

การดูดซับนิกเกิล (Ni^{2+}) โดยแกลบและแกลบที่ปรับสภาพ

Adsorption of Nickel (Ni^{2+}) by Rice Husk and Modified Rice Husk

นิธิศ นามชารี¹, ปานใจ สือประเสริฐสิทธิ์², ธาตุกร พระบำรุง³

Nitit Namcharee¹, Panjai Saueprasearsit², Thayukorn Prabamroong³

Received: 17 August 2017 ; Accepted: 19 December 2017

บทคัดย่อ

การศึกษาการบำบัดนิกเกิล (Ni^{2+}) ด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้แกลบและแกลบที่ปรับสภาพด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification เป็นตัวดูดซับ โดยปัจจัยการดูดซับที่ทำการศึกษารวมประกอบด้วย ความเป็นกรด-ด่าง ระยะเวลาสัมผัส และอุณหภูมิ นอกจากนี้ ได้มีการศึกษากลไกการดูดซับ โดยทำการศึกษาไอโซเทอร์ม จลนศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์การดูดซับ รวมถึงการคายซับเพื่อหาวิธีการในการจัดการวัสดุดูดซับหลังผ่านการดูดซับ

ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมต่อการดูดซับคือที่ pH 5 ระยะเวลาสัมผัส 60 นาที ความเข้มข้นของนิกเกิลเริ่มต้น และอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ 30 องศาเซลเซียส ซึ่งในสภาวะดังกล่าวความสามารถในการดูดซับของแกลบและแกลบ ที่ปรับสภาพ สูงสุด 2.80 และ 3.20 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และเมื่อนำผลการศึกษายปัจจัยมาศึกษากลไกการดูดซับพบว่า ไอโซเทอร์ม การดูดซับสอดคล้องกับสมการ Langmuir เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องกับ Pseudo-Second-Order ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ขั้นตอนในการกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาการดูดซับทางเคมี ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) ผลจากการศึกษาการคายซับพบว่าแกลบและแกลบที่ปรับสภาพประสิทธิภาพมีประสิทธิภาพการคายซับค่อนข้างต่ำ ประสิทธิภาพการคายซับสูงสุดที่ความเข้มข้นของกรดไนตริก ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ มีค่าเพียง 22.99%, 29.19% ตามลำดับ จากการศึกษาการคายซับวัสดุหลังจากผ่านการดูดซับควรนำไปฝังกลบอย่างปลอดภัยเนื่องจากประสิทธิภาพการคายซับค่อนข้างต่ำทำให้ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมได้น้อย

คำสำคัญ: แกลบ แกลบที่ปรับสภาพ การดูดซับ นิกเกิล

Abstract

This research studied adsorption of Nickel (Ni^{2+}) by rice husk and modified rice husk by the Alkali-Acid Modification. The adsorption factors studied were the acid – base , contact time and temperature. Moreover, we studied adsorption in isotherm thermodynamics, kinetics and also desorption.

The optimum condition for adsorption was pH 5 with a contact time of 60 minutes and the initial concentration of Nickel was 50 mg/l of 30°C, in which conditions, the adsorption capacity was 2.80 and 3.20 milligrams per liter, respectively. The results of the study conducted by the mechanism of adsorption isotherms that's match with the Langmuir equation, the adsorption of monolayer, Kinetic match to Pseudo Second Order Reaction to absorption the second stage, get diffusion within the pores volume and equilibrium. Reaction can occur by itself. That's an Exothermic Reaction. The results of the desorption study showed that rice husk and modified rice husk perform the desorption when the concentration of nitric acid solution of 1.5 M is 22.99% and 29.19% respectively. After the study of desorption, material should be safely landfilled because of its low effect on the environment.

Keywords: rice husk, modified rice husk, adsorption, nickel

¹ นิสิตระดับปริญญาโท หลักสูตรเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม, คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

^{2,3} อาจารย์, คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

¹ Master Degree's Student, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham, 44150, Thailand. Max.nitit@gmail.com

^{2,3} Lecturer, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham, 44150, Thailand. panjai@msu.ac.th

บทนำ

ปัจจุบันได้มีการนำโลหะหนักมาใช้อย่างกว้างขวางโดยเฉพาะอย่างยิ่งนิเกิลที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตแบตเตอรี่สแตนเลส และอุตสาหกรรมชุบโลหะ¹ เมื่อมีการนำมาใช้โอกาสที่โลหะหนักจะปนเปื้อนลงสู่ธรรมชาติก็มีมากขึ้น โดยมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมอนุญาตให้มีนิเกิลปนเปื้อนมากับน้ำเสียไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร² ผลกระทบของนิเกิลที่มีต่อสุขภาพมีทั้งชนิดเฉียบพลันและเรื้อรัง ทำให้เกิดความผิดปกติในกระดูกและ ไชสันหลัง ทำให้ปวดอึดเสบและเสียชีวิตได้ จากผลกระทบดังกล่าว นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยจำนวนมากพยายามที่จะหาวิธีการบำบัดสารดังกล่าว ซึ่งวิธีการบำบัดที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น การตกตะกอนทางเคมี การกรองแบบผกกลับ แต่ต้องใช้งบประมาณที่สูง สำหรับงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจที่จะใช้วิธีการดูดซับ เนื่องจาก ไม่มีความซับซ้อนและง่ายต่อการปฏิบัติ ในการดูดซับ ในงานวิจัยผู้วิจัยได้มีการใช้แกลบและแกลบที่ปรับสภาพโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับกรดซิตริกโดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนกลุ่มฟังก์ชันกันอลของไฮดรอกซิลให้เป็นคาร์บอกซิลิกเพื่อเพิ่มประจุลบให้กับวัสดุ โดยในขั้นตอนการศึกษาผู้วิจัยได้ทำการศึกษัจจัยต่างๆ เช่น ความเป็นกรด-ด่าง ระยะเวลาสัมผัส ความเข้มข้นและอุณหภูมิที่มีผลต่อการดูดซับ เพื่อนำมาอธิบายไอโซเทอร์มจลนศาสตร์ อุณหพลศาสตร์ และได้มีการศึกษาการคายซับเพื่อหาแนวทางในการจัดการกับวัสดุหลังการดูดซับ ที่เหมาะสม

อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียมแกลบ

การเตรียมแกลบทำได้โดยการนำแกลบมาล้างด้วยน้ำกลั่น และนำไปอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้นทำการบดและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 60 (500 ไมครอน) และ 35 (250 ไมครอน) จากนั้นนำไปเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิทเพื่อป้องกันความชื้น

การเตรียมแกลบที่ปรับสภาพทางเคมี

การเตรียมแกลบที่ปรับสภาพทางเคมีทำได้โดยการนำแกลบมาแช่ใน NaOH 0.2 M 4 ลิตร แล้วนำไปเขย่าที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง (25°C±2) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ ทิ้งไว้หนึ่งคืน จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำที่ผ่านการล้างเท่ากับน้ำกลั่น ทำการกรองและนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำวัสดุดูดซับที่ผ่านการปรับสภาพด้วย NaOH แช่ในกรดซิตริกความเข้มข้น

1 M ในอัตราส่วน 1 : 7 (กรัม: มิลลิกรัม) นำไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วย น้ำกลั่นจนค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำที่ผ่านการล้างเท่ากับน้ำกลั่น และนำไปอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการบดและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 60 (500 ไมครอน) และ 35 (250 ไมครอน) เก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิทเพื่อป้องกันความชื้น⁶

การศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับ

คุณสมบัติของแกลบและแกลบปรับสภาพเป็นการศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Micro-scope; SEM) และเครื่อง Surface Area Analyzer (BET) ยี่ห้อ Bel-Japan รุ่น Bel Sorp mini II วิเคราะห์องค์ประกอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) วิเคราะห์ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Tensor 27 วิเคราะห์ขนาดของรูพรุน เส้นผ่าศูนย์กลาง และปริมาณรูพรุนเฉลี่ยโดยใช้เครื่อง BET Surface Area Pore Size and Pore Volume Distribution Analyzer ยี่ห้อ Bel-Japan รุ่น Bel Sorp mini II

การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

ชั่งนิเกิล (II) ในเตรต เฮกซะไฮเดรต 4.95 กรัม จากนั้นเติมน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 1,000 มิลลิกรัม โดยในสารละลายนิเกิล 1 มิลลิกรัม จะมีนิเกิลเท่ากับ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมไว้สำหรับเจือจางเพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยอื่นๆ

ศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมต่อการดูดซับ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษปัจจัยที่เหมาะสมต่อการดูดซับในรูปแบบการทดลองแบบกะ โดยปัจจัยการดูดซับ ที่ทำการศึกษาประกอบด้วย ค่า pH (2-7) ระยะเวลาสัมผัส (0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360) ความเข้มข้นของสารละลายนิเกิลเริ่มต้น (5, 10, 25, 50, 100 มิลลิกรัมต่อลิตร) โดยในการดูดซับใช้แกลบและแกลบปรับสภาพเท่ากับ 250-500 ไมครอน ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้เท่ากับ 5 กรัมต่อลิตร และความเร็วรอบในการเขย่าเท่ากับ 150 รอบต่อนาที ของผสมที่ผ่านการดูดซับจะถูกกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman No.42 ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic Absorption spectrophotometer (AAS) ยี่ห้อ Shimadzu aa-6200 การทดลองมีการควบคุมปัจจัยที่ศึกษาโดยการกำหนดชุดควบคุม (Blank) และทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง (Triplicate Experiments) ค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้จะถูกนำมาหาประสิทธิภาพการดูดซับโดยคำนวณ

หาร้อยละการดูดซับด้วยสมการที่ 1

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

เมื่อ C_i = ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_f = ความเข้มข้นคงเหลือของโลหะหนัก (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

ในการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับเป็นการนำผลการศึกษาที่ได้จากการศึกษาผลของค่าความเข้มข้นของสารละลายนิเกิลเริ่มต้นและอุณหภูมิ มาทำการศึกษา โดยสมการที่นำมาศึกษาประกอบด้วย ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm) ไอโซเทอร์มการดูดซับของ ฟรูดลิช (Freudlich Adsorption Isotherm) ไอโซเทอร์มการดูดซับของเทมคิน (Temkin Isotherm) และ ไอโซเทอร์มการดูดซับของฮาร์กินส์-จูรา (Harkins-Jura Isotherm)

สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์ซึ่งมีสมมติฐานสมการการดูดซับของแลงเมียร์ มีสมมติฐานที่ว่าโมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะเกิดการดูดซับบนผิวในตำแหน่งที่แน่นอนของตัวดูดซับแต่ละโมเลกุลของตัวดูดซับเกิดการดูดซับบนผิวแบบ ชั้นเดียว และมีรูปสมการดังสมการที่ 2 และ 3⁷

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายนิเกิล ที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร) q_e คือ ปริมาณของนิเกิลที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของแกลบหรือแกลบปรับสภาพ (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_m คือ ความสามารถในการดูดซับ นิเกิลสูงสุด (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ K_L คือ ค่าคงที่ แลงเมียร์ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ (ลิตรต่อกรัม)

สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มของฟรูดลิช ซึ่งมีสมมติฐานของการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (พื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะขรุขระ) พื้นผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบ เลขชี้กำลัง⁴ และมี

รูปสมการดังสมการที่ 4 และ 5

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (5)$$

เมื่อ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรูดลิช (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ n คือ ค่าคงที่ของฟรูดลิช⁵ สมการแบบจำลองของเทมคินเป็นการอธิบายการดูดซับทางเคมี ซึ่งถูกพัฒนามาจากกระบวนการที่การเปลี่ยนแปลงของความร้อนในการดูดซับ และมีรูปสมการดังสมการที่ 6 และ 7

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (6)$$

$$q_e = \beta \ln K_T + \beta \ln C_e \quad (7)$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) R คือ ค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 8.314 (จูลต่อโมลเคลวิน) K_T คือ ค่าคงที่สมดุล (kJ/mg) b คือ พลังงานการดูดซับ (กิโลจูลต่อโมล) และ β คือ ค่าคงที่ของเทมคิน (โมล²ต่อกิโลจูล²)

สมการแบบจำลองไอโซเทอร์มของฮาร์กินส์-จูรา (Harkins-Jura Isotherm) เป็นการอธิบายถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer) โดยที่ A และ B จะเป็นค่าคงที่ของสมการ จะสามารถอธิบายการยึดเกาะภายในรูพรุนของตัวดูดซับได้ ดังสมการที่ 8

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (8)$$

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

ในการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับเป็นการนำผลการศึกษาที่ได้จากการศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัส (ที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน) มาทำการศึกษาโดยใช้สมการ Pseudo First Order, Pseudo Second Order และ Intraparticle Diffusion ดังสมการ

สมการ Pseudo First Order ดังสมการที่ 11

$$\ln(q_e - q_0) = \ln q_0 - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

เมื่อ q_0 คือ ความสามารถดูดซับนิเกิลที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) q_e คือความสามารถในการดูดซับ นิเกิลต่อปริมาณแกลบหรือแกลบปรับสภาพ ที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 คือค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (นาที่⁻¹) และ t คือเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที่)

สมการ Pseudo-Second-Order ดังสมการที่ 12

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

เมื่อ k_2 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาทึ)

สมการการแพร่กระจายของอนุภาคภายในตัวดูดซับ (Intraparticle Diffusion) ดังสมการที่ 13

$$q_t = k_1 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (13)$$

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ

พารามิเตอร์ของอุณหพลศาสตร์ เช่น Enthalpy Change (ΔH°) Free Energy Change (ΔG°) และ Entropy Change (ΔS°) สามารถประมาณโดยใช้ค่าคงที่สมดุลการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ การเกิด ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการดูดซับให้ผลตามสมการ ดังสมการที่ 14, 15 และ 16

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta H^\circ}{-RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (16)$$

เมื่อ ΔG° คือ พลังงานอิสระของ Gibbs (kJ/mol-1) R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($8.314 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) K_L คือ ค่าคงที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ และ T คือ ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (K)

การคำนวณค่า K_L สามารถคำนวณได้ 3 รูปแบบ คือ

$$K_L = K_F^n$$

$$K_L = 1/b$$

$$K_L = q_0/c_0$$

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมการแลงเมียร์และ ฟรอนดลิช โดยคำนวณค่า K_L ได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ $K_L = K_F^n$ ค่า K_F ได้มาจากค่าคงที่ของสมการฟรอนดลิช $K_L = 1/b$ ค่า b ได้มาจากค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (K_L)

การศึกษาการคายซับของโลหะหนัก

นำแกลบและแกลบปรับสภาพที่ผ่านการดูดซับและผ่านการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร จำนวน 0.5 กรัม เติมน้ำในปริมาตรความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปเขย่าในเครื่องเขย่าด้วยความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที การแยกตัวดูดซับโดยการกรอง และวัดค่าความเข้มข้นของนิกเกิลด้วยเครื่อง AAS หลังจากนั้นให้คำนวณการคายซับจากสมการประสิทธิภาพการคายซับ¹⁴ ดังสมการที่ 16

$$D = \left\{ \frac{[(C_i - C_e) - C_d]}{C_i - C_d} \right\} \quad (16)$$

เมื่อ D คือ ประสิทธิภาพการคายซับ (%) C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายนิกเกิล (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e คือ ความเข้มข้นของนิกเกิล (ตัวถูกดูดซับ) ในสารละลายที่จุดสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ C_d คือ ความเข้มข้นของนิกเกิลที่เหลืออยู่ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

ผลและอภิปรายผล

ผลศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับ

จากการศึกษาคุณสมบัติของตัวดูดซับจะแสดงลักษณะพื้นที่ของแกลบและแกลบปรับสภาพโดยใช้เครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่า การปรับสภาพด้วยวิธี Alkali-Acid Modification โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ สารละลายกรดซัลฟิวริกพร้อมกับความร้อนทำให้พื้นที่ผิวของวัสดุเปลี่ยนแปลงให้เหมาะสมแก่การดูดซับมากยิ่งขึ้น และยังช่วยชะล้างไขมันและสิ่งสกปรกออกจากพื้นที่ผิวของวัสดุ อีกทั้งยังช่วยในการสลายพันธะโควาเลนต์ระหว่างลิกนินและเซลลูโลส ไฮโดรไลซ์เฮมิเซลลูโลสและการสลายโครงสร้างของลิกนิน ดัง Figure 1 ทำให้มีแนวโน้มเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักได้ดีขึ้น⁶

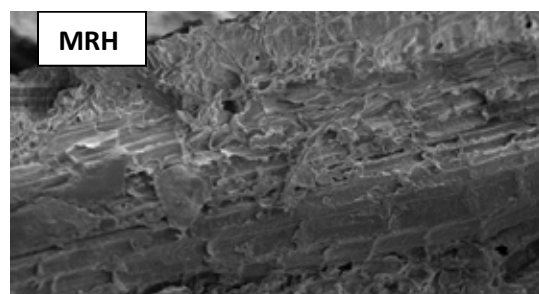
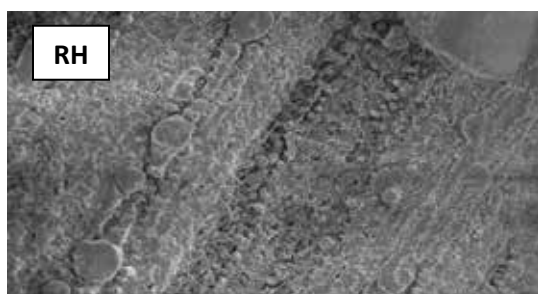


Figure 1 Characteristics of surface area in RH and MRH of adsorption using SEM at times 500 magnification

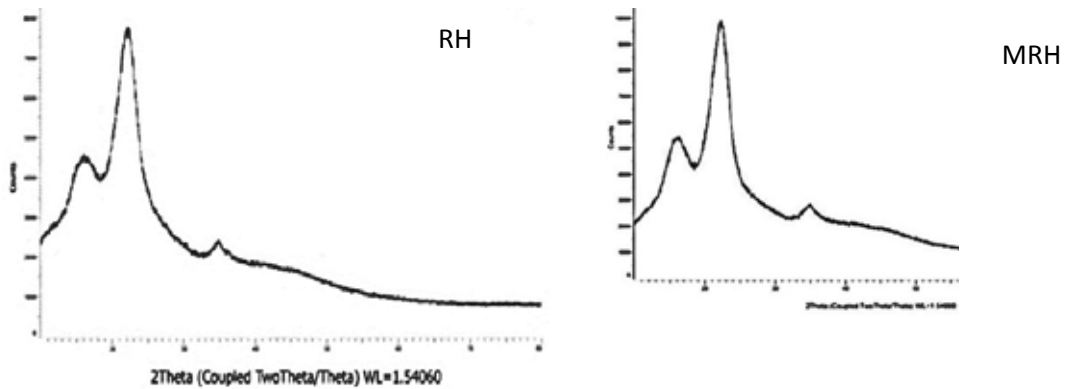


Figure 2 Characteristics of configuration in RH and MRH of adsorption using X-ray

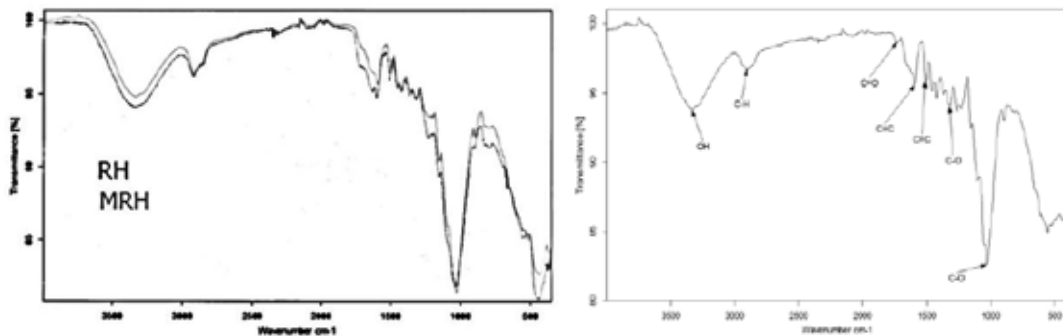


Figure 3 FT-IR spectra of RH and MRH

ภาพถัดมาคือการแสดงองค์ประกอบของแกลบและแกลบที่ปรับสภาพที่วิเคราะห์โดยเครื่อง X-Ray พบว่าวัสดุมีโครงสร้างที่ไม่แน่นอนหรืออสัณฐาน และเมื่อหลังจากการปรับสภาพเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่ถูกกำจัดไปจึงทำให้เส้นกราฟมีความเป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น ดังแสดง Figure 2 นอกจากนี้ จาก Figure 3 ผลวิเคราะห์ FT-IR จะปรากฏพีคที่ 3400 cm^{-1} แสดงการสั่นของ O-H stretching ตำแหน่งต่อมาพบที่ 1800 cm^{-1} แสดงการสั่นของ C=O ทั้งหมดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของซิลิกาซึ่งการที่แกลบปรับสภาพมีกลุ่มฟังก์ชันต่างๆ เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะผลของการทำปฏิกิริยาโดยกรดซัลฟิวริกและการใช้ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกลุ่มฟังก์ชันจากไฮดรอกซิลเป็นคาร์บอกซิล ซึ่งเป็นการเพิ่มไอออนลบ (COO^-) ให้แก่วัสดุ ทำให้เพิ่มความสามารถในการดูดซับโลหะหนักที่มีประจุบวกได้เพิ่มมากขึ้น⁷

Table 1 Characteristics of surface area (RH) and (MRH) of adsorption using BET

Adsorbent	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Mean pore diameter (nm)
RH	2.67	1.112	16.713
MRH	3.39	1.145	16.781

จากการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุดูดซับ Table 1 พบว่าเมื่อทำการปรับสภาพทำให้วัสดุดูดซับ มีคุณสมบัติที่เปลี่ยนไป ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งการปรับสภาพวัสดุด้วยวิธี Alkali-Acid Modification มีแนวโน้มสามารถเพิ่มประสิทธิภาพ ในการดูดซับให้แก่วัสดุดูดซับในการ ดูดซับได้ จากการนำแกลบและแกลบปรับสภาพไปวัดด้วยเครื่อง Surface Area Analyzer (BET) ซึ่งแสดงให้เห็นพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน ปริมาตรรวมของรูพรุน โดยแกลบและแกลบปรับสภาพมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 2.67 ตารางเมตรต่อกรัม และ 3.39 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนของแกลบและแกลบปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 1.11 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ

1.14 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ จากการศึกษาการกระจายตัวของรูพรุน พบว่า รูพรุนส่วนใหญ่มีขนาดอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร ซึ่งจัดว่าเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) และมีขนาดรูพรุนของแกลบและแกลบปรับปรุงสภาพโดยเฉลี่ยเท่ากับ 16.71 นาโนเมตร และ 16.78 นาโนเมตร จากการศึกษาที่ได้จะเห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรวมของรูพรุน และขนาดของรูพรุนมีค่าเพิ่มมากขึ้น เป็นผลมาจากกระบวนการปรับปรุงสภาพ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาและงานวิจัยที่ผ่านมา ที่ได้ทำการปรับปรุงสภาพด้วยวิธี Alkaline Acid Modification ดังที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น

ผลการศึกษา pH

ผลจากการศึกษาค่า pH ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลโดยใช้แกลบและแกลบปรับปรุงสภาพ ผลการศึกษาแสดงดัง Figure 4

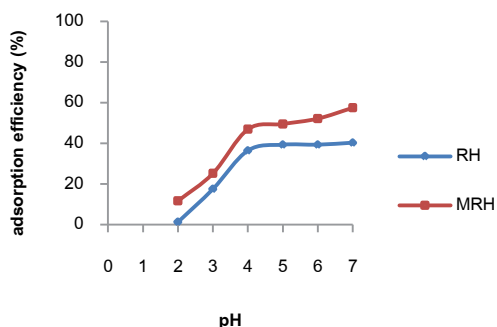


Figure 4 Effect of pH on Ni²⁺ adsorption

การศึกษาพบว่าเมื่อ pH ต่ำ ประสิทธิภาพการดูดซับจะต่ำเนื่องจากมีไฮโดรเจนไอออนเป็นจำนวนมากจึงทำให้เกิดการแย่งจับกับวัสดุดูดซับ และเมื่อ pH เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการดูดซับก็จะเพิ่มขึ้น^๖ จากการศึกษา ที่ผ่านมาพบว่า เมื่อ pH มากกว่า 6 นิกเกิลจะตกตะกอน ในรูปของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ Ni(OH)₂ จึงทำให้ ไม่สามารถแยกแยะระหว่างประสิทธิภาพการดูดซับและการตกตะกอนได้ ผู้วิจัยจึงเลือก pH 5 เพื่อนำมาศึกษาปัจจัยต่อไป และเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างแกลบและแกลบที่ปรับปรุงสภาพ พบว่า แกลบที่ปรับปรุงสภาพมีประสิทธิภาพการดูดซับที่สูงกว่าเพราะว่าการปรับปรุงสภาพด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification จะทำให้โครงสร้างของวัสดุเปลี่ยนไป ทั้งยังเป็นการเพิ่มรูพรุนให้กับวัสดุจึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสูงขึ้น

ผลการศึกษาระยะเวลาสัมผัส

ผลจากการศึกษาระยะเวลาสัมผัสที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลโดยใช้แกลบและแกลบปรับปรุงสภาพ ผลการศึกษาแสดงดัง Figure 5

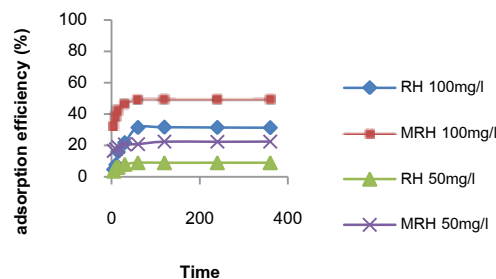


Figure 5 Effect of time on Ni²⁺ removal rate.

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิล ในความเข้มข้นที่แตกต่างกัน คือที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับจะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ทั้งนี้ เนื่องมาจากมีปริมาณสารละลายอยู่ในตัวทำละลายในปริมาณที่มากจึงทำให้เกิดการแย่งจับกับตัวดูดซับได้มาก และเมื่อพิจารณาตามระยะเวลาสัมผัสที่เพิ่มขึ้น พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับที่ความเข้มข้นทั้งสองมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ เนื่องจากในระยะแรกของการดูดซับปริมาณรูพรุนยังมีอยู่มาก การดูดซับจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเมื่อเวลาผ่านไปรูพรุนของตัวดูดซับลดลงจึงทำให้การดูดซับค่อย ๆ ลดลงจนถึงจุดสมดุลของการดูดซับ

ผลการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นต่ออุณหภูมิ

จากการศึกษาพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มมากขึ้นประสิทธิภาพในการดูดซับก็จะสูงขึ้น และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เพราะว่าเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เองและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการศึกษาคืออุณหภูมิที่ 30°C และความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลดัง Figure 6

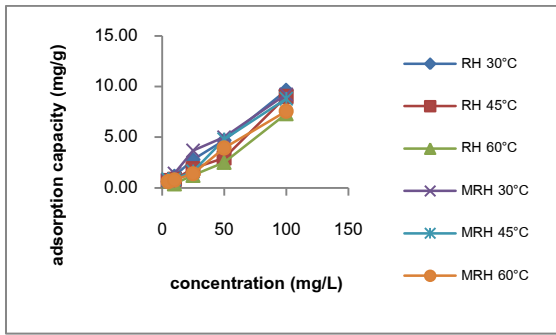


Figure 6 Effects of initial Ni²⁺ concentration on adsorption capacity of RH and MRH

ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

นำค่าความเข้มข้นต่ออุณหภูมิไปทำการศึกษา ไอโซเทอมของการดูดซับโดยใช้สมการของ Langmuir, Freundlich Isotherm เพื่อหาสมการที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับและหาค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดแสดงใน Table 2 และ 3 การศึกษาไอโซเทอร์ม เมื่อพิจารณาจากค่า R² พบว่า มีความใกล้เคียงกับสมการแลงเมียร์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ตามทฤษฎีของแลงเมียร์ ได้ว่า การดูดซับสามารถเกิดได้มากที่สุดและมีความหนาเพียงชั้นเดียว แต่ละตำแหน่ง จะสามารถจับสารที่ถูกดูดซับได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น ซึ่งเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer type adsorption)¹⁰

Table 2 The parameters of Langmuir Freundlich for RH adsorption.

temp. (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin			Harkins-Jura		
	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (g/L)	n	R ²	KT (L/g)	b	R ²	A	B	R ²
30	2.80	1.25	0.828	1.04	1.57	0.925	3.34	0.25	0.616	0.46	2.83	0.682
45	1.78	0.94	0.945	1.25	1.68	0.764	2.27	0.41	0.477	0.47	2.31	0.788
60	1.74	0.93	0.925	2.08	1.34	0.874	1.96	0.61	0.561	0.26	6.37	0.214

Table 3 The parameters of Langmuir Freundlich for MRH adsorption.

temp. (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin			Harkins-Jura		
	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (g/L)	n	R ²	KT (L/g)	b	R ²	A	B	R ²
30	3.20	0.36	0.969	1.55	2.20	0.747	3.98	0.30	0.416	0.73	0.51	0.557
45	1.72	1.69	0.955	1.59	3.27	0.623	5.34	1.13	0.238	0.67	1.07	0.694
60	2.54	0.05	0.954	2.18	3.05	0.525	4.58	1.04	0.321	0.35	4.50	0.858

ผลการศึกษากลศาสตร์การดูดซับ

จากผลการศึกษาระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับแตกต่างกันแสดงว่าความเข้มข้นของนิกเกิลมีผลต่ออัตราเร็วของการดูดซับโดยผลการทดลองดังกล่าวจะนำมา

ศึกษากลไกทางจลนศาสตร์สมการที่จะนำมาศึกษา ได้แก่ Pseudo First Order และ Pseudo Second Order และการแพร่กระจายภายในอนุภาค ดัง Table 4

Table 4 Pseudo First Order, Pseudo Second Order and Intraparticle Diffusion constants for adsorption of lead on Rich Husk and modified Rich Husk.

Concentration (mg/L)	Pseudo First Order			Pseudo Second Order			Intraparticle Diffusion		
	K ₁ (min ⁻¹)	q ₀ (mg/g)	R ²	K ₂ (mg/g ^{0.5} min ⁻¹)	q ₀ (mg/g)	R ²	K _{id} (mg ^{0.5} min ^{-0.5} /g)	C _i	R ²
50 RH	7.40	0.06	0.989	39.84	0.007	0.998	3.32	123.19	0.155
100 RH	26.75	0.18	0.977	80.66	0.002	0.999	0.66	61.24	0.014
50 MRH	1.65	0.01	0.975	41.49	0.007	0.998	3.82	171.62	0.118
100MRH	26.95	0.14	0.993	83.33	0.002	0.998	0.53	35.82	0.008

เมื่อพิจารณาจากค่า R^2 พบว่า มีความใกล้เคียงกับสมการ Pseudo Second Order สามารถอธิบายได้ตามทฤษฎีได้ว่า ในการเคลื่อนที่ของไอออนนิกเกิลผ่าน ชั้นฟิล์มของเหลวและแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนเป็นขั้นตอนในการควบคุมอัตราเร็วของการดูดซับ¹¹

ผลการศึกษาทอไรโมไดนามิกซ์

การศึกษาดุลยภาพการดูดซับของแกลบและแกลบปรับสภาพ พบว่า ΔG° มีค่าที่เป็นลบ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการดูดซับดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous Reaction) ΔH° อธิบายได้ว่าปฏิกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) โดยผลของแกลบและแกลบปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -7.68 กิโลจูลต่อโมล และ -49.43 กิโลจูลต่อโมล และ ΔS° ของแกลบและ แกลบปรับสภาพ มีค่าเท่ากับ -176.39 จูลต่อโมล- เคลวิน และ -26.16 จูลต่อโมลเคลวิน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นทำให้ระบบมีความเป็นระเบียบมากขึ้น¹²

ผลการศึกษาคายซับ

ศึกษาคายซับนิกเกิล (Ni^{2+}) โดยใช้แกลบและแกลบปรับสภาพ ที่ภาวะที่เหมาะสมต่อการดูดซับที่ pH 5 ระยะเวลา 60 นาที ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร อุณหภูมิ $30^\circ C$ นำมาคายซับโดยใช้กรดไนตริก (NH_4NO_3) ที่ความเข้มข้น 0.5, 1, และ 1.5 โมลาร์ ปริมาณ 100 มิลลิกรัม ได้ผลการศึกษาดัง Figure 7

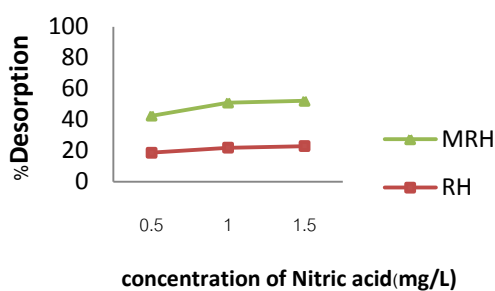


Figure 7 Efficiency of desorption

พบว่าประสิทธิภาพการคายซับของแกลบและแกลบปรับสภาพที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ มีค่า 18.75%, 23.85% ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 22.02%, 29.03% และที่ความเข้มข้นที่ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ 22.99%, 29.19% ตามลำดับจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการคายซับมีแนวโน้มสูงขึ้นแต่ไม่มากเมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกสูงขึ้นเนื่องจากไฮโดรเจนไอออน (H^+) ของกรดไนตริกไปแทนที่ของนิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) ทำให้

นิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) หลุดออกจากตัวดูดซับส่งผลให้เกิดประสิทธิภาพการคายซับ¹⁵ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า แกลบและแกลบปรับสภาพหลังผ่านการดูดซับควรนำไปฝังกลบอย่างปลอดภัยเนื่องจากยังมีค่าประสิทธิภาพการคายซับค่อนข้างต่ำเมื่อนำไปฝังกลบอย่างปลอดภัยจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้น้อยมาก จากการศึกษาทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าแกลบและแกลบปรับสภาพเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจและมีประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล

สรุปผลการศึกษา

จากผลการศึกษา สรุปได้ว่า pH ที่เหมาะสมต่อการ ดูดซับนิกเกิลโดยใช้แกลบและแกลบปรับสภาพคือที่ pH 5 ระยะเวลาในการสัมผัสคือที่ 60 นาที ความเข้มข้นที่เหมาะสมคือ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ที่สภาวะดังกล่าวจะมีความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่ 2.80 มิลลิกรัมต่อกรัม และการศึกษา ไอโซเทอร์มพบว่าสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์การศึกษาจลนศาสตร์สอดคล้องกับ Pseudo second order อีกทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ประสิทธิภาพการคายซับของแกลบและแกลบปรับสภาพสูงสุดอยู่ที่ 22.99% และ 29.19% เปรอเซ็นต์ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ วัสดุหลังการดูดซับควรนำไปฝังกลบอย่างปลอดภัย เนื่องจากการส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองส่งเสริมการวิจัยและบริการวิชาการ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย ผู้มอบทุนทุนอุดหนุนการวิจัย ปีงบประมาณ 2557 รวมทั้งคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและคณะทันตแพทยศาสตร์มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ลดหย่อนค่าวิเคราะห์คุณลักษณะและองค์ประกอบของตัวดูดซับ ตลอดจนคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ของคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความเอื้อเฟื้อในด้านต่าง ๆ จนงานวิจัยสามารถดำเนินการสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. ชัยณรงค์ ไชยสินธุ์. 2545. ประสิทธิภาพในการกำจัดโครเมียมและนิกเกิลจากน้ำเสียโรงงานชุบเคลือบด้วยโลหะด้วยไฟฟ้าโดยใช้สารปอชโซลาน. วิทยานิพนธ์

- ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ขอนแก่น
- กระทรวงอุตสาหกรรม. 2539. มาตรฐานน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงานอุตสาหกรรม
 - พรพิมล ห่อสุวรรณชัย. การบำบัดโลหะหนักบางชนิดในน้ำเสียชุมชน โดยวิธีหมักกรอง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
 - Przemysław Bartczak, Małgorzata Norman, Łukasz Klapiszewski, Natalia Karwan´ ska, Małgorzata Kawalec, Monika Baczyn´ ska, Marcin Wysokowski, Jakub Zdarta, Filip Ciesielczyk, Teofil Jesionowski. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arabian Journal of Chemistry* (2015)
 - Amira M. Mahmoud, Fatma A. Ibrahim, Seham A. Shaban, Nadia A. Youssef. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods. *Egyptian Journal of Petroleum* (2015) 24, 27–35
 - Nady A. Fathy, Ola I. El-Shafey, and Laila B. Khalil. 2013(2013). Effectiveness of Alkali-Acid Treatment in Enhancement the Adsorption Capacity for Rice Straw : The Removal of Methylene Blue Dye
 - Yusra Safa, Haq Nawaz Bhatti. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination* 272 (2011) 313–322
 - L.Mangaleshwaran, A.Thirulogachandara, V.Rajasekar, C.Muthukumarab,K.Rasappan. Batch and fixed bed column studies on nickel(II) adsorption from aqueous solution by treated polyurethane foam. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 55 (2015) 112–118
 - Malihe Fouladgar, Masoud Beheshti, Hassan Sabzyan. Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids* 211 (2015) 1060–1073
 - Qingge Feng, Qingyu Lin, Fuzhong Gong, Shuichi Sugita, Masami Shoya. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 1–8
 - Nabisab Mujawar Mubarak, Jaya Narayan Sahu, Ezzat Chan Abdullah, Natesan Subramanian Jayakumar. Rapid adsorption of toxic Pb(II) ions from aqueous solution using multiwall carbon nanotubes synthesized by microwave chemical vapor deposition technique. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES XX* (2 0 1 6
 - อุษณีย์ รัชชีไชยวรรณ, ยุพดี กุลรัตน์กิติวงศ์, โกวิทย์ปิยะมังกลา. การดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานเรซิน: ผลของอุณหภูมิ. วารสารวิศวกรรมลาดกระบัง 2558
 - Arameh Masoumi, Khadijeh Hemmati, Mousa Ghaemy. Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water. *Chemosphere* 146 (2016)
 - Mandeep Singh, Binoy Sarkar, Bhabananda Biswas, Jock Churchman , Nanthi S. Bolan. Adsorption-desorption behavior of dissolved organic carbon by soil clayfractions of varying mineralogy. *Geoderma* 280 (2016) 47–56
 - เกษราพร สุอรุณ, และ โกวิทย์ ปิยะมังกลา. จลนศาสตร์การดูดซับไอออนเงินโดยเรซินไคโตซาน. ว.วิทย์. มช. 40(4) 1285-1300 (2555)