่อเนื่อง โดยใช้สภาวะที่ เหมาะสมดังที่กล่าวในการศึกษานี้โดยคำนึงถึงประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียให้ผ่านมาตรฐาน น้ำทิ้งจากโรงงานและนิคมอุตสาหกรรมรวมทั้งพิจารณาความคุ้มค่าในการศึกษา

รายการอ้างอิง

- กิตติ เอกอำพัน. (2528). **ความเป็นพิษของโลหะหนัก** (หน้า 10-16). จุลสารสภาวะแวดล้อม (สิงหาคม-กันยายน). สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- กรมส่งเสริมการเกษตร. (2551). **คู่มือนักวิชาการส่งเสริมการเกษตรมันสำปะหลัง**. เอกสารเผยแพร่วิชาการ.
- กรรณิการ์ สิริสิงห. (2544). **เคมีของน้ำ น้ำโสโครกและการวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยมหิดล.
- กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. (2556). **ข้อมูลพื้นฐานเศรษฐกิจการเกษตรปี 2556** (หน้า 5-20). เอกสารสถิติการเกษตร.
- กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม. (2539). **ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ฉบับที่ 3 เรื่องกำหนดมาตรฐานจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม**.
- ขวัญเนตร สมบัติสมภพ. (2551). การบำบัดน้ำเสียด้วยระบบเอสบีอาร์. **วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ**. 18(3): 96 – 103.
- ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์. (2525). **สารานุกรมธาตุ** (หน้า 54-73). กรุงเทพฯ: O.S. Printing house
- เดชา นัตริศิริเวช. (2552). **กระบวนการดูดซับ** (หน้า 192-205). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ทัศนางกุล ตูลยากรณ์. (2553). การใช้ฟอสโฟปิปปัมดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะ. **วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี**.
- ธิปาลี ศิระวรบุตร. (2551). การสังเคราะห์กราฟท์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและพอลิอะครีลาไมด์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับไอออนของโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์จากโรงงานชุบโลหะ. **วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี**.
- ชนกกาญจน์ บุญพิทักษ์. (2548). **การกำจัดไซยาไนด์และโลหะหนักจากน้ำเสียโรงงานชุบโลหะโดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน: กรณีคอลัมน์แบบแยกเรซิน**. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

- นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และ คณิดา ตังคณานุรักษ์. (2550). หลักการตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำทางเคมี (หน้า 149-154). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ประยูร ฟองสถิตย์กุล ชลาชัย หวังประเสริฐ พิทยา จารุพูนผล และวิสิทธิ์ สุขป้อม. (2542). การบำบัดไขยาในตื้นน้ำทิ้งจากกระบวนการชุบโลหะด้วยสังกะสีโดยวิธีออกซิเดชันด้วยสารโปตัสเซียมเปอร์มังกานेट. วารสารสาธารณสุขศาสตร์ 29(2): 38-46.
- แม่น อมรสิทธิ์ (2553). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วัลภา อาชีวนิพนธ์. (2543). การพัฒนาตัวดูดซับไอออนโลหะหนักจากวัสดุชีวมวลที่ไม่มีชีวิต. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- วิรัช เรื่องศรีตระกูล. (2549). การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- สุชาดา ไชยสวัสดิ์ โสภิตา บุญอเนกทรัพย์ สรเสกข์ กุลมัย ชาญชัย จิตติพันธ์พรณี และจิระพันธ์ เนื่องจากนิล. (2542). การศึกษาคุณสมบัติน้ำทิ้งในโรงงานชุบโลหะ. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์เสนอต่อคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ.
- สมเนตร จันทวิษประภา. (2554). การกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะโดยซีโอไลท์สังเคราะห์จากเศษชานอ้อยแบบเม็ด. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- สุเมธ ชวเดช. (2535). การกำจัดน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรม. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. (2555). ยุทธศาสตร์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมมันสำปะหลังแห่งประเทศไทย พ.ศ. 2555 -2559 และโปรแกรมวิจัยพัฒนา มันสำปะหลังภายใต้แผนกลยุทธ์การวิจัยและพัฒนา สวทช. ระยะที่ 2 พ.ศ. 2554 -2559. พิมพ์ครั้งที่ 2. ปทุมธานี: สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ.
- ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. (2555). เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางเคมี: Atomic Absorption Spectrophotometer AAS [ออนไลน์]. ได้จาก: http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical_analysis_instrument/menu/item/137_atomic-absorption-spectrophotometer-aas.html.
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2553). เคมีวิเคราะห์. พิมพ์ครั้งที่ 12. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

- ศุภมาส พนิชศักดิ์พัฒนา. (2540). *ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ศศิธร นามโครต. (2551). *การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับสารละลายโลหะหนักด้วยเปลือกกล้วยเหลืองดัดแปร*. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- องอาจ วราอัสวปติ. (2546). *การศึกษาการจัดอันดับโลหะหนักเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในประเทศไทย*. โครงการศึกษาทางวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- Abia, A. A., Horsfall, Jr. M. and Didi, O. (2003). The use of chemically modified and unmodified cassava waste for the removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**. 90(3): 345-348.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K. and Khan, M. A. (2005). Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake). **Journal of Hazardous Materials**. 122(2): 177–183.
- Amarasinghe, B. M. W. P. K. and Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal**. 132: 299-309.
- Aydin, H., Bulut, Y. and Yerlikaya, C. (2008). Removal of Cu(II) ion from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**. 87: 37-45.
- Bansal, M., Grag, U. Singh, D. and Grag, V. K. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solution using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. **Journal of Hazardous Materials**. 162: 312-320.
- Bernardo, G. R. R., Rene, R. M. J. and Ma-Catalina, A. D. T. (2009). Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption–desorption studies, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**. 170(2–3): 845-854.
- Bowen, H. J. M. (1979). **Environment Chemistry of the Element**. London: Academic Press.
- Castro, J. T., Santos, E. C., Santos, W. P. C., Costa, L. M., Nóbrega, J. A., Korn, M. G. A. (2009). A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**. 78: 1378-1382.

- Chang, J. (2011). Indicative chemical prices. International Chemical Information Service. [online]. Available: <http://www.icis.com/staticpages/a-e.htm>. Accessed 07 February 2011.
- Chen, T., Lei, C., Yan, B. and Xiao, X. (2014). Metal recovery from copper sulfide tailing with leaching and fractional precipitation technology. **Hydrometallurgy**. 147: 178-182.
- Coman, V., Robotin, B. and Ilea, P. (2013). Nickel recovery removal from industrial wasters : A review. **Resources Conservation and Recycling**. 73: 229-238.
- Cullen, M. (2004). **Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis**. UK: CRC Press.
- Dean, J. R. (2003). **Methods for Environmental Trace Analysis**. Hoboken, NJ: Willey.
- Eaton, A. D, Franson, M. A. H. (2005). American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater** (21th ed). Washington DC: American Public Health Association.
- Eckenfelder, W. W. (2000). **Industrial Water Pollution Control** (3rd ed). Singapore: McGraw-Hill.
- Esmaeili, A., Mesdaghinia, A. and Vazirinejad, R. (2005). Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process. **American Journal of Applied Science**. 2(10): 1471-1473.
- Espinoza E., Escudero R. and Tavera F. J. (2012). Waste Water Treatment by Precipitation Copper, Lead and Nickel Species. **Research Journal of Resent Sciences**. 1(10): 1-6.
- Fabbricino, M., Naviglio, B., Tortora, G. And Antonito, L. (2013). An environmental friendly cycle for Cr (III) removal and recovery from tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**. 117: 16-20.
- Farajzadeh, M. A. and Monji, A. B. (2004). Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. **Separation and Purification Technology**. 38: 197-207.
- Febrianto, J., Kosasih A. N., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous materials**. 162: 616 -645.
- Florain, D., Branes, R. M. and Knapp, G. (1998). Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments soil and sludge. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. 362: 558-565.

- Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**. 92(3): 407-418.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. *Journal of Physical Chemistry*. 57(1): 385–470.
- Gaballah, I. and Kilbertus, G. (1998). Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**. 62: 241-286.
- Gadd, G. M. and Whaite, C. (1993). Microbial treatment of metal pollution-a working. **Biotechnology Trends in Protein**. 11: 353-359.
- Garcia, J. L. and Castro., M. D. (2003). Where is microwave –based analytical equipment for solid sample pre-treatment going. **Trends in Analytical Chemistry**. 22: 90-97.
- Giannopoulou, I. and Pantias, D. (2008). Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions. **Hydrometallurgy**. 90: 137-146.
- Grag, U. K., Kaur, M. P., Grag, V. K. and Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**. 140: 60-68.
- Gupta, V. K., Ali, I. (2000). Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**. 18(2): 131-140.
- Hanif, M. A., Nadeem, R., Bhatti H. N., Ahmed, N. R. and Ansari, T. M. (2007). Ni(II) Biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. **Journal of Hazardous Materials**. 139(2): 345-355.
- Haohan, M. (2007). **Efficiency of chromium adsorption by used coffee grounds**. M.sc. Appropriate Technology for Resources and Environmental Development. Faculty of Graduate studies Mahidol University.
- Hassan, N. M., Rasmussen, P. E., Dabek-Zlotorzynska, E., Celoz, V., Chen, H. (2007). Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry: Maximizing total element recovery. **Water Air Soil Pollution**. 178: 323-334.
- Horsfall, M. and Abia, A. A. (2003a). Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from Aqueous

- solutions by cassava waste biomass (*Manihot esculenta Cranz*). **Water Research** 37(20): 4913-4923.
- Horsfall, M., Abia, A. A. and Sriff, A. I. (2003b). Removal of Cu(II) and Zn(II) ions from wastewater by cassava (*Manihot esculenta Cranz*) waste biomass. **African Journal of Biotechnology**. 2(10): 360-364.
- Horsfall, M., Abia, A. A. and Spiff, A. I. (2006). Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot esculenta Cranz*) tuber bark waste. **Bioresource Technology**. 97(2): 283-291.
- Hyder, A. H. M. G., Begum, S. A. and Egiebor, N. O. (2015). Adsorption isotherm kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. **Journal of Environmental Chemical Engineer**. 3: 1329-1336.
- Janin, A., Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J. F. and Mercier, G. (2009). Selective recovery of metals in leachate from chromate copper arsenate treated wastes using electro chemical technology and chemical precipitation. **Hydrometallurgy**. 96: 318-326.
- Kanagaraj, J., Bubu, N. C. and Mandal, A.B. (2008). Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution. **Journal of Cleaner Production**. 16: 1807-1813.
- Kosasih, A. N., Febrianto, J., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2010). Sequestering of Cu (II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*). **Journal of Hazardous Materials**. 180(3): 366-374.
- Kurniawan, A., Kosasih, A. N., Febrianto, J., Ju, Y. H., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2011). Evaluation of cassava peel waste as low cost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**. 172(1): 158-166.
- Kusvaran, E., Yildirim, D., Samil, A., Gulnaz, G. (2012). A study: removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from real industrial water and contaminated water using activated sludge biomass. **Clean-Soi Air Water**. 40(11): 1273-1283.
- Lara, M. A., Blazquez, G., Trujillo, M. C., Perez, A., Calero, M. (2014). New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. **Journal of Clean Production**. 81: 120-129.

- Lamble, K. J. and Hill, S.J. (1998). Microwave digestion procedures for environmental matrices. Critical Review. **Analyst**. 123: 103-133.
- Langmuir, L. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part1.Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 38(11): 2221-2295
- London Metal Exchange. (2011). Non-ferrous metal [online]. Available: <http://www.lme.com/non-ferrous/index.asp>. Accessed 07 March 2015.
- Machado, M. D., Soares, E. V. and Soares, H. M. V. M. (2010a). Removal of heavy metals using a yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: application to the treatment of real electroplating effluents containing multi-elements. **Journal of Chemical Technology and biotechnology**. 85: 1353-1360.
- Machado, M. D., Soares, E. V. and Soares, H. M. V. M. (2010b). Selective recovery of copper, nickel and zinc from ashes produced from *Saccharomyces cerevisiae* contaminated biomass used in the treatment of real electroplating effluents. **Journal of Hazardous Materials**. 184(3): 357-363.
- Machado M. D., Soares, E. V., Soares, H. M. V. M. (2011). Selective recovery of chromium, copper, nickel, and zinc from an acid solution using an environmentally friendly process. **Environmental Science Pollution Research**. 18: 1279-1285.
- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y. (2005). Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. **Journal of Hazardous Materials**. 127(2): 120-128.
- Mohan, D., Singh, K. P., and Singh, V. K. (2006). Chromium (III) removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agriculture waste material and activated carbon fabric filter. **Journal of Hazardous Materials**. 135(2): 280-287.
- Mubarok, M. Z. and Lieberto, J. (2013). Precipitation of Nickel Hydroxide from Simulated and Atmospheric-Leach Solution of Nickel Laterite Ore. **Procedia Earth and Planetary Science**. 6: 457-464.
- Nasernejad, B., Zadeh, T. E., Pour, B. B., Bygi, M. E. and Zamani, A. (2007). Comparison for biosorption modeling of heavy metals Cr(III), Cu(II), Zn(II) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**. 40: 1319 – 1322.
- Ngah, W. S. and Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**. 99 (10): 3935-3948.

- Oliveria, E. A., Montanher, S. F., Andnade, A. D., Nobrega, J. A. and Rollemberg, M. C. (2005). Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solution using raw rice bran. **Process Biochemistry**. 40: 3485–3490.
- OSHA. U.S. Department of Labor. Occupational safety and health administration. (1999). Code of federal regulation. Report o 29 CFR 1910.1000.
- Palma, G., Freer, G. J., Beeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. **Water Research**. 37: 4974–4980.
- Petal, H., and Pandey, S. (2012). Evaluation of physical stability and leachability of Portland pozzolona cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**. 207–208: 56–64.
- Rajeshwarisivaraj, S. S., Senthilkumar, P. and Subburam, V. (2001). Carbon from Cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**. 80(3): 233-235.
- Rocha, C. G., Zaia, D. A., Alfaya R. V., Alfaya A. A. (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Cr (II), Ca (II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Material**. 166(1): 383-388.
- Ruthven D. M., (1984). **Principles of adsorption and adsorption process**: John Willey& Sons.
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M. W. (2005). Removal and recovery of lead (II) from single and multiple, (Cd, Ni, Cu, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). **Journal of Hazardous Materials**. 117: 65–73.
- Saleh, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R. V., Huang, J. H. and Dickson, K. L. (1989). Kinetics of chromium transformations in the environment. **Science of Total environment**. 86: 25-41.
- Shukla, S. S., Yu, L. J., Dorris, K. L. and Shukla, A. (2005a). Removal of nickel from aqueous solution by sawdust. **Journal of Hazardous Materials**. 121(2): 243-246.
- Shukla, S. R. and Pai, R. S., (2005b). Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibres. **Bioresource Technology**. 96: 1430-1434.
- Sousa, F. W., Sousa, M. J., Oliveria, I. R., Oliverira, A. G., Cavalcante., R. M., Fachine, P. B., Neto.,V.O.S., Keukeleire, D. D., Nascimento., R. F. (2009). Evaluation of low-cost adsorbant for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. **Journal of Environmental Management**. 90: 3340-3344.

- Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions- A review. **Bioresource Technology**. 99: 6017-6027.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. H., Stensel, D. and Metcalf E. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill higher education.
- Tokuda, H., Kuchar, D., Mihara, N., Kubota, N., Matsuda, H. and Fukuta, T. (2008). Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems. **Chemosphere**. 73: 1448–1452.
- Torras, J., Buj, I., Rovira M., Pablo, J. (2012). Chromium recovery from exhausted baths generated in plating processes and its reuse in the tanning industry. **Journal of Hazardous Materials**. 209: 343-347.
- Torresdey G., Tiemann, K. J., Armendariz, V., Oberto, B. L., Chianelli, R. R., Rios, J., Parsons, J. G. and Gamez, G. (2000). Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by agricultural by products of *Avenamonida* (Oat) biomass. **Journal of Hazardous Materials**. 80(2): 175-188
- Trevizan, L. C., Donati, G. L., Nogueira, A. R. A., Nobrega, J. A. (2006). **Microwave-assisted procedure for sample preparation: recent developments: Trends in Sample Preparation**. New York: Nova Science Publishers.
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). (1980). **Ambient water quality criteria for chromium, Ambient water quality criteria for chromium**. Washington: DC: 1980a. Report No EPA-440/5-80-035.
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). (1984). **Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards**. EPA-440/1-84/091g. Washington, DC. U.S. Environmental Protection Agency.
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). (1973). **Processes, procedures and methods to control pollution from mining Activities**.
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA). (1994). **Method 3051a: Microwave assisted dissolution of sediments, sludge, soils and oils**. (2nd ed). Washington, DC: U.S. Gov .Print. Office.
- Volesky, B. (1990). **Biosorption of heavy metals**. U.S. McGril University: CRC Press.

- Volesky, B. and Holan Z.R. (1995). Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Progress**. 11(3): 235-250.
- Wang, L. K., Chen, J.P., Hung, Y, and Shamas, N. K. (2009). **Heavy metals in the environment**. New York: CRC Press.
- Wikipedia. (2010). Hollow cathode lamp [online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Hollow-cathode_lamp.html. Accessed 15 July 2016.
- Yan, Z., Jianguo, J. and Maozhe, C. (2008). MINTEQ modeling for evaluation the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash. **Journal of environmental Science**. 20: 1398-1402.





ภาคผนวก ก

รูปประกอบการทดลอง

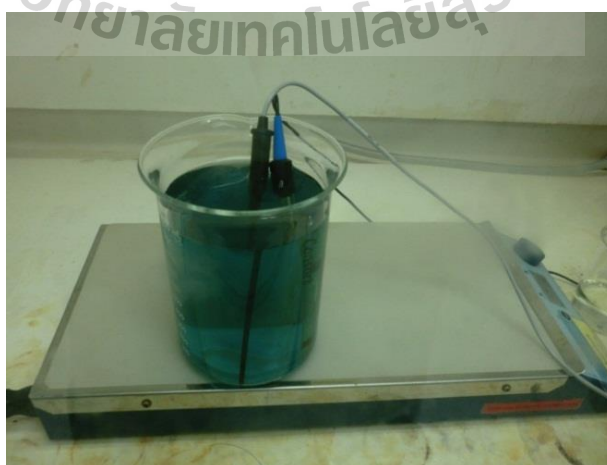
ภาคผนวก ก

ก.1 น้ำเสียที่ใช้ในงานวิจัย

น้ำเสียที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ได้มาจากน้ำทิ้งในกระบวนการชุบโลหะจากโรงงานแห่งหนึ่ง ในจังหวัดสระบุรี ซึ่งน้ำทิ้งในกระบวนการผลิตนี้ไม่รวมกับน้ำทิ้งจากโรงอาหารและห้องสุขา มีความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม นิกเกิล และทองแดงในน้ำเสียดังกล่าวเกินกว่ากฎหมายกำหนด ภาพน้ำเสียที่ยังไม่ผ่านการบำบัดใดๆ (รูป ก.1) การวิจัยครั้งนี้ได้มีกระบวนการเตรียมน้ำเสียโดยทำการรีดิวซ์โครเมียมทั้งหมดให้อยู่ในรูปไดรวาเลนซ์โครเมียม(Cr^{3+}) โดยเติมโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) และทำการต้มที่อุณหภูมิ 60°C น้ำที่ได้เสีภายหลังการรีดิวซ์แสดงในรูป ก.2



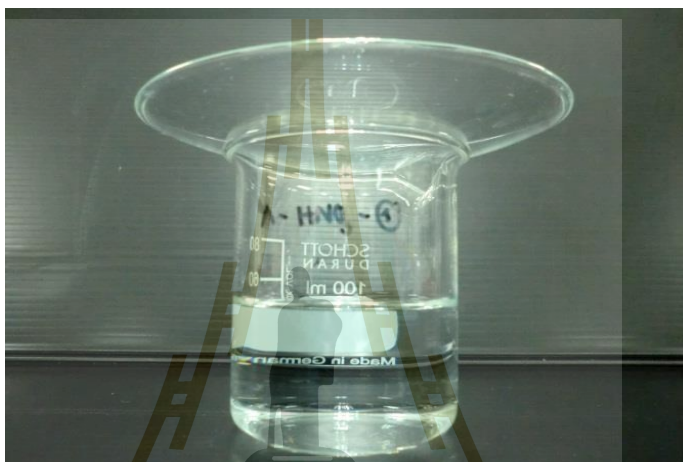
รูปที่ ก.1 น้ำเสียจากโรงงานชุบโลหะที่ใช้ในงานวิจัย



รูปที่ ก.2 น้ำเสียจากการชุบโลหะภายหลังการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์

ก.2 สารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก

เอ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียได้นำมาศึกษาการย่อยด้วยกรดชนิดต่าง ๆ ได้แก่ กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก Aqua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3 v/v) ผู้วิจัยได้เลือกใช้สารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก เพื่อนำมาศึกษาในขั้นตอนการนำโลหะหนักกลับคืน (รูปที่ ก.3) และแสดงตัวอย่างสารละลายภายหลังการนำโลหะหนักกลับคืนแบบคัดเลือกว่าด้วยวิธีการตกตะกอน (รูปที่ ก.4)



รูปที่ ก.3 สารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริก



รูปที่ ก.4 สารละลายเอ้าเปลือกมันสำปะหลังในกรดไนตริกที่ผ่านการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

ก.3 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง มีดังนี้

1. เครื่องอะตอมมิกสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบเปลวไฟ (flame atomic absorption spectrophotometer) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pin AAcle 900F



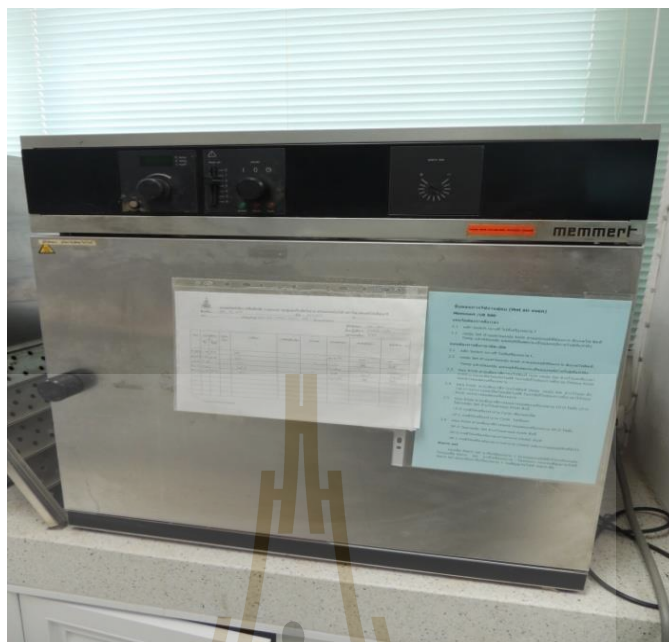
รูปที่ ก.5 เครื่องอะตอมมิกสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบเปลวไฟ

2. เครื่องวัดความเป็นกรด - ด่าง (batch pH meter) ยี่ห้อ Jenway รุ่น 3510



รูปที่ ก.6 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter)

3. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven) ยี่ห้อ Memmert



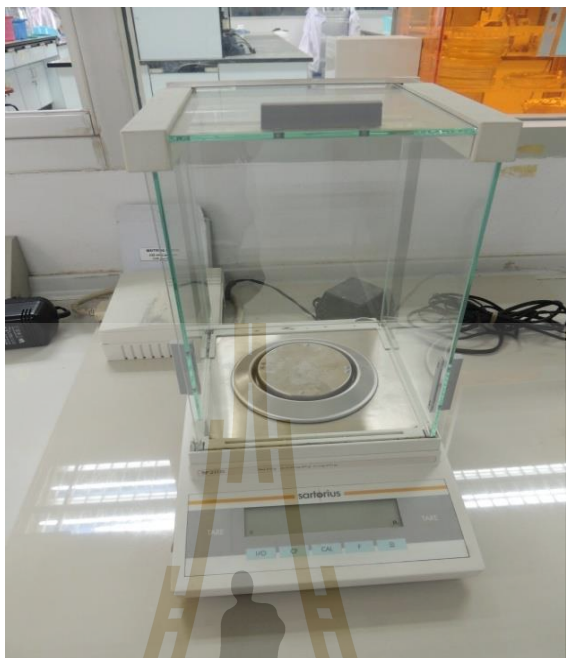
รูปที่ ก.7 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)

4. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ยี่ห้อ Hettich Universal รุ่น UNIVERSAL 32



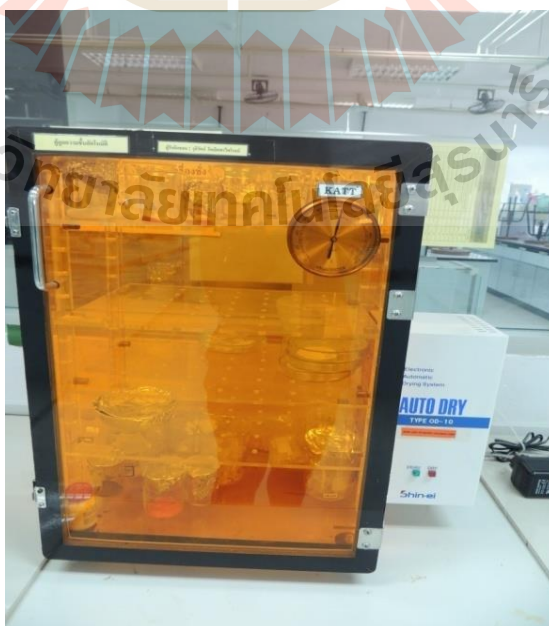
รูปที่ ก.8 เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)

5. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (analytical balance 4 digital) ยี่ห้อ SARTORIUS



รูปที่ ก.9 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (analytical balance 4 digital)

6. ตู้ดูดความชื้นแบบอัตโนมัติ (desiccator)



รูปที่ ก.10 ตู้ดูดความชื้นแบบอัตโนมัติ (desiccator)

7. เครื่องย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) ยี่ห้อ CEM รุ่น MARS 5

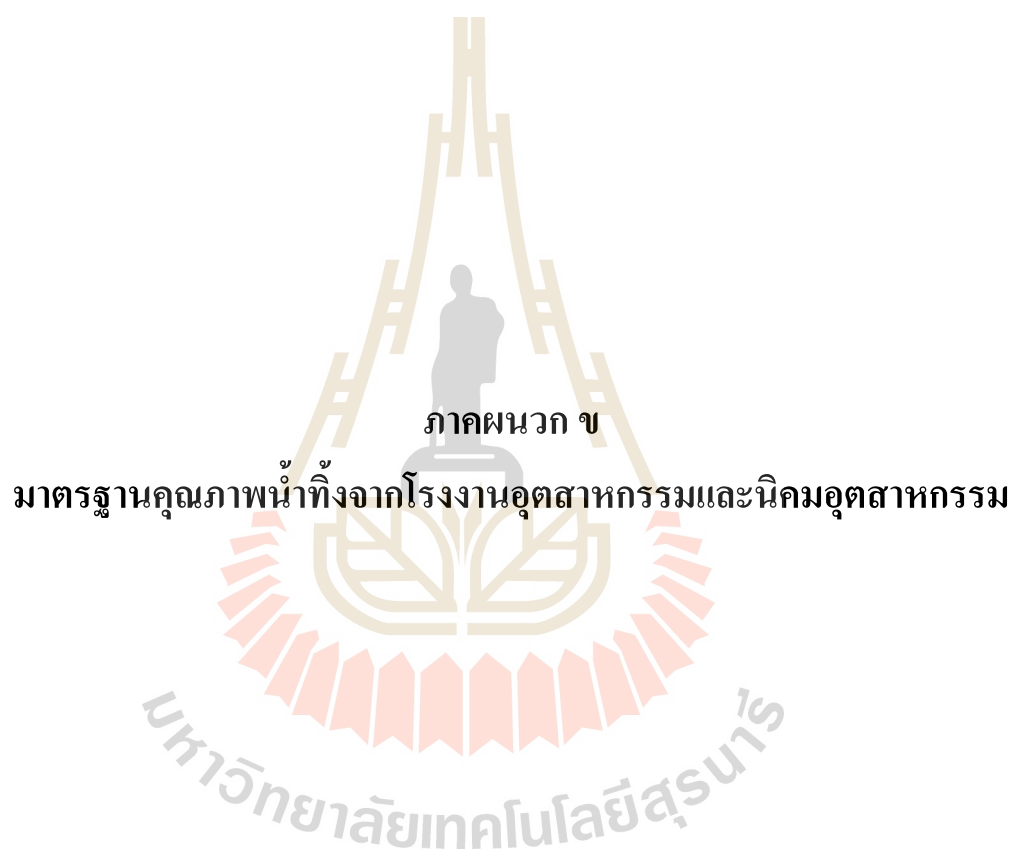


รูปที่ ก.11 เครื่องย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion)

8. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) ยี่ห้อ CARBOLITE



รูปที่ ก.12 เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)



ภาคผนวก ข

มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม

ภาคผนวก ข

ข.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม

ตารางที่ ข.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
1. ค่าความเป็นกรดและด่าง (pH value)	5.5-9.0	pH Meter
2. ค่าทีดีเอส (TDS หรือ Total Dissolved Solids)	ไม่เกิน 3,000 มก./ล.หรืออาจแตกต่างกันแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้งหรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 5,000 มก./ล. น้ำทิ้งที่จะระบายลงแหล่งน้ำกร่อยที่มีค่าความเค็ม (Salinity) เกิน 2,000 มก./ล.หรือลงสู่ทะเลค่าทีดีเอสในน้ำทิ้งจะมีค่ามากกว่าค่าทีดีเอสที่มีอยู่ในแหล่งน้ำกร่อยหรือน้ำทะเลได้ไม่เกิน 5,000 มก.ล.	ระเหยแห้งที่อุณหภูมิ 103-105°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. สารแขวนลอย (Suspended Solids)	ไม่เกิน 50 มก./ล.หรืออาจแตกต่างกันแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้งหรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมหรือประเภทของระบบบำบัดน้ำเสียตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 150 มก./ล.	กรองผ่านกระดาษกรองใยแก้ว (Glass Fiber Filter Disc)
4. อุณหภูมิ (Temperature)	ไม่เกิน 40°C	เครื่องวัดอุณหภูมิ วัดขณะทำการเก็บตัวอย่างน้ำ
5. สีหรือกลิ่น	ไม่เป็นที่พึงรังเกียจ	ไม่ได้กำหนด

ตารางที่ ข.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม (ต่อ)

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
6. ซัลไฟด์ (Sulfide as H ₂ S)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	Titrate
7. ไซยาไนด์ (Cyanide as HCN)	ไม่เกิน 0.2 มก./ล.	กลั่นและตามด้วยวิธี Pyridine Barbituric Acid
8. น้ำมันและไขมัน (Fat, Oil and Grease)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกัน แล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษ เห็นสมควรแต่ไม่เกิน 15 มก./ล.	สกัดด้วยตัวทำละลาย แล้ว แยกหาน้ำหนักของน้ำมัน และไขมัน
9. ฟอรัมาลดีไฮด์ (Formaldehyde)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	Spectrophotometry
10. สารประกอบฟีนอล (Phenols)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	กลั่นและตามด้วยวิธี 4-Aminoantipyrine
11. คลอรีนอิสระ (Free Chlorine)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	Iodometric Method
12. สารที่ใช้ป้องกัน หรือกำจัดศัตรูพืชหรือ สัตว์ (Pesticide)	ต้องตรวจไม่พบตามวิธีตรวจสอบที่ กำหนด	Gas-Chromatography
13. ค่าบีโอดี (5 วันที่ อุณหภูมิ 20°C (Biochemical Oxygen Demand : BOD)	ไม่เกิน 20 มก./ล. หรือแตกต่างกันแล้วแต่ ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือ ประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมตามที่ คณะกรรมการควบคุมมลพิษ เห็นสมควร แต่ไม่เกิน 60 มก./ล.	Azide Modification ที่ อุณหภูมิ 20°C เป็นเวลา 5 วัน

ตารางที่ ข.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม (ต่อ)

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
14. ค่าทีเคเอ็น (TKN หรือ Total Kjeldahl Nitrogen)	ไม่เกิน 100 มก./ล.หรืออาจแตกต่างกันแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้งหรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 200 มก./ล.	Kjeldahl method
15. ค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand : COD)	ไม่เกิน 120 มก./ล.หรืออาจแตกต่างกันแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้งหรือประเภทของโรงงานอุตสาหกรรมตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 400 มก./ล.	Potassium Dichromate Digestion
16. โลหะหนัก (Heavy Metal)		
1. สังกะสี (Zn)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล.	Atomic Absorption
2. โครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ (Hexavalent Chromium)	ไม่เกิน 0.25 มก./ล.	Spectro Photometry ชนิด Direct Aspiration หรือวิธี Plasma Emission
3. โครเมียมชนิดไตรวาเลนต์ (Trivalent Chromium)	ไม่เกิน 0.75 มก./ล.	Spectroscopy ชนิด Inductively Coupled
4. ทองแดง (Cu)	ไม่เกิน 2.0 มก./ล.	Plasma : ICP
5. แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 0.03 มก./ล.	
6. แบเรียม (Ba)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	
7. ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 0.2 มก./ล.	
8. นิกเกิล (Ni)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.	

ตารางที่ ข.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม (ต่อ)

ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน	วิธีวิเคราะห์
9. แมงกานีส (Mn)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล.	Atomic Absorption Spectrophotometry ชนิด Hydride Generation หรือ
10. อาร์เซนิก (As)	ไม่เกิน 0.25 มก./ล.	วิธี Plasma Emission Spectroscopy ชนิด
11. เซเลเนียม (Se)	ไม่เกิน 0.02 มก./ล.	Inductively Coupled Plasma : ICP
12.ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.005 มก./ล.	Atomic Absorption Spectrophotometry ชนิด Cold Vapour Technique

หมายเหตุ: ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ฉบับที่ 3 (พ.ศ. 2539) เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ลงวันที่ 3 มกราคม 2539 ตีพิมพ์ในราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 113 ตอนที่ 13 ลงวันที่ 13 กุมภาพันธ์ 2539

ตารางที่ ข.2 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งอุตสาหกรรมชุบโลหะและการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะสำหรับ
แหล่งเดิม (US EPA, 1984)

Pollutant	Daily Maximum (mg/l)	Maximum Monthly average (mg/l)
Cadmium	0.69	0.26
Chromium	2.77	1.71
Copper	3.38	2.07
Lead	0.69	0.43
Nickel	3.98	2.38
Silver	0.43	0.24
Zinc	2.61	1.48
Cyanide, total	1.20	0.65
Total toxic organics (in term)	4.57	-
Total toxic organics (Final)	2.13	-
Alternative to total cyanide : cyanide, amenable to chlorination	0.86	0.32

หมายเหตุ: US Environmental Protection Agency (US EPA) (1984). Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards. EPA-440/1-84/091g. Washington, DC:U.S. Environmental Protection Agency.

ตารางที่ ข.3 มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งอุตสาหกรรมชุบโลหะและการชุบเคลือบผิวด้วยโลหะสำหรับ
แหล่งใหม่ (US EPA., 1984)

Pollutant	Daily Maximum (mg/l)	Maximum Monthly average (mg/l)
Cadmium	0.11	0.07
Chromium	2.77	1.71
Copper	3.38	2.07
Lead	0.69	0.43
Nickel	3.98	2.38
Silver	0.43	0.24
Zinc	2.61	1.48
Cyanide, total	1.20	0.65
Total toxic organics (Final)	2.13	-
Alternative to total cyanide : cyanide, amenable to chlorination	0.86	0.32

หมายเหตุ: US Environmental Protection Agency (US EPA) (1984). Guidance manual
for electroplating and metal finishing pretreatment standards. EPA-440/1-84/091g.
Washington, DC:U.S. Environmental Protection Agency.



ภาคผนวก ค

ผลการทดลองการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ค

ค.1 ผลการทดลองการดูดซับโลหะหนักโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง

ตารางที่ ค.1 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังที่ pH 2 4 และ 5

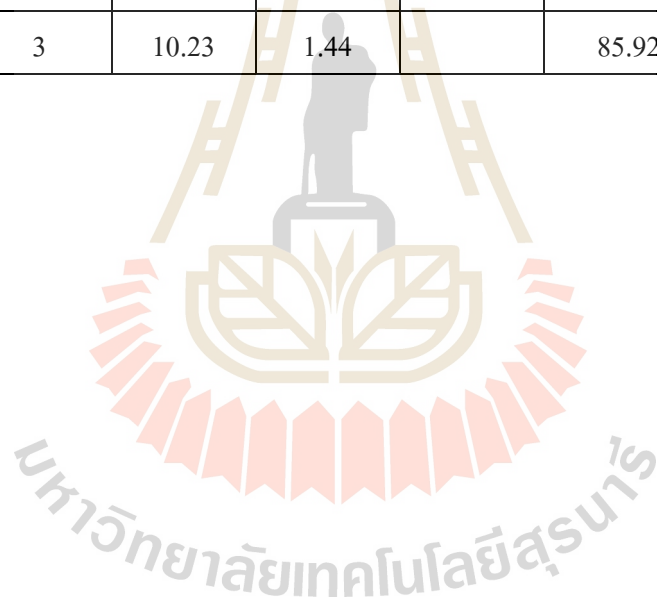
pH	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
2	1	9.91	9.71	0.05	2.02	4.58
	2	10.13	9.61		5.13	
	3	10.32	9.64		6.59	
4	1	9.91	0.03	0.01	99.70	99.64
	2	10.13	0.04		99.61	
	3	10.32	0.04		99.61	
5	1	9.91	2.48	0.09	74.97	75.32
	2	10.13	2.52		75.12	
	3	10.32	2.49		75.87	

ตารางที่ ค.2 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังที่ pH 2, 4 และ 5

pH	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
2	1	9.83	0.05	0.01	99.49	99.40
	2	9.98	0.06		99.40	
	3	10.09	0.07		99.31	
4	1	9.83	1.54	0.06	84.33	83.85
	2	9.98	1.64		83.57	
	3	10.09	1.65		83.65	
5	1	9.83	6.25	0.06	36.42	36.65
	2	9.98	6.34		36.47	
	3	10.09	6.35		37.07	

ตารางที่ ค.3 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดเดียวโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังที่ pH 2 4 และ 5

pH	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
2	1	10.45	5.74	0.02	45.07	44.56
	2	10.33	5.64		45.40	
	3	10.23	5.81		43.21	
4	1	10.45	0.06	0.06	99.43	99.52
	2	10.33	0.05		99.52	
	3	10.23	0.04		99.61	
5	1	10.45	1.41	0.04	86.51	86.20
	2	10.33	1.43		86.16	
	3	10.23	1.44		85.92	



ตารางที่ ค.4 ประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์โลหะหนักชนิดผสมโดยใช้เปลือกมันสำปะหลังที่ pH 2 และ 4

โลหะหนัก	pH	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
นิกเกิล	2	1	9.98	9.72	0.04	2.61	2.69
		2	10.03	9.79		2.39	
		3	10.10	9.80		2.97	
	4	1	9.98	0.43	0.04	95.69	95.22
		2	10.03	0.49		95.11	
		3	10.10	0.51		94.95	
โครเมียม	2	1	10.05	0.06	0.03	99.40	99.41
		2	10.12	0.04		99.60	
		3	10.17	0.09		99.12	
	4	1	10.05	6.13	0.05	39.00	39.37
		2	10.12	6.09		39.82	
		3	10.17	6.18		39.23	
ทองแดง	2	1	10.22	9.38	0.03	8.22	7.93
		2	10.25	9.44		7.90	
		3	10.23	9.42		7.92	
	4	1	10.22	0.09	0.04	99.12	98.92
		2	10.25	0.15		98.54	
		3	10.23	0.08		99.22	

ตารางที่ ค.5 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 2

โลหะหนัก	เวลา (นาที)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
นิกเกิล	0	1	8.18	8.18	0.09	0.00	0.00
		2	8.28	8.28		0.00	
		3	8.35	8.35		0.00	
	60	1	8.18	7.79	0.07	4.77	6.16
		2	8.28	7.68		7.25	
		3	8.35	7.81		6.47	
	120	1	8.18	7.58	0.04	7.33	8.29
		2	8.28	7.62		7.97	
		3	8.35	7.55		9.58	
	180	1	8.18	7.19	0.05	12.10	13.57
		2	8.28	7.15		13.65	
		3	8.35	7.10		14.97	
	240	1	8.18	6.81	0.05	16.75	18.09
		2	8.28	6.79		18.00	
		3	8.35	6.72		19.52	
	300	1	8.18	6.89	0.02	15.77	16.68
		2	8.28	6.91		16.55	
		3	8.35	6.87		17.72	

ตารางที่ ค.6 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมันสำปะหลัง
ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 4

โลหะหนัก	เวลา (นาที)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
นิกเกิล	0	1	7.94	7.94	0.04	0.00	0.00
		2	7.98	7.98		0.00	
		3	8.01	8.01		0.00	
	60	1	7.94	6.51	0.03	18.01	17.89
		2	7.98	6.57		17.67	
		3	8.01	6.52		18.60	
	120	1	7.94	5.58	0.02	29.72	30.30
		2	7.98	5.54		30.58	
		3	8.01	5.56		30.59	
	180	1	7.94	4.44	0.06	44.08	43.88
		2	7.98	4.54		43.11	
		3	8.01	4.45		44.44	
	240	1	7.94	2.72	0.05	65.74	65.23
		2	7.98	2.78		65.16	
		3	8.01	2.82		64.79	
	300	1	7.94	2.77	0.05	65.11	65.77
		2	7.98	2.68		66.42	
		3	8.01	2.74		65.79	

ตารางที่ ค.7 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมัน
สำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 2

โลหะ หนัก	เวลา (นาที)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
โครเมียม	0	1	17.67	17.67	0.03	0.00	0.00
		2	17.69	17.69		0.00	
		3	17.72	17.72		0.00	
	60	1	17.67	8.38	0.02	52.57	52.77
		2	17.69	8.37		52.69	
		3	17.72	8.35		52.88	
	120	1	17.67	5.48	0.02	68.99	68.95
		2	17.69	5.51		68.85	
		3	17.72	5.47		69.13	
	180	1	17.67	2.94	0.05	83.36	83.10
		2	17.69	3.04		82.82	
		3	17.72	2.99		83.13	
	240	1	17.67	2.16	0.03	87.78	87.81
		2	17.69	2.14		87.90	
		3	17.72	2.19		87.64	
	300	1	17.67	2.11	0.02	88.06	88.20
		2	17.69	2.07		88.30	
		3	17.72	2.09		88.21	

ตารางที่ ๘.8 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะ โดยใช้เปลือกมัน
สำปะหลัง ณ เวลาต่างๆ ที่ pH 4

โลหะ หนัก	เวลา (นาท)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
โครเมียม	0	1	17.88	17.88	0.01	0.00	0.00
		2	17.89	17.89		0.00	
		3	17.89	17.89		0.00	
	60	1	17.88	12.66	0.02	29.19	29.14
		2	17.89	12.70		29.01	
		3	17.89	12.69		29.07	
	120	1	17.88	11.40	0.04	36.24	36.43
		2	17.89	11.32		36.72	
		3	17.89	11.38		36.39	
	180	1	17.88	11.27	0.03	36.97	36.98
		2	17.89	11.26		37.06	
		3	17.89	11.31		36.78	
	240	1	17.88	10.82	0.04	39.49	39.62
		2	17.89	10.85		39.35	
		3	17.89	10.77		39.80	
	300	1	17.88	10.71	0.02	40.10	40.05
		2	17.89	10.73		40.02	
		3	17.89	10.75		39.91	

ตารางที่ ค.9 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกถั่ว
 สำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 2

โลหะหนัก	เวลา (นาที)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
ทองแดง	0	1	6.78	6.78	0.04	0.00	0.00
		2	6.82	6.82		0.00	
		3	6.85	6.85		0.00	
	60	1	6.78	4.45	0.04	34.37	33.01
		2	6.82	4.49		34.16	
		3	6.85	4.52		34.01	
	120	1	6.78	3.47	0.04	48.82	48.13
		2	6.82	3.51		48.53	
		3	6.85	3.44		49.78	
	180	1	6.78	2.93	0.03	56.78	56.27
		2	6.82	2.95		56.74	
		3	6.85	2.90		57.66	
	240	1	6.78	2.65	0.02	60.91	60.57
		2	6.82	2.64		61.29	
		3	6.85	2.62		61.75	
	300	1	6.78	2.47	0.03	63.57	63.64
		2	6.82	2.44		64.22	
		3	6.85	2.41		64.82	

ตารางที่ ค.10 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้เปลือกมัน
สำปะหลัง ณ เวลาต่าง ๆ ที่ pH 4

โลหะหนัก	เวลา (นาที)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
ทองแดง	0	1	6.82	6.82	0.02	0.00	0.00
		2	6.83	6.83		0.00	
		3	6.85	6.85		0.00	
	60	1	6.82	3.58	0.02	47.51	47.80
		2	6.83	3.57		47.73	
		3	6.85	3.60		47.45	
	120	1	6.82	2.44	0.03	64.22	64.55
		2	6.83	2.45		64.13	
		3	6.85	2.39		65.11	
	180	1	6.82	1.12	0.06	83.58	82.88
		2	6.83	1.17		82.87	
		3	6.85	1.23		82.04	
	240	1	6.82	0.85	0.03	87.54	87.09
		2	6.83	0.90		86.82	
		3	6.85	0.89		87.01	
	300	1	6.82	0.81	0.04	88.12	87.65
		2	6.83	0.85		87.55	
		3	6.85	0.88		87.15	

ตารางที่ ค.11 ประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้ปริมาณเปลือกมัน
สำปะหลังต่างๆ ที่ pH 2 และ pH 4

pH	ปริมาณเปลือก มันสำปะหลัง (กรัม)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
2	2.5	1	8.15	6.79	0.09	16.69	15.93
		2	8.18	6.97		14.79	
		3	8.21	6.87		16.32	
	5	1	8.15	3.49	0.10	57.24	57.52
		2	8.18	3.37		58.76	
		3	8.21	3.57		56.57	
	7.5	1	8.15	3.14	0.13	61.53	59.83
		2	8.18	3.37		58.81	
		3	8.21	3.35		59.15	
4	2.5	1	8.02	2.73	0.01	65.93	65.80
		2	7.99	2.74		65.75	
		3	7.92	2.71		65.73	
	5	1	8.02	1.71	0.03	78.68	78.14
		2	7.99	1.77		77.85	
		3	7.92	1.75		77.90	
	7.5	1	8.02	0.56	0.02	93.04	93.10
		2	7.99	0.53		93.35	
		3	7.92	0.56		92.90	

ตารางที่ ค.12 ประสิทธิภาพการดูดซับโครเมียมในน้ำเสียจากการชุบโลหะโดยใช้ปริมาณเปลือกมัน
สำปะหลังต่าง ๆ ที่ pH 2 และ pH 4

pH	ปริมาณเปลือก มันสำปะหลัง (กรัม)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
2	2.5	1	17.67	2.10	0.02	88.13	88.15
		2	17.65	2.07		88.26	
		3	17.69	2.11		88.06	
	5	1	17.67	0.02	0.01	99.87	99.86
		2	17.65	0.02		99.87	
		3	17.69	0.03		99.83	
	7.5	1	17.67	0.01		99.94	99.94
		2	17.65	0.01		99.94	
		3	17.69	0.01		99.94	
4	2.5	1	17.88	10.72	0.01	40.06	40.00
		2	17.85	10.73		39.91	
		3	17.91	10.74		40.04	
	5	1	17.88	7.21	0.05	59.69	59.48
		2	17.85	7.30		59.13	
		3	17.91	7.23		59.63	
	7.5	1	17.88	2.20	0.07	87.69	88.11
		2	17.85	2.09		88.27	
		3	17.91	2.08		88.37	

ตารางที่ ค.13 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงในน้ำเสียจากการชุบโลหะ โดยใช้ปริมาณเปลือกมันสำปะหลังต่าง ๆ ที่ pH 2 และ pH 4

pH	ปริมาณเปลือกมันสำปะหลัง (กรัม)	ซ้ำที่	C_i	C_f	S.D.	%A	% A เฉลี่ย
2	2.5	1	6.80	2.37	0.12	65.15	64.24
		2	6.83	2.58		62.23	
		3	6.84	2.37		65.35	
	5	1	6.80	1.79	0.08	73.68	74.16
		2	6.83	1.83		73.21	
		3	6.84	1.67		75.58	
	7.5	1	6.80	0.23	0.03	96.62	96.24
		2	6.83	0.25		96.34	
		3	6.84	0.29		95.76	
4	2.5	1	6.85	0.85	0.04	87.65	87.62
		2	6.82	0.88		87.03	
		3	6.83	0.81		88.17	
	5	1	6.85	0.03	0.041	99.56	99.56
		2	6.82	0.03		99.56	
		3	6.83	0.03		99.56	
	7.5	1	6.85	0.01		99.85	99.85
		2	6.82	0.01		99.85	
		3	6.83	0.01		99.85	



ภาคผนวก ง

ผลการทดลองการศึกษานิตของกรดในการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังที่ผ่าน
การดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียจากการชุบโลหะ

ภาคผนวก ง

ง.1 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

การศึกษานี้ใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวนของข้อมูลโดยใช้ ANOVA (Analysis of Variance) แบบนอนพารามेटริก (nonparametric) โดยวิธีของ Kruskal-Wallis เมื่อพบว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติระหว่างแต่ละตัวอย่างแล้วจะทำการทดสอบโดยวิธี Duncan's multiple range test ซึ่งจะทดสอบให้ทราบว่าค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของ นิกเกิล โครเมียม และทองแดงในสารละลายภายหลังจากการย่อยเถ้าเปลือกมันสำปะหลังด้วยคั้น ไมโครเวฟนั้นมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติหรือไม่ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ตารางที่ ง.1 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นนิกเกิลในสารละลายเถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

ชนิดกรด	ซ้ำที่	ความเข้มข้นนิกเกิลในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)					
		ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ค่าเฉลี่ย	S.D.	*
Aqua regia	1	25.89	25.95	26.10	25.99	0.01	a
Aqua regia	2	25.97	25.90	26.09	25.99		
Aqua regia	3	25.95	25.99	25.95	25.97		
ค่าเฉลี่ย 3 หลอด					25.98		
กรดไนตริก	1	25.05	25.03	25.15	25.08	0.37	b
กรดไนตริก	2	24.95	25.08	25.15	25.07		
กรดไนตริก	3	25.12	25.15	25.15	25.14		
ค่าเฉลี่ย 3 หลอด					25.10		
กรดไฮโดรคลอริก	1	24.23	24.23	24.32	24.26	0.34	c
กรดไฮโดรคลอริก	2	24.80	24.97	24.87	24.88		
กรดไฮโดรคลอริก	3	24.28	24.31	24.32	24.31		
ค่าเฉลี่ย 3 หลอด					24.48		

หมายเหตุ: * แสดงความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดย ANOVA และ Duncan's multiple range test
ตัวอักษรที่เหมือนกันถือว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
(ค่านัยสำคัญเท่ากับ 0.027)

ตารางที่ ๖.2 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโครเมียมในสารละลายถ้าเปลือกมันสำปะหลัง

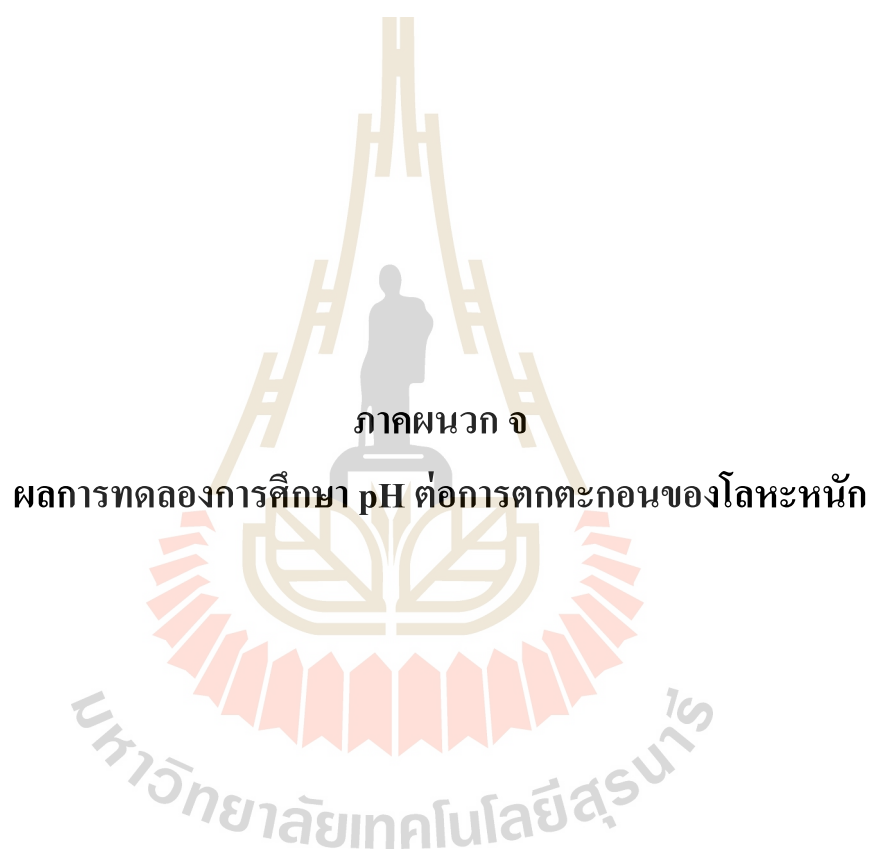
ชนิดกรด	ซ้ำที่	ความเข้มข้นโลหะหนักในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)					
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	S.D.	*
Aqua regia	1	52.13	53.60	54.60	53.44	0.59	a
Aqua regia	2	54.35	54.60	54.88	54.61		
Aqua regia	3	53.75	53.92	53.92	53.86		
ค่าเฉลี่ย 3 หลอด				53.97			
กรดไนตริก	1	54.65	54.71	54.79	54.72	0.03	a
กรดไนตริก	2	54.58	54.81	54.77	54.72		
กรดไนตริก	3	54.79	54.90	54.63	54.77		
ค่าเฉลี่ย 3 หลอด				54.74			
กรดไฮโดรคลอริก	1	53.13	53.52	53.08	53.24	0.58	a
กรดไฮโดรคลอริก	2	54.08	55.31	53.79	54.40		
กรดไฮโดรคลอริก	3	53.75	53.75	53.94	53.81		
ค่าเฉลี่ย 3 หลอด				53.82			

หมายเหตุ: * แสดงความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดย ANOVA และ Duncan's multiple range test
ตัวอักษรที่เหมือนกันถือว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
(ค่านัยสำคัญเท่ากับ 0.059)

ตารางที่ 3.3 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นทองแดงในสารละลายเจ้าเปลือกมันสำปะหลัง

ชนิดกรด	ซ้ำที่	ความเข้มข้นโลหะหนักในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)					
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	S.D.	*
Aqua regia	1	24.62	24.64	24.66	24.64	0.12	a
Aqua regia	2	24.58	24.66	24.73	24.66		
Aqua regia	3	24.42	24.39	24.52	24.44		
		ค่าเฉลี่ย 3 หลอด			24.58		
กรดไนตริก	1	23.10	23.13	23.15	23.13	0.07	a
กรดไนตริก	2	23.06	23.06	23.08	23.07		
กรดไนตริก	3	23.19	23.21	23.23	23.21		
		ค่าเฉลี่ย 3 หลอด			23.14		
กรดไฮโดรคลอริก	1	23.27	23.29	23.33	23.30	0.44	a
กรดไฮโดรคลอริก	2	22.49	22.37	22.76	22.54		
กรดไฮโดรคลอริก	3	22.61	22.53	22.53	22.55		
		ค่าเฉลี่ย 3 หลอด			22.80		

หมายเหตุ: * แสดงความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดย ANOVA และ Duncan's multiple range test ตัวอักษรที่เหมือนกันถือว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % (ค่านัยสำคัญเท่ากับ 0.059)



ภาคผนวก จ

ผลการทดลองการศึกษา pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนัก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก จ

จ.1 ผลการทดลองการศึกษา pH ต่อการตกตะกอนของโลหะหนัก

ตารางที่ จ.1 ประสิทธิภาพการตกตะกอนนิกเกิลในสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

pH	ซ้ำที่	C _a	C _b	S.D.	%P	% P เฉลี่ย
4	1	24.97	24.97	0.02	0.00	0.08
	2	25.00	24.97		0.12	
	3	25.03	25.00		0.12	
5	1	24.97	24.91	0.02	0.24	0.28
	2	25.00	24.93		0.28	
	3	25.03	24.95		0.32	
7	1	24.97	24.89	0.03	0.32	0.29
	2	25.00	24.94		0.24	
	3	25.03	24.95		0.32	
10	1	24.97	0.03	0.01	99.88	99.85
	2	25.00	0.04		99.84	
	3	25.03	0.04		99.84	
12	1	24.97	1.43	0.01	94.27	94.24
	2	25.00	1.44		94.24	
	3	25.03	1.45		94.21	
14	1	25.01	24.76	0.03	1.00	0.96
	2	25.03	24.78		1.00	
	3	25.03	24.81		0.88	

หมายเหตุ:

C_a : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์ก่อนการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)C_b : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์หลังการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

%P : ร้อยละการตกตะกอนโลหะหนัก

S.D.: Standard Deviation ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ตารางที่ ๑.2 ประสิทธิภาพการตกตะกอนโครเมียมในสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

pH	ซ้ำที่	C _a	C _b	S.D.	%P	% P เฉลี่ย
4	1	54.97	54.66	0.02	0.56	0.61
	2	54.99	54.70		0.53	
	3	55.09	54.68		0.74	
5	1	54.97	2.55	0.05	95.36	95.46
	2	54.99	2.48		95.49	
	3	55.09	2.46		95.53	
7	1	54.97	N.D.		99.98	99.98
	2	54.99	N.D.		99.98	
	3	55.09	N.D.		99.98	
10	1	54.97	N.D.		99.98	99.98
	2	54.99	N.D.		99.98	
	3	55.09	N.D.		99.98	
12	1	54.97	0.03		99.95	99.98
	2	54.99	0.05		99.91	
	3	55.09	0.05		99.91	
14	1	54.97	10.07	0.06	81.68	81.58
	2	54.99	10.15		81.54	
	3	55.09	10.18		81.52	

หมายเหตุ:

C_a : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์ก่อนการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_b : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์หลังการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

N.D.: เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

%P : ร้อยละการตกตะกอนโลหะหนัก

S.D.: Standard Deviation ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ตารางที่ ๓.3 ประสิทธิภาพการตกตะกอนทองแดงในสารละลายโลหะหนักสังเคราะห์ที่ pH ต่าง ๆ

pH	ซ้ำที่	C _a	C _b	S.D.	%P	% P เฉลี่ย
4	1	24.97	24.88	0.03	0.36	0.40
	2	25.02	24.90		0.48	
	3	25.02	24.93		0.36	
5	1	24.97	24.95	0.04	0.08	0.21
	2	25.02	24.91		0.44	
	3	25.02	24.99		0.12	
7	1	24.97	2.22	0.08	91.11	91.03
	2	25.02	2.18		91.29	
	3	25.02	2.33		90.69	
10	1	24.97	N.D.		99.96	99.96
	2	25.02	N.D.		99.96	
	3	25.02	N.D.		99.96	
12	1	24.97	0.77	0.07	96.92	96.64
	2	25.02	0.85		96.60	
	3	25.02	0.90		96.40	
14	1	24.97	23.11	0.12	7.45	7.05
	2	25.02	23.27		6.99	
	3	25.02	23.34		6.71	

หมายเหตุ:

C_a : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์ก่อนการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_b : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายสังเคราะห์หลังการตกตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

N.D.: เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

%P : ร้อยละการตกตะกอนโลหะหนัก

S.D.: Standard Deviation ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ตารางที่ ๑.4 ประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืนจากสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลัง

โลหะหนัก	ซ้ำที่	C_i	C_p (1)	C_p (2)	S.D.	% Rเฉลี่ย
นิกเกิล	1	25.08	0.35	24.74	0.47	98.05
	2	25.07	0.44	23.80		
	3	25.14	0.32	24.17		
ค่าเฉลี่ย		25.10	0.37	24.24		
โครเมียม	1	54.72	53.13	0.27	0.04	97.85
	2	54.72	53.21	0.51		
	3	54.77	53.16	0.40		
ค่าเฉลี่ย		54.74	53.17	0.39		
ทองแดง	1	23.13	21.81	0.21	0.07	95.61
	2	23.07	21.8	0.34		
	3	23.21	21.92	0.28		
ค่าเฉลี่ย		23.14	21.84	0.28		

หมายเหตุ:

C_i : ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลายเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_p : ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ได้จากการละลายตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

N.D.: เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)

% R: ประสิทธิภาพการนำโลหะหนักกลับคืน (ร้อยละ)

S.D.: Standard Deviation ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

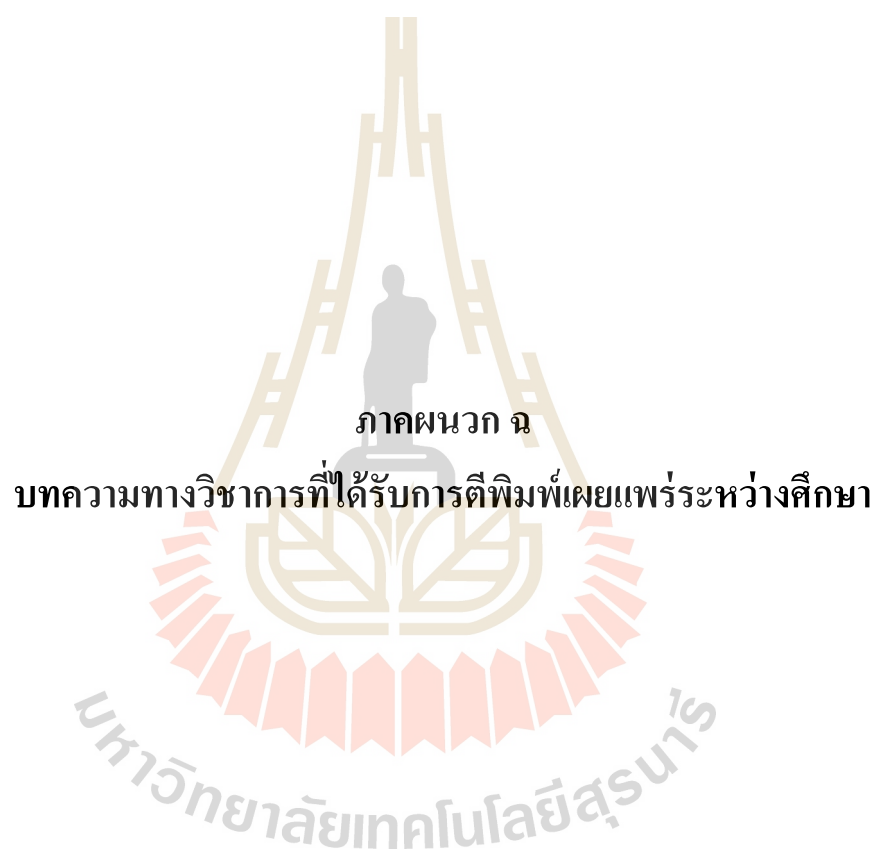
ตารางที่ ๖.5 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นโลหะหนักที่เหลือในสารละลายเข้าเปลือกมันสำปะหลังภายหลัง
การนำโลหะหนักกลับคืน

โลหะหนัก	ซ้ำที่	C _p (1)	C _p (2)	S.D.
นิกเกิล	1		0.19	0.09
	2		0.22	
	3		0.35	
ค่าเฉลี่ย			0.25	
โครเมียม	1	N.D.		
	2	N.D.		
	3	N.D.		
ค่าเฉลี่ย		N.D.		
ทองแดง	1	0.51		0.07
	2	0.57		
	3	0.64		
ค่าเฉลี่ย		0.57		

หมายเหตุ:

C_p : ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ได้จากการละลายตะกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)

N.D. เครื่องมือไม่สามารถตรวจวัดค่าได้ (< 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)



ภาคผนวก ฉ

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ระหว่างศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

Kanokphon Phaisanthia, Siraporn Potivichayanon, Nares Chuersuwan, and
Khanidtha Meevasana (2013). Removal of heavy metals from electroplating
wastewater by cassava peel waste. In proceeding of International conference on
Environmental protection and renewable energy. IISRO 2013 (pp 125 -130).
Pattaya, Thailand.

โดยได้รับรางวัล Certificate for Best Paper for IISRO 2013 ในการประชุมวิชาการระดับ
นานาชาติดังกล่าว



REMOVAL OF HEAVY METALS FROM ELECTROPLATING WASTEWATER BY CASSAVA PEEL WASTE

Kanokphon Phaisanthia^a, Siraporn Potivichayanon^a, Nares Chuersuwan^a, and Khanidtha Meevasana^b

^aSchool of Environmental Health, ^bSchool of Occupational Health and Safety,
Institute of Medicine, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand
Kanokphon.phai@gmail.com

The corresponding author: Siraporn Potivichayanon, siraporn@sut.ac.th

ABSTRACT

Cassava peel, the agro-waste produced from starch or the bioethanol industry, can be used as a biosorbent for the removal of heavy metals from wastewater. The advantages of cassava waste are low-cost and high efficiency for heavy metals removal. However, its capability to treat real wastewater loaded with multi-heavy metals such as nickel, chromium, and copper has never been reported. The main objective of this research was to investigate the optimum factors of heavy metals removal from real electroplating wastewater using cassava peel waste. Adsorption experiments of Ni, Cu and Cr onto cassava peel waste were performed by studying some parameters including contact time, initial pH, and dose of adsorbent. In addition, two difference isotherm models including Langmuir and Freundlich were used to investigate the adsorption process. The results showed the adsorption time reached equilibrium at 300 min. Heavy metals removal efficiency of heavy metals depended on initial pH of wastewater. The result showed that pH 4 was the optimum initial pH for adsorption of Ni and Cu while pH 2 was best for the removal efficiency of chromium for cassava peel waste. The highest removal efficiency of nickel and copper using cassava peel waste was 93% and 99 % at pH 2, respectively, while chromium was 88% at pH 4. Equilibrium modeling of the adsorption isotherm showed that adsorption of three heavy metals on cassava peel waste could be described by Langmuir and Freundlich model. Furthermore, the result of the adsorption isotherm demonstrated that the ability of heavy metal removal (K_f) was in the following order: nickel > chromium > copper at pH 4, respectively. The maximum adsorption capacities for Ni and Cu were 4.33 and 0.23 mg/g at pH 4, respectively. The maximum capacity of chromium was 0.59 mg/g at pH 2.

KEYWORDS: adsorption, electroplating wastewater, heavy metals, cassava peel waste

1. INTRODUCTION

Heavy metals pollution due to the discharge of large amounts of water from industries such as electroplating metallurgy or tannery is of great concern in developing countries [1, 2]. The electroplating processes produce a large volume of wastewater containing toxic or carcinogenic substances including hexavalent and trivalent chromium, copper, nickel, and zinc ion [3]. These heavy metals are non-biodegradable and can be bioaccumulated by organisms. In addition, it is well known that trivalent chromium is an essential nutrient at trace concentrations and hexavalent chromium is highly toxic and carcinogenic

but recently a report stated that Cr(III) ions can decrease immune system activities in human (Table 1). Due to all of these reasons, the treatments of industrial effluents are required prior to discharge in municipal treatment plants or release to streams and the environment. Recently, biosorption process using agricultural waste products are becoming the new alternative for removal of toxic and valuable metals from wastewater because they are selectively, high efficiency, low operational cost and sludge free [1, 2, and 4]. In addition, cassava (*Manihot esculenta*) is an important crop in Thailand. It was used as a raw material for cassava starch industrial and bio-ethanol production. These industrial processes produce a large amount of cassava peel waste. Many studies have been reported on the use of cassava peel waste as a biosorbent for removal of heavy metals from aqueous solutions [5, 6, and 7]. However, no information is available on using cassava peel waste as an adsorbent for bioremediation of multi-heavy metals from real electroplating effluent.

TABLE 1: PERMISSIBLE LIMITS AND HEALTH EFFECTS OF VARIOUS TOXIC HEAVY METALS

Heavy Metal	Permissible limits for industrial effluent discharge (mg/l)			Health Hazards
	Thailand	WHO ^a	U.S.EPA ^b	
Chromium	Cr(III) 0.25	0.5	2.77	Long term of exposure causes decreasing immune system activities in human Suspected human carcinogen, producing lung tumors, allergic dermatitis
	Cr(VI) 0.75			
Nickel	1	-	3.98	Causes chronic bronchitis, reduced lung function, cancer of lungs and nasal sinus
Copper	2	-	3.38	Long term exposure causes irritation of nose, mouth eyes, headache, dizziness stomachache, diarrhea

a. World Health Organization

b. U.S. Environmental Protection Agency

Therefore, this paper aims to investigate the possibility of using cassava peel waste as an alternative adsorbent for nickel, chromium, and copper removal from real electroplating wastewater under different conditions, such as contact time, initial pH of wastewater, and dose of adsorbent.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Preparation of biosorbent

Cassava peel waste was collected from a cassava starch factory in Nakhon Ratchasima, Thailand. Firstly, cassava peel waste was washed with tap water repeatedly to eliminate surface dirt followed by rinsing in distilled water. Subsequently, the peels were dried under the sunlight for 48 h before dehydrating in oven at 105 °C for 24 h until constant weight. Cassava peel wastes were crushed and sieved to certain particle sizes 125 - 420 μm. The final product was finally kept in an airtight plastic bag and stored in desiccator for further use.

B. Preparation of electroplating wastewater

Electroplating wastewater was collected from the electroplating industry in Saraburi, Thailand, containing nickel, chromium, and copper. The wastewater was pre-treated with sodium bisulfite to assure the reduction of Cr (VI) to Cr (III) [3]. Then, the wastewater was diluted four times and the pH was adjusted to 2 and 4 with 0.1 N HCl and 0.1N NaOH solution. The wastewater was stand undisturbed for one night and then filtered using filter paper (Whatman; no. 40) and adjusted pH of wastewater again.

C. Effect of contact time

The flask containing 2.5 g of cassava peel waste samples were added to 100 ml of electroplating wastewater containing nickel, chromium, and copper, and shaken for 60, 120, 180, 240, and 300 min at 200 rpm and 45°C. The flasks were capped in order to prevent evaporation.

D. Effect of PH

The flask containing 2.5 g of cassava peel waste was added to 100 ml of wastewater, the pH was adjusted to 2 and 4 and shaken at 200 rpm and 45 °C for 300 min of contact time between biosorbent and wastewater. Then, the residual heavy metals concentrations were analyzed.

E. Effect of adsorbent dosage

The flasks containing 2.5, 5, and 7.5 g of cassava peel waste were mixed with 100 ml of electroplating wastewater containing Ni, Cr, and Cu, that was adjusted for pH to 2 and 4. These mixtures were shaken at 200 rpm at 45°C for 300 min to reach equilibrium. In all case, after contact, the cassava peel waste was loaded with heavy metals and removed from wastewater by centrifuge at 4,000 rpm for 5 min to separate biosorbent from

wastewater and then filtered using filter paper (Whatman; no. 40). The residual Cr, Cu and Ni in wastewater were determined by flame atomic adsorption spectrophotometer. The heavy metal removal percentage can be calculated as follow:

$$\text{Removal percentage} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

where C_i and C_f are the initial and final concentration, respectively. The heavy metals uptake capacity, q , can be calculated from the difference between the initial and equilibrium concentrations as shown in the following equation:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{M} V \quad (2)$$

where q is the adsorbed cassava peel waste quantity per gram of biomass at any time (mg/g), M the adsorbent dosage (g), and V the solution volume (l).

F. Adsorption isotherm study

Langmuir and Freundlich isotherm models were used to evaluate the adsorption onto cassava peel waste. Freundlich isotherm is capable of describing the adsorption of organic and inorganic compounds on a wide variety of adsorbent including biosorbent [8]. This equation has the following form.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Equation (3) can be also expressed in a linearized logarithmic form.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Another wide spread-used model for describing heavy metals sorption to biosorbent is the Langmuir model. The Langmuir equation relates the coverage of molecules on a solid surface to concentration of a medium above the solid surface at a fixed temperature [8]. The Langmuir equation can be written in the following form.

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

This equation is often written in linear forms.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (6)$$

or

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (7)$$

Where q_e (mg/g) and C_e (mg/l) are amount of heavy metals adsorbed on the biosorbent and concentration of heavy metals in wastewater at equilibriums, respectively; q_{\max} is the maximum adsorption capacity (mg/g), K_f (mg/g) · (l · mg)^{1/n} is the Freundlich exponent

related to the adsorption intensity and K_L (1/mg) is the Langmuir constant which is related to the affinity of the sorbate to the sorbent.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Effect of contact time

To find the optimum contact time for adsorption, 2.5 g of cassava peel waste was mixed in 100 ml of electroplating wastewater contained nickel, copper, and chromium and adjusted for pH to 2 and 4, respectively. As shown in Fig. 1 (a), (b) and (c), rapid adsorptions of Ni, Cu, and Cr were observed at both pH 2 and 4 during the 60 to 120 min of biosorbent contact. After 240 min, the adsorption processes were slowly and then the increment became stable until it reached equilibrium at 300 min. In addition, the kinetics of heavy metals adsorption depends on the biosorbent surface, the active sites of the adsorbent become involved in heavy metals complexation as soon as the adsorbent is introduced into the system [6]. However, the overall removal process may be controlled by one or more steps (e.g., external diffusion, intra-particle diffusion and adsorption on the surface of biosorbent [9]. In this study, the data showed the optimum contact time on the cassava peel waste was 300 min. Other research have been shown optimum contact time on cassava peel waste to be 60 to 120 min by using synthetic solution containing single metal [4, 5]. However, similar trend of optimum contact time on biochars using electroplating wastewater has been reported on 400 min [9].

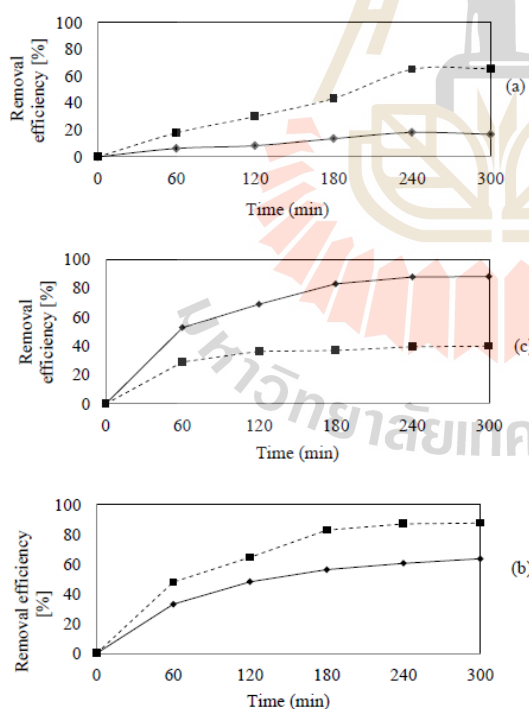


Figure 1 Removal efficiency (%) of nickel (a), copper (b), and chromium (c) by different contact times at pH 2; dark line(◆) and pH4; dash line(■)

B. Effect of pH

The initial pH of electroplating wastewater is a key factor for determining heavy metal removal efficiency [9]. Table 3 and Fig. 2 presented the effect of initial pH value on the removal efficiency of heavy metals. The optimum initial pH for adsorption of chromium was found to be 2, while nickel and Cu were observed at an optimum pH of 4. In addition, 88.2 % of removal efficiency was observed at an initial concentration of chromium, 17.67 mg/l at pH 2. Copper and nickel were shown 87.65 % and 65.65 % of removal at an initial concentration 6.82 and 7.98 mg/l, respectively. Furthermore, the removal efficiency of Ni at pH 4 increased to about triple time of the pH 2. At the same time, the removal efficiency of copper was increased from 63.64 % at pH 2 to 87.65% at pH 4. On the other hand, the chromium removal efficiency at pH 2 was increased to double time, which compared with the initial pH of wastewater at pH 4. Low Ni and Cu removal efficiencies in acidic electroplating wastewater may be due to the competition between these ions and H_3O^+ ions on the surface of the active site, which reduced the amount of Ni and Cu adsorption. The presence of H_3O^+ ions has an effect on heavy metals adsorption due to repulsion force between protonated adsorbent surface and heavy metal cations. As the pH increase, the concentrations of H_3O^+ ions are decreased and the repulsion forces between adsorbent and adsorbate also weaken [10, 11]. Additionally, the cassava peel waste contained cellulosic units including OH, COO, CN, and NH_2 function, which are the heavy metal binding sites. At acidic condition, pH 2 to 3, the determinant species of Cr ions in electroplating wastewater are $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$ and $Cr_3O_{10}^{3-}$. The chromate anions would be expected to interact more strongly with NH_4^+ ion on the biomass surface [7, 12]. The optimum pH of 2 for Cr adsorption in synthetic wastewater have been reported for cassava (*Manihot esculenta* cranz), *Chlorella vulgaris*, *Rhizopus nigricans* [13, 14] and *Saccharomyces cerevisiae* [15].

C. Adsorption equilibrium

In the study of adsorption equilibrium, the initial concentration of nickel, copper, and chromium in electroplating wastewater were 7.98, 6.83, and 17.67 mg/l, respectively. Five hours of equilibrium time for the adsorption experiment were used to ensure equilibrium conditions at difference doses of cassava peel waste (2.5, 5, and 7.5 g). The Langmuir and Freundlich isotherm equilibrium models were used to evaluate the experimental results. Both Langmuir and Freundlich models were fitted for the experimental data. Fitted both Langmuir and Freundlich model have been reported by [16, 17, and 18]. Furthermore, the Langmuir model was found to fit well with Cu and Cr adsorption data ($R^2 > 0.97$), while the Freundlich model was the best fit for Ni adsorption data. The isothermal constant and correlation coefficients were showed in Table 2. In the Langmuir isotherm, the affinity constant maximum capacity (q_{max} ; mg/g) of Ni, Cr, and Cu were estimated as 4.33 and 0.59 and 0.23 mg/g, respectively. The Langmuir equation

development has four important underlying assumptions: (i), it is assumed that adsorption occurs at a definite localized "site" on the surface; (ii), it is assumed that each site can bind only one molecule of the adsorbing species; (iii), it is assumed that the energy of adsorption (i.e., the strength of bond created between the surface and the adsorbing species) is the same for all sites; (iv), it is assumed that there are no forces of interaction

TABLE II: LINEAR LANGMUIR AND FREUNDLICH ISOTHERM FOR NICKLE CHROMIUM AND COPPER ADSORPTION BY CASSAVA WASTE

Heavy metals	pH	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
		K_f (g/mg)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2
Ni	2	-	-	0.05	-	-	0.07
	4	1.49	1.5	0.97	4.33	0.56	0.94
Cr	2	0.57	6.05	0.93	0.59	1.67	0.99
	4	-	-	0.50	-	-	0.38
Cu	2	-	-	0.55	-	-	0.52
	4	0.25	5.02	0.93	0.23	0.29	0.97

between adjacently adsorbed molecules [19]. The parameter q_{max} which represents the maximum removal capacity of the adsorbent, refers to the complete monolayer on the surface of adsorbent [5]. The K_L value represents the affinity between sorbent and sorbate. It implied a strongly binding strength between chromium and cassava peel waste surface while chromium and nickel had a weaker binding strength to the adsorbent surface. The Freundlich model assumes a heterogeneous adsorbent surface with uneven distribution of adsorption heat and affinity over the solid surface. Although the Freundlich model has widely applied in many adsorption studies, it has been limitation in correlating equilibrium data at a wide range of concentration since this isotherm does not have a saturation limit at high-end concentration [5, 16]. The n values obtained from these experiments were more than 1 ($n > 1$) for Ni, Cr and Cu, which means the adsorbent can effectively adsorb the solute [20].

D. Treatment of electroplating wastewater

The heavy metal concentrations and percentages heavy metal removal were shown in Table 3 and Fig. 2. The maximum percentage of chromium and copper removal was 99.8 and 96.2 % for using 7.5 g of cassava peel waste and adjusted for initial pH of wastewater at pH 2, while nickel removal efficiency was only 59.8 %. On the other hand, at pH 4, the results showed the percentage of Ni removal was increased to 93.1 %, whereas, Cu and Cr removal efficiency were 99.6 and 88.1 %. As can be seen in Table 3, after the heavy metal removal using cassava peel waste and adjusting the pH of electroplating wastewater to 2 and 4, the concentrations of Ni and Cu were below the limits for industrial effluent discharge of Thailand and U.S. EPA (Table 1) [21, 22, and 23]. The

concentration of chromium was below the limit discharge criteria of Thailand at initial pH of electroplating wastewater, which was only in pH 2. However, the concentration of chromium in wastewater adjusted to pH 4 was lower than U.S. EPA and WHO criteria. There for, cassava peel waste has been shown to be effective for Ni, Cr and Cu removal from real electroplating wastewater. In addition, some researchers reported, the multi-heavy metals could be removed by some microorganism. The treatment of wastewater contained multi-heavy metals (Ni, Cu, and Zn) in industrial effluent using dead cell of *Saccharomyces cerevisiae*. The results showed the percentage of heavy metal removal were lower than synthetic solution [3].

TABLE III: BIOREMEDIATION OF ELECTROPLATING WASTEWATER USING CASSAVA PEEL WASTE

Heavy metals	pH	Initial concentration (mg/l)	Final concentration after treated by cassava peel waste (mg/l)		
			Cassava peel waste (g)		
			2.5	5	7.5
Ni	2	8.18±0.03	6.88±0.13	3.48±0.10	3.29±0.13
	4	7.98±0.05	2.73±0.01	1.74±0.03	0.55±0.02
Cr	2	17.67±0.02	2.09±0.01	0.03±0.00	N.D. ^c
	4	17.88±0.00	10.73±0.01	7.24±0.05	2.13±0.07
Cu	2	6.82±0.04	2.44±0.12	1.76±0.08	0.26±0.03
	4	6.83±0.02	0.85±0.04	0.03±0.01	N.D. ^c

c. N.D. is heavy metal concentration are lower than detection limit (<0.01 mg/l)

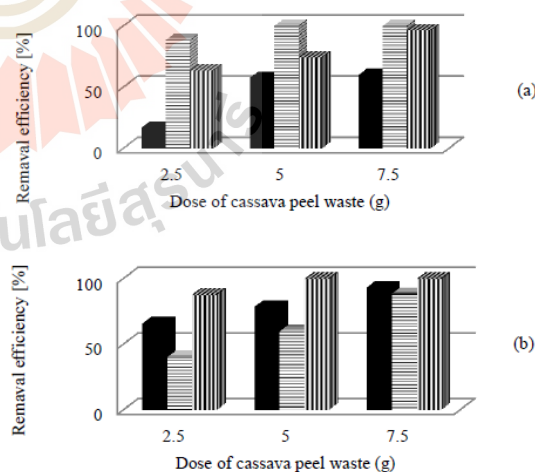


Figure 2 Comparison heavy metals removal efficiency from electroplating wastewater by varied dose of cassava peel waste at pH 2 (a) and pH 4 (b); nickel (dark bar), chromium (horizontal line bar) and copper (vertical line bar)

A comparison of removal capacities of heavy metals by cassava peel waste with other adsorbent are provide in Table 4. The data showed real wastewater containing multi-heavy metals were observed to have lower heavy metals removal efficiency than synthetic wastewater. The differences could be due to the complexation of heavy metals by organic matter presented in the real effluents that might be reducing the efficiency of the bioremediation process [5]. However, the result showed cassava peel waste can be used as an alternative biosorbent for the bioremediation of real electroplating wastewater. Furthermore, it was eco-friendly, inexpensive material and efficient for the removal of multi-heavy metals.

TABLE IV: COMPARISON OF HEAVY METALS ADSORPTION CAPACITIES OF CASSAVA PEEL WASTE WITH OTHER ADSORPBENTS

Adsorbent	q_{max} (mg/g)			Other heavy metals	Condition pH	References
	Ni	Cr	Cu			
Jute fibers	3.37	-	4.23	Zn 3.55	-	[24]
Saw dust (Oak tree)	3.37	1.74	3.6	-	-	[25]
Carrot residue	-	45.09	32.74	Zn 29.61	-	[26]
Sugar crazz bagasse	0.29	-	4.08	Zn 0.90	1.26 ^a	[27]
Cassava peel waste	4.33	0.59	0.23	-	2, 4 ^d	This study

d. real wastewater

IV: CONCLUSION

Cassava peel waste from the starch and ethanol industries can be used as an eco-friendly biosorbent for heavy metal removal from industrial wastewater. Cassava peel waste can be prepared by a simple method and it is cheap and available in large quantities. Using it can reduce the large amount of cassava waste. In this work, the results showed the use of cassava waste is an alternative biosorbent for the bioremediation of real electroplating wastewater containing multi-heavy metals.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported and funded by Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand.

REFERENCES

- [1] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *J Environ Manage*, vol. 92, pp. 407-418, 2011.
- [2] M. A. Barakat, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arab J Chem*, vol. 4, pp. 361-377, 2011.

- [3] M. D. Machado, E. V. Soares and H. M. V. M. Soares, "Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: application to the treatment of real electroplating effluents containing multi-elements", *J Chem Technol Biot*, vol. 85, pp. 1353-1360, 2010.
- [4] A. N. Kosasih, J. Febrianto, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji, "Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot Esculenta*)", *J Hazard Mater*, vol.180, pp. 366-374, 2010.
- [5] A. Kurniawan, A. N. Kosasih, J. Febrianto, Y.-H. Ju, J. Sunarso, N. Indraswati and S. Ismadji, "Evaluation of cassava peel waste as low- cost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism", *Chem Eng J*, vol. 172, pp. 158-166, 2011.
- [6] M. Horsfall Jr, A. A. Abia and A. I. Spiff, "Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresource Technol*, vol. 97, pp. 283-291, 2006.
- [7] M. Horsfall, F. Ogban and E. E. Akporhonor, "Sorption of chromium (VI) from aqueous solution by cassava (*Manihot sculenta* Cranz.) waste Biomass", *Chem & Biodivers*, vol.3, pp. 161- 174, 2006.
- [8] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati I and S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies". *J Hazard Mater*, vol.162 pp. 616-645, 2009.
- [9] X. Tong and R. Xu, "Removal of Cu(II) from acidic electroplating effluent by biochars generated from crop straws", *J Environ Sci*, vol.25, pp. 652-658, 2013.
- [10] M. Horsfall Jr. and A. A. Abia, "Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz)", *Water Res*, vol.37, pp. 4913-4923, 2003.
- [11] A. A. Abia, M. Horsfall Jr and O. Didi, "The use of chemically modified and unmodified cassava waste for the removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution", *Bioresource Technol*, vol.90, pp. 345-348, 2003.
- [12] D. C. Sharma and C. F. Forster, "The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould", *Bioresource Technol*, vol.49, pp. 31-40, 1994.
- [13] B. R. Sudha and T. E. Abraham, "Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by *Rhizopus nigrificans*," *Bioresource Technol*, vol. 79, pp. 73-81, 2001.
- [14] M. Nourbakhsh, Y. Sağ, D. Özer, Z. Aksu, T. Kutsal, and A. Çağlar, "A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters", *Process Biochem*, vol. 29, pp. 1-5, 1994.
- [15] A. I. Ferraz, T. Tavares, and J. A. Teixeira, "Cr(III) Removal and recovery from *Saccharomyces Cerevisiae*", *Chem Eng Journal*, vol. 105, pp. 11-20., 2004.

- [16] K. Marungrueng, P. Pavasant, "Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*". *J Environ Manage*, vol. 78, pp. 268-274, 2006.
- [17] B. M. W. P. K. Amarasinghe and R. A. Williams, "Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater", *Chem Eng J*, vol.132 pp. 299-309, 2007.
- [18] L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang and X. Zhu, "Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*", *J Hazard Mater*, vol.143, pp. 220-225, 2007.
- [19] D. O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*, Washington D.C.: Lewis, 1999, pp. 39 - 42.
- [20] M. Haohan, "Efficiency of chromium adsorption by used coffee grounds", M.Sc. thesis, Dept. Appropriate Technology for resources and Environmental development, Mahidol Univ., Thailand, 2007.
- [21] US Environmental Protection agency (US-EPA), "Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards". EPA-440/1-84/091g, Washington DC, 1984.
- [22] Notification of Ministry of Industry, Industrial water pollution discharge regulation, 1996. (In Thai)
- [23] Notification Ministry of Science Technology and environment, Industrial water pollution discharge regulation, 1996. (in Thai)
- [24] S.R. Shukla and R.S. Pai, "Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibers". *Bioresource Technol*, vol.96, pp. 1430-1438, 2005.
- [25] M.E. Argan, S. Dursun, C. Ozdemir and M. Karatas, "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics". *J Hazard Mater*, vol.141, pp. 77-85, 2007.
- [26] B. Nasernejad, T.E. Zadeh, B.B. Pour, M.E. Bygi and A.Zamani, "Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues". *Process Biochem*, vol. 40, pp. 1319 - 1322, 2007.
- [27] F. W. Sousa, M. J. Sousa, I. R. N. Oliveira, A. G. Oliveira, R. M. Cavalcante, P. B. A. Fechine, V. O. S. Neto, D. de Keukeleire and R. F. Nascimento, "Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory", *J Environ Manage*, vol.90, pp. 3340-3344, 2009.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวกนกพร ไพรสันเทียะ เกิดเมื่อวันที่ 6 เมษายน พ.ศ. 2530 ที่จังหวัดนครราชสีมา เริ่มศึกษาชั้นประถมต้นถึงปลายที่โรงเรียนวัดสระแก้ว ศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นและตอนปลายที่โรงเรียนบุญวัฒนา และสำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วทบ.) สาขาวิชาอาชีวอนามัยและความปลอดภัย เกียรตินิยมอันดับสอง สำนักวิชาแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เมื่อปีการศึกษา 2551 เมื่อจบการศึกษาได้เข้าทำงานที่บริษัทเอกชนแห่งหนึ่ง ในจังหวัดพระนครศรีอยุธยา ในตำแหน่ง หัวหน้าแผนกความปลอดภัยและสิ่งแวดล้อม จนกระทั่งถึงปี พ.ศ. 2554 จึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชามลพิษ สิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย สำนักวิชาแพทยศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งในขณะที่ศึกษาได้รับทุนการศึกษา ประเภททุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอกจากกองทุนสนับสนุนการวิจัยพัฒนา (ทุน OROG) โครงการการผลิตเอทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์โดยเชื้อจุลินทรีย์

ผลงานวิจัย : ได้นำเสนอบทความวิชาการเรื่อง “Removal of heavy metals from electroplating wastewater by cassava peel waste. ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ International conference on Environmental protection and renewable energy ในวันที่ 7 กันยายน พ.ศ. 2556 ณ โรงแรม โอบริสพัตยา จังหวัดชลบุรี โดยได้รับรางวัล Certificate for Best Paper for IISRO 2013

ผลงานวิจัยตามข้อกำหนดทุน ประเภททุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอกจากกองทุนสนับสนุนการวิจัยพัฒนา (ทุน OROG) : ได้นำเสนอบทความวิชาการ เรื่อง “Ethanol production from carbon-rich gases by a new mixed culture of bacteria” ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 2nd International conference of Engineering and Applied Science ในระหว่างวันที่ 15-17 มีนาคม พ.ศ. 2556 ณ เมืองโตเกียว ประเทศญี่ปุ่น