



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของกรดฮิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในดินที่
ปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์

(Effects of humic acids on the retention of heavy metals in
cement-based stabilised soil)

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม และคณะ

ตุลาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของกรดฮิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในดินที่
ปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์
(Effects of humic acids on the retention of heavy metals in
cement-based stabilised soil)

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ช่วยประสานงานเกี่ยวกับทุนวิจัยนี้ และขอขอบคุณนักวิจัยและคณาจารย์ในหน่วยปฏิบัติการวิจัยการวิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม (EARU) และรองศาสตราจารย์ ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยดูแลและให้คำปรึกษาตลอดระยะเวลาการดำเนินการวิจัย ขอขอบคุณ เรือโท อนิวัตร ปัสสาโก กรมวิทยาศาสตร์ทหารเรือ กองทัพเรือ ที่ช่วยทำการทดลองและอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่องมือต่างๆ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4780102

ชื่อโครงการ : ผลของการดิวมิทต่อการคงตัวของโลหะหนักในดินที่ปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์

ชื่อนักวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address: iapichat@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ในงานวิจัยนี้ได้ทำสกัด และศึกษาสมบัติทางเคมีของกรดฮิวมิคจากดินปนเปื้อนโลหะหนัก 6 ชนิด ได้แก่ แคดเมียม ทองแดง โครเมียม นิกเกิล ตะกั่วและสังกะสี และศึกษาการดูดซับของโลหะดังกล่าวบนดิน พบว่าการดูดซับของโลหะทุกชนิดลดลงเมื่อมีกรดฮิวมิค ศึกษาการคงตัวของโลหะหนักในดินที่มีกรดฮิวมิคโดยผ่านการปรับเสถียรและทำให้เป็นก้อนแข็งด้วยปูนซีเมนต์พอร์ตแลนด์ ปริมาณกรดฮิวมิคและโลหะในดินมีผลทำให้ความทนต่อแรงอัดของก้อนก้อนของแข็งปรับเสถียรลดลง ทำการทดสอบก้อนของแข็งปรับเสถียรตามวิธีของ TCLP พบว่ากรดฮิวมิคสามารถลดการชะละลายของแคดเมียมและนิกเกิลลงอย่างมีนัยสำคัญ ศึกษาพฤติกรรมของการชะละลายของโลหะภายใต้ตัวแปรต่างๆ ได้แก่ พีเอช ชนิดของน้ำชะคือ น้ำปราศจากไอออน สารละลายโพแทสเซียมไนเตรด กรดอะซิติก และกรดฮิวมิคที่ความเข้มข้นต่างๆ อัตราส่วนระหว่างน้ำชะต่อก้อนของแข็งปรับเสถียร ระยะเวลาสัมผัส พบว่าพีเอชมีผลต่อการชะละลายของโลหะคือในภาวะที่เป็นกรดและเบสสูง การชะละลายจะสูงกว่าช่วงพีเอชที่เป็นกลาง ชนิดของน้ำชะมีผลต่อการชะละลายซึ่งจะแตกต่างกันสำหรับโลหะแต่ละชนิด โดยทั่วไปน้ำปราศจากไอออนและสารละลายโพแทสเซียมไนเตรดให้ผลการชะที่ไม่แตกต่างกัน กรดอะซิติกชะโลหะได้ดีที่ความเข้มข้นมากส่วนกรดฮิวมิคที่ความเข้มข้นมากมีความสามารถชะโลหะได้ลดลง โลหะละลายได้มากขึ้นเมื่ออัตราส่วนระหว่างน้ำชะต่อก้อนของแข็งปรับเสถียรเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับก้อนของแข็งปรับเสถียรที่เดิมและไม่เติมกรดฮิวมิคพบว่า การชะละลายมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนในกรณีของนิกเกิลและตะกั่ว ผลการศึกษาการชะละลายของก้อนก้อนของแข็งปรับเสถียรที่เวลาต่างๆ พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นโลหะละลายได้มากขึ้น แต่พลั๊กการชะละลายลดลง ผลการชะละลายนำไปสู่การหาตัวแปรอินพุตสำหรับแบบจำลองการชะละลายซึ่งผนวกการเคลื่อนที่กับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในสารละลายในรูพรุนของก้อนของแข็งและน้ำชะแบบจำลองสามารถคำนวณความเข้มข้นและปริมาณการชะละลายของแต่ละสปีชีส์

คำหลัก : โลหะหนัก กรดฮิวมิค การปรับเสถียร การชะละลาย ดินปนเปื้อน

Abstract

Project Code: MRG4780102

Project Title: Effects of humic acids on the retention of heavy metals in cement-based stabilised soil

Investigator: Assist. Prof. Apichat Imyim (Ph.D.), Department of Chemistry,
Faculty of Science, Chulalongkorn University, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand

E-mail Address: iapichat@chula.ac.th

Project Period: 2 years

The properties of extracted humic acids from heavy metals (Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, and Zn) contaminated soil had been studied to understand of their influence on metal sorption onto soil. The results demonstrated that humic acids decreased metal sorption onto soils. The retention of six metals in cement based -stabilized soil containing humic acids had been studied. The compressive strength of concrete mortar decreased when the amount of metals and humic acids in soil increased. The TCLP test was performed on the stabilized soils, the results elucidated that humic acids in soils decreased significantly the leached amounts of cadmium and nickel. The leaching behaviors under the factors affecting metal releasing were investigated. These factors were pH, type of leaching medium (deionized water, potassium nitrate, acetic and humic acid solutions), liquid to solid ratio and contact time of leaching. The metals could be highly released at low and high pH, while their releases were moderate at neutral pH. The amounts of released metal depend on the type of leaching media. The metal solubilizations from stabilized soil with and without humic acids were distinguished different especially in the case of nickel and lead species. The increase of contact time of leaching enhanced the cumulative amount of leached metals; however, the leaching flux reduced. The results of the tests lead to identify the necessary input parameters of a leaching model. The leaching model takes into account the transport phenomena coupled with main physico-chemical reactions in the saturated pore system of the material as well as in the eluate. The model provides the concentration and the cumulative quantities released for each species.

Keywords: Heavy metal, Humic acid, Stabilisation, Leaching, Contaminated soil

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgements)	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)	ค
สารบัญ	ง
บทที่ 1 บทนำและการสำรวจแนวคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	1
1. บทนำ	1
2. กรดฮิวมิก	1
3. การทำให้เป็นของแข็ง/การปรับเสถียร	3
4. การทดสอบการละลาย	3
5. สรุปแนวคิด	4
6. วัตถุประสงค์ของโครงการ	4
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	5
1. การเก็บตัวอย่าง	5
2. การศึกษาสมบัติของดิน การแยกกรดฮิวมิกและการหาลักษณะเฉพาะ	5
3. การศึกษา adsorption isotherm	7
4. การปรับเสถียร	7
5. การทดสอบการละลาย	7
6. แบบจำลองการชะละลาย (leaching model)	10
บทที่ 3 ผลการทดลองและบทวิจารณ์	13
1. สมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของดิน	13
2. การแยกกรดฮิวมิกและการหาลักษณะเฉพาะ	13
3. การศึกษา adsorption isotherm	14
4. การปรับเสถียร	20
5. การทดสอบการละลาย	22
6. ฟลักซ์การชะละลาย (leaching flux)	30
7. ผลการคำนวณแบบจำลอง	39
บทที่ 4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	41
เอกสารอ้างอิง (References)	42
Output จากโครงการวิจัย	43
ภาคผนวก	44

บทที่ 1

บทนำและการสำรวจแนวคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

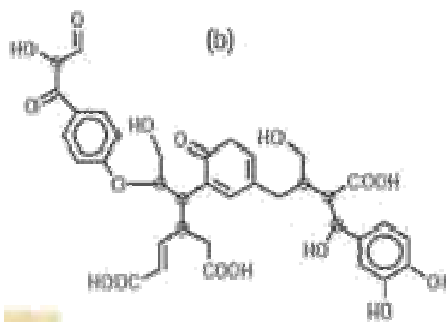
1. บทนำ

สารฮิวมิกในดินมีสมบัติที่โดดเด่นคือมีความจุการแลกเปลี่ยนไอออนสูง จากองค์ประกอบและโครงสร้างของสารฮิวมิกมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกซึ่งเป็นหมู่สำคัญที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการทำหน้าที่เป็น บัฟเฟอร์ สารฮิวมิกแลกเปลี่ยนไอออน แสดงความเป็นกรดและเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้ นอกจากนี้มีหมู่แอลิฟาติกไฮดรอกซีที่สามารถสร้างพันธะกับไอออนของโลหะได้เช่นกัน [1,2] โลหะหนักในดินจึงถูกตรึงไว้กับสารฮิวมิก มลพิษทางดินที่เกิดจากการปนเปื้อนโลหะหนักมีมากขึ้นในปัจจุบัน [3] เทคโนโลยีเพื่อการฟื้นฟูสภาพดินปนเปื้อนโลหะหนักมีหลายวิธี เช่นวิธีการสกัดด้วยกรด การสกัดด้วยสารก่อก่เลต การดูดซับโดยพืช และการใช้จุลินทรีย์ [4] นอกจากนี้มีวิธีบำบัดที่ใช้กันอย่างกว้างขวางและเป็นวิธีการที่กระทรวงอุตสาหกรรมได้บังคับใช้ตามประกาศกระทรวงฉบับที่ 6 (พ.ศ. 2540) [5] คือการทำให้เป็นของแข็งและการปรับเสถียร (Solidification/ Stabilization) โดยใช้ปูนซีเมนต์เป็นวัสดุประสาน เพื่อจำกัดการเคลื่อนที่ของโลหะหนักแล้วฝังกลบของเสียบำบัด (คอนกรีต) หรือนำไปใช้ประโยชน์ การนำก้อนคอนกรีตไปกำจัดหรือนำไปใช้ประโยชน์ ในธรรมชาติก้อนคอนกรีตต้องสัมผัสกับแหล่งน้ำอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ อาจทำให้โลหะหนักในก้อนคอนกรีตหลุดลอดออกไปได้ การศึกษาวิจัยที่ผลต่อการละลายและการแพร่กระจายของโลหะหนักจึงเป็นสิ่งจำเป็นและเป็นข้อกำหนดในหลายประเทศ[6] ความรู้ที่ได้สามารถนำไปใช้ในการทำนายการปลดปล่อยของโลหะหนักในระยะยาว และเป็นเครื่องมือช่วยในการป้องกันการปนเปื้อนของโลหะหนักในแหล่งน้ำธรรมชาติและป้องกันผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากข้อดีของกรดฮิวมิกในดินที่เป็นสารก่อก่เลตกับโลหะหนัก น่าจะมีส่วนช่วยในการจำกัดการเคลื่อนที่ของโลหะหนักได้ ในงานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติการเป็นสารก่อก่เลตของกรดฮิวมิกกับโลหะหนักในดินที่ปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์ และศึกษาอิทธิพลของกรดฮิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในก้อนคอนกรีตที่เกิดจากการผสมดินปนเปื้อนกับปูนซีเมนต์ นอกจากนี้จะสร้างแบบจำลองการชะ (Leaching Model) ที่เป็นเครื่องมือในการทำนายการละลายของโลหะหนักจากก้อนคอนกรีตลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยจะผนวกการเคลื่อนที่โดยอาศัยการแพร่ (Diffusion) กับการเกิดพันธะของไอออนของโลหะกับกรดฮิวมิก

2. กรดฮิวมิก

สารฮิวมิก (Humic Substances, HSs) เป็นสารในธรรมชาติที่เกิดจากการย่อยสลายของซากพืชและสัตว์สะสมอยู่ในดิน ดินตะกอนและแหล่งน้ำ แบ่งได้เป็น 2 ประเภท [1,2] ตามสมบัติการละลายน้ำคือ กรดฮิวมิก (Humic Acids, HAs) จะตกตะกอนในสารละลายกรด pH 1-2 และ กรดฟุลวิก (Fulvic Acids, FAs) ละลายได้ในทุก pH ในงานวิจัยนี้สนใจเฉพาะกรดฮิวมิก

กรดฮิวมิกเป็นสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่และซับซ้อน (Complex Macromolecular Substances) มีมวลโมเลกุลประมาณ 2000 - 400,000 Da มีสูตรอย่างง่ายตั้งแต่ $C_{10}H_{12}O_5N$ ถึง $C_{72}H_{88}O_{38}N_4$ มีโครงสร้างที่ไม่แน่นอนดังรูปที่ 1-1



รูปที่ 1-1 Supramolecular architecture ของสารฮิวมิก [1]

กรดฮิวมิกเป็นสารที่มีวงอะโรมาติกเชื่อมกันด้วยสายแอลฟาติก มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก คาร์บอนิล อีเทอร์ และไฮดรอกซิล จึงทำให้สารฮิวมิกมีสมบัติในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะได้ดี สามารถเกิดเป็น สารประกอบเชิงซ้อน และเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน และยังมีสมบัติรีดิวซ์ Fe(III) Sn(IV) V(V) และ Cr(VI) ได้ [1]

ผลรายงานความสามารถของการเกิดสารเชิงซ้อนของสารฮิวมิกในหลายกรณีเกิดได้ดีกว่า EDTA และมี รายงานการเกิดอันตรกิริยาของสารฮิวมิกกับโลหะหนักหลายชนิดเช่น Am Cm Cu Cd Co Eu Fe Hg Mn Ni Pb Sn Th V W U และ Zn [7-9] การเกิดสารเชิงซ้อนของโลหะหนักกับสารฮิวมิก เกิดจากหมู่คาร์บอกซิลิก ปริมาณ ของโลหะที่เกิดสารเชิงซ้อนประมาณได้เท่ากับจำนวนของหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งความจำเพาะของการเกิดสาร เชิงซ้อนจะแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของโลหะ และสัดส่วนของสารฮิวมิก โดยทั่วไปค่าคงที่เสถียรภาพของสาร เชิงซ้อนลดลงตามลำดับคือ $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$ [8]

การหาค่าคงที่เสถียรภาพ (Stability Constant, K_f) ของสารฮิวมิกกับโลหะหนักมีหลายวิธี [2] ได้แก่ วิธีการกรองและ ultrafiltration วิธี EDTA competitive exchange reaction วิธี Size exclusion/gel permeation chromatography วิธีแลกเปลี่ยนไอออน และวิธี Electrophoresis

โลหะหนักในดินอยู่ในทั้งรูปไอออนและสารเชิงซ้อนในสภาวะสมดุล ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับของ ไอออนของโลหะโดยดินประกอบด้วย [3, 10]

- ปัจจัยที่สัมพันธ์กับการถูกดูดซับของโลหะในดินได้แก่ exchange adsorption บนพื้นผิวของ clay และสารฮิวมิก การเกิดสารเชิงซ้อนกับสารฮิวมิก การเกิด occlusion ด้วยไฮเดรตออกไซด์ของ อะลูมิเนียม เหล็ก แมงกานีส และอื่น ๆ
- ปัจจัยที่ควบคุมการปล่อยออกมาของโลหะ ได้แก่ การละลาย การเคลื่อนย้าย และการคงสภาพของ ธาตุโลหะหนักให้อยู่ในดิน กลไกที่เกี่ยวข้องได้แก่ การแลกเปลี่ยนประจุบวก การดูดซับ การ ตกตะกอนร่วม ตะกอนที่ไม่ละลายของโลหะหนักในดิน เช่น CdS , $soil-Cu$, $Cu_2Fe_2O_4$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$

มีการศึกษาวิจัยสารฮิวมิก ในหลากหลายสาขาและการใช้ในด้านต่าง ๆ อย่างต่อเนื่องและมีจำนวนเพิ่ม มากขึ้น [1, 2] เช่น กระบวนการเกิด โครงสร้าง และคุณลักษณะของสารฮิวมิกที่ได้จากแหล่งต่าง ๆ ในธรรมชาติ วิธีการสกัด การแยกและการทำให้บริสุทธิ์ของสารฮิวมิก การใช้เป็นตัวดูดซับ [11] การสังเคราะห์สาร ฮิวมิก [1] จลนศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับสารฮิวมิกกับไอออนของโลหะ [9] ความสามารถในการเกิด สารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะต่าง ๆ [12] ความสามารถในการเคลื่อนย้าย [13] การใช้เป็นสารเคมีในกระบวนการ ฟันฟูนในดินและน้ำ เป็นตัวดูดซับของสารปนเปื้อนโดยเฉพาะอย่างยิ่งโลหะหนักและ lipophilic substances [2,12]

3. การทำให้เป็นของแข็ง/การปรับเสถียร

การจำกัดการเคลื่อนที่ของโลหะในดินปนเปื้อนที่ใช้กันมากที่สุด คือการทำให้เป็นของแข็ง/การปรับเสถียร [14] ซึ่งวิธีการนี้เป็นข้อกำหนด ระเบียบข้อบังคับในหลายประเทศ รวมถึงประเทศไทยด้วย วิธีการทั่วไปเกี่ยวข้องกับการผสมวัสดุประสานกับดินปนเปื้อน ซึ่งวัสดุประสานที่ใช้มีทั้งที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น ซีเมนต์ ซีเถ้าเบาหรือ blast furnace slag โดยกลไกของการจำกัดการเคลื่อนที่คือการทำให้เกิดตะกอนไฮดรอกไซด์ภายในเมตริกซ์ของแข็ง [15]

การนำก้อนคอนกรีตไปฝังกลบหรือนำไปใช้ในงานก่อสร้างเช่นใช้เป็นวัสดุสำหรับหล่อฐานอาคาร [16] เมื่อก้อนคอนกรีตสัมผัสกับน้ำธรรมชาติ จะทำให้เกิดการละลายและการแพร่กระจายของโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อม จึงมีความจำเป็นต้องศึกษาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมก่อนจะทำการกำจัดหรือนำไปใช้ ตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 [5] ได้กำหนดเกณฑ์ในการสกัดสารจากก้อนคอนกรีตที่ได้จากกระบวนการบำบัดด้วยกระบวนการปรับเสถียรและการทำให้เป็นก้อนแข็งด้วยปูนซีเมนต์ และตามข้อกำหนด EN 12 920 [6] ได้กำหนดให้ต้องศึกษาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ก่อนที่จะนำกลับมาใช้ใหม่

4. การทดสอบการละลาย

วิธีการศึกษาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต้องอาศัยวิธีการทางเคมีวิเคราะห์หรือเรียกว่า การทดสอบการละลาย (Leaching Test) โดยแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

- การทดสอบเพื่อเป็นไปตามเกณฑ์ เพื่อทดสอบหาปริมาณสารที่ถูกชะล้างได้ (Leachable) จากสิ่งปฏิกูลและวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว และเพื่อทดสอบว่าสิ่งปฏิกูลและวัสดุที่ไม่ใช้แล้วได้ผ่านการทำลายฤทธิ์หรือปรับเสถียรอย่างสมบูรณ์หรือไม่
- การทดสอบเพื่อหาตัวแปรที่กำหนดพฤติกรรมของสารมลพิษในระยะยาว (Long-term Behavioral Leaching Test)

การทดสอบการละลาย (Leaching Test) เพื่อหาตัวแปรที่สามารถทำนายพฤติกรรมการละลายและการแพร่กระจายของสารมลพิษในระยะยาวออกสู่สิ่งแวดล้อมมี 3 การทดสอบคือ [17]

- 1) การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายในรูพรุนหรือโพรงของก้อนคอนกรีต (Pore Water Simulation and Maximum Leachable Fraction Test) วัตถุประสงค์เพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีของสารละลายในรูพรุนของก้อนคอนกรีต และปริมาณสูงสุดที่สารต่าง ๆ สามารถละลายได้
- 2) การศึกษาอิทธิพลของค่าพีเอช (pH) ต่อการละลายของสาร (Influence of pH Test) วัตถุประสงค์เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการละลายกับค่าพีเอช (pH)
- 3) การศึกษาการละลายที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา (Dynamic Leaching Test) วัตถุประสงค์เพื่อหาปริมาณสารที่ละลายออกจากก้อนคอนกรีตที่เวลาต่าง ๆ

ตัวแปรดังกล่าวจะใช้เป็นตัวแปรอินพุต (Input) ในการทำนายการละลายและการแพร่กระจายของสารมลพิษ ซึ่งมีการแพร่กระจาย (Diffusion) แบบไม่มีปฏิกิริยาเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง และแบบเกิดปฏิกิริยาเคมีขณะเกิด

การเคลื่อนที่ การทำนายดังกล่าวต้องอาศัย แบบจำลองการชะ (Leaching Model) [17, 18] ซึ่งสามารถทำนายความเข้มข้นหรือปริมาณสารต่าง ๆ ที่ละลายออกจากก้อนคอนกรีตและแพร่กระจายออกไปกับน้ำที่สัมผัสกับก้อนคอนกรีต ณ เวลา ต่าง ๆ ได้

5. สรุปแนวคิด

แม้ว่างานวิจัยเกี่ยวกับ การทำให้เป็นของแข็งและการปรับเสถียรของของเสียโลหะหนักด้วยซีเมนต์เป็นวัสดุประสานมียาวแพร่หลาย และในทางเดียวกันการศึกษาคูณลักษณะและบทบาทของสารอิวมิก ในสิ่งแวดล้อมเป็นที่สนใจอย่างมาก หากแต่การศึกษาผลของสารอิวมิกในดินปนเปื้อนโลหะหนักเป็นพิษภายหลังการบำบัดด้วยการปรับเสถียรและการทำให้เป็นของแข็งในระยะสั้นและระยะยาวก็ยังไม่มียผลรายงานวิจัยแต่อย่างใด พบเพียง 2 บทความที่มีส่วนเกี่ยวข้องคือ

- Theodoratos และคณะ [19] รายงานการใช้กากตะกอนจากการบำบัดน้ำเสียชุมชนผสมกับดินที่ปนเปื้อนด้วย Pb Zn และ Cd พบว่าสามารถลดการละลายของโลหะทั้ง 3 ชนิดได้
- Hwang และ Batchelor [20] ใช้ปูนซีเมนต์ที่มี Fe(II) เป็นองค์ประกอบปรับเสถียรดินปนเปื้อนเพื่อรีดิวซ์สารออร์แกนโนคลอรีนในดิน พบว่าสารอิวมิกในดินไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยารีดอกซ์และการแข็งตัวของซีเมนต์เพสต์

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติการเป็นสารก่อกำเสถียรของกรดอิวมิกกับโลหะหนักในดินที่ปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์ และศึกษาอิทธิพลของกรดอิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในก้อนคอนกรีตที่มีดินปนเปื้อน นอกจากนี้จะสร้างแบบจำลองการชะ (Leaching Model) ที่เป็นเครื่องมือในการทำนายการละลายของโลหะหนักจากก้อนคอนกรีตลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยจะผนวกการเคลื่อนที่โดยอาศัยการแพร่ (Diffusion) กับการเกิดพันธะของไอออนของโลหะกับกรดอิวมิก

6. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาอิทธิพลของกรดอิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในดินที่ปนเปื้อนภายหลังการบำบัดด้วยการปรับเสถียรและทำให้เป็นของแข็ง
2. ศึกษาพฤติกรรมในระยะยาว (long term behavior) ของการละลายและการแพร่กระจายของโลหะหนักจากการชะก้อนคอนกรีตด้วยตัวชะต่าง ๆ
3. สร้างแบบจำลองการละลายและการแพร่ของโลหะหนักจากก้อนคอนกรีต

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

1. การเก็บตัวอย่าง

ทำการเก็บตัวอย่างดินปนเปื้อนจากอุโมงค์เรือ ป้อมพระจุลจอมเกล้า กองทัพเรือ จังหวัดสมุทรปราการ โดยทำการขุดดินที่ระดับความลึก 0-15 ซม. จำนวน 20 จุด รวมน้ำหนัก 5 กก. ฝั่งให้แห้ง บด คลุกเคล้าให้เข้ากัน และแยกเศษรากไม้ และสิ่งแปลกปลอมที่มีขนาดมากกว่า 2 มม. ออกโดยตะแกรงร่อน แบ่งดินตัวอย่างออกเป็น 4 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 เรียกว่า Original Soil (OS) นำไปศึกษาสมบัติของดิน

ส่วนที่ 2 นำดินตัวอย่างมาเติมโลหะ Cd Cu Cr Ni Pb Zn เรียกว่า Metal Spiked Soil (MS)

ส่วนที่ 3 นำดินมาเติมกรดฮิวมิกในรูปสารละลาย ผสมให้เข้ากัน เก็บในที่มืด 4 วัน ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า Humic acid added Soil (HS)

ส่วนที่ 4 นำดินมาเติมกรดฮิวมิกและโลหะ เก็บในที่มืด 4 วัน ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า Metal-Humic acid added Soil (MHS)

เก็บดินทั้งหมดในขวดพลาสติกที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ให้โดนแสง

2. การศึกษาสมบัติของดิน การแยกกรดฮิวมิกและการหาลักษณะเฉพาะ

ศึกษาสมบัติต่างๆ ของดิน OS ได้แก่ pH, Cation Exchange Capacity (CEC), Organic Carbon Content, ทำการแยกกรดฮิวมิกจากดินโดยการสกัดและทำให้บริสุทธิ์ตามวิธีมาตรฐานของ IHSS ศึกษาลักษณะและปริมาณของกรดฮิวมิก ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี ปริมาณคาร์บอนไนโตรเจน ออกซิเจน ไฮโดรเจน สภาพกรดรวม สภาพกรดคาร์บอกซิล สภาพกรดไฮดรอกซี โดยมีวิธีการทดลองดังนี้

2.1 Soil pH

ผสมดินกับสารละลาย 0.01 M CaCl_2 ในอัตราส่วน 1:5 กวน 5 นาที ทิ้งให้ของแข็งนอนก้น 1 ชั่วโมง และวัด pH ของสารละลาย

2.2 Cation Exchange Capacity (CEC)

บดดิน OS ให้มีขนาดเล็กกว่า $425 \mu\text{m}$ ซึ่งให้น้ำหนัก 5 g ผสมกับสารละลาย 1.0 M NH_4OAc (pH 7.0) 25 mL เขย่า 60 นาที เซนทริฟิวส์ 2,400 rpm นาน 30 นาที แยกสารละลายและดิน กรองสารละลายในขวดปริมาตรขนาด 100 mL ล้างดินที่เหลือด้วยเอทานอล 95 % 20 mL 3 ครั้ง สารละลายที่ล้างเก็บรวมในขวดวัดปริมาตรข้างต้น ปรับปริมาตรและหาปริมาณ Ca, Mg, Na, และ K ด้วยเทคนิค AAS และ หาปริมาณ exchangeable H^+ ion ด้วยวิธี BaCl_2 method

2.3 Organic Carbon Content

ผสมดิน OS 0.5 g กับสารละลาย 1 N $K_2Cr_2O_7$ 10 mL เติม conc. H_2SO_4 20 mL ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 20-30 นาที เติมน้ำ 20 mL เขย่าให้เข้ากัน เติม ferroin indicator 5 หยดไทเทรตด้วยสารละลาย 0.5 N $FeSO_4$. จนได้สีฟ้าอมน้ำตาล (T mL) ทำสารละลายเบงค์และไทเทรตด้วยวิธีการเดียวกัน (B mL) คำนวณ Organics Carbon Content ดังสมการ

$$\% C_{org} = (B-T) \times N \times 3 \times 1.14 \times (100/\text{mg oven dried soil})$$

$$\% \text{ Organic matter} = \% C_{org} \times 100/58$$

2.3 Heavy Metal Content

ใช้วิธี microwave assisted acid digestion EPA 3051 Part A ตรวจวัดปริมาณโลหะ Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, และ Zn ด้วย ICP-AES

2.4 การสกัดกรดฮิวมิกตามวิธีมาตรฐานของ IHSS

นำดิน OS น้ำหนัก 10 g ใส่ลงในขวดพลาสติกพอลิฟิเล็น เติมน้ำ 250 mL ปรับ pH ของสารละลายให้อยู่ระหว่าง 1-2 ด้วย 1 M HCl ปริมาตร 5 mL เขย่าของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เซนทรีฟิวจ์ 15 นาที ทิ้งสารละลาย นำดินที่เหลือมาเติม 1 M NaOH และปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 7 ด้วย 0.1 M NaOH ปริมาตรของสารละลายให้เท่ากับ 100 mL ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนาน 1 นาที ตั้งของผสมทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เซนทรีฟิวจ์แยกสารละลาย ปรับค่า pH ของสารละลายให้เท่ากับ 1 ด้วย 6 M HCl ตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนาน 1 นาทีอีกครั้ง เซนทรีฟิวจ์แยกกรดฮิวมิกซึ่งเป็นของแข็งสีดำออกมา ทำกรดฮิวมิกที่ได้ให้บริสุทธิ์อีกครั้งโดยการละลายใน 0.1 M KOH และเติม KCl เพื่อให้ได้ 0.3 M K^+ เซนทรีฟิวจ์แยกสารแขวนลอยทิ้งไป นำสารละลายที่เหลือมาเติม 6 M HCl ให้มี pH 1 ตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง เซนทรีฟิวจ์แยกกรดฮิวมิกมาแช่ใน 0.1 M HCl/0.3 M HF ละลายของแข็งที่เหลือด้วย 0.1 M NaOH และผสมกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Dowex-50x ตั้งทิ้งไว้ 15 นาที กรองแยกเรซินออก นำสารละลายที่ได้มาเซนทรีฟิวจ์แยกกรดฮิวมิก อบให้แห้งที่ 80°C เก็บในภาชนะปิดสนิท เรียกกรดที่มิกที่ได้ว่า SHA

2.5 สภาพกรดรวม สภาพกรดคาร์บอกซิล สภาพกรดไฮดรอกซี

หาสภาพกรดคาร์บอกซิล : ผสม SHA 20 mg กับ 0.2 N $Ca(OAc)_2$ ปริมาตร 10 mL เติมน้ำกลั่นปราศจากแก๊ส CO_2 จำนวน 40 mL เขย่านาน 24 ชั่วโมง ไทเทรตด้วยวิธีวัด pH กับ 0.1 M NaOH ที่จุดสมมูล pH เท่ากับ 9

หาสภาพกรดไฮดรอกซี : ผสม SHA 20 mg กับ 0.2 N $Ba(OH)_2$ ปริมาตร 10 mL ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนาน 1 นาที เขย่านาน 24 ชั่วโมง ไทเทรตด้วยวิธีวัด pH กับ 0.2 M HCl ที่จุดสมมูล pH เท่ากับ 8.4

2.6 ปริมาณเถ้า

ซึ่งกรดฮิวมิก 0.2 g ใส่ในอูลูมินาครุซีเบล ซึ่งน้ำหนัก นำไปใส่ในเตาเผาอุณหภูมิ 500°C นาน 4 ชั่วโมง ทั้งครุซีเบลให้เย็น ซึ่งน้ำหนักอีกครั้ง ส่วนต่างของน้ำหนักคือปริมาณเถ้า

3. การศึกษา adsorption isotherm

ศึกษาความสามารถของการเกิดสารเชิงซ้อนหรือความสามารถในการดูดซับของกรดฮิวมิกที่สกัดได้จาก ไอออน ของโลหะ Cd Cu Cr Pb Ni และ Zn โดยวิธี adsorption isotherm โดยผสมดิน OS 25 g กับสารละลาย โลหะผสมทั้ง 6 ชนิดที่ความเข้มข้น 0-125 mg/L ในสารละลาย KNO₃ 0.25 mol/L ($I = 0.25$) ดังตารางที่ 2-1 เขย่า ที่ 210 rpm นาน 1 ชั่วโมง เซนทริฟิวจ์ 2,500 rpm นาน 25 นาที กรองสารละลาย และหาปริมาณของโลหะใน สารละลาย ทำการทดลองในทำนองเดียวกันโดยใช้ HS ที่ปริมาณ HA เท่ากับ 0.25 และ 5.0 %w/w

ตาราง 2-1 ปริมาณโลหะที่เติมใน OS และ HS (n=2)

Batch number	Concentration of each metal spiked to soils (mg/L)	Amount of each metal (mg) in 25 g soil sample	Amount of each metal spiked to soil sample (mg/kg)
1	0.000	0.000	0.00
2	8.333	0.625	25.00
3	16.666	1.250	50.00
4	33.332	2.500	100.00
5	66.664	5.000	200.00
6	125.00	9.375	375.00

4. การปรับเสถียร

ศึกษาอัตราส่วนผสมก่อนของแข็งซีเมนต์-ดินปนเปื้อน เลือกอัตราส่วนที่ให้ค่าการรับแรงอัดสูงที่สุด ทำ การหล่อคอนกรีต 4 ชุด คือ ดินปนเปื้อน (S-OS) ดินปนเปื้อนที่เติมโลหะหนัก (S-MS) ดินปนเปื้อนที่เติมสารฮิว มิก อ่างอิง (S-HS) และดินปนเปื้อนที่เติมสารฮิวมิกอ่างอิงและโลหะหนัก (S-MHS) โดยทำการหล่อในแบบที่มี ขนาด 5.3 x 6.0 x 4.6 cm³ ทิ้งให้ของผสมแข็งตัว 28 วัน และทำการวัดสมบัติเชิงกายภาพของก้อนของแข็งดัง ตาราง 2-2

5. การทดสอบการละลาย

5.1 หาปริมาณของโลหะหนักใน pore water ของก้อนของแข็งปรับเสถียร

บดก้อนของแข็งปรับเสถียรให้มีขนาดเล็กกว่า 1 mm ผสมของแข็งกับน้ำปราศจากไอออน (DI) ใน อัตราส่วน Liquid to Solid (L/S) เท่ากับ 200, 100, 50, 10, 2, and 1 mL/g ดังตาราง 2-3 ในภาชนะปิดสนิท

เขย่าของผสมที่อุณหภูมิ 25 ± 1 °C นาน 7 วัน กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman no.42 วัด pH และหาปริมาณโลหะ Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn ในสารละลายด้วยเครื่อง ICP-AES

ตาราง 2-2 สมบัติเชิงกายภาพและวิธีการวัด

Physical properties	Method /Description
Density (kg m^{-3})	Ratio of weight of solidified block to bulk volume
Bulk volume (cm^3)	Apparent volume
Moisture content (%)	Loss of water during oven drying at 105 °C for 2 h, ratio of mass of water (g) to mass of concrete
Specific surface area (m^2)	Contact surface areas of concrete block
Water absorption capacity, WAC (%)	Amount of water (cm^3) sorbed into the solidified matrix to its solid mass, performed by immersing a monolith in deionized water (L/S=20) for 14 days.
Pore volume (cm^3/block)	Volume of voids = bulk volume to volume of sorbed water ratio
Porosity	Pore volume to bulk volume ratio

ตาราง 2-3 Liquid to solid (L/S) ratio, volume of deionized water and weight of crushed material used

Batch Number (n=2)	Liquid to solid (L/S) ratio (v/w)	Volume of deionized water (mL)	Weight of solidified materials (g)
1	200	50	0.25
2	100	50	0.50
3	50	50	1.00
4	10	50	5.00
5	2	50	25.00
6	1	50	50.00

5.2 หาคความสัมพันธ์ระหว่าง pH ของน้ำชะและปริมาณการถูกชะของโลหะหนักแต่ละชนิด

บดก้อนของแข็งปรับเสถียร (S-OS และ S-HS (5%w/w HA added)) ให้มีขนาดเล็กกว่า 1 mm ชั่งของแข็ง 5.0 g ใส่ในขวดพอลิเอทิลีนขนาด 75 mL เติมกรดไนตริก 2 mol/L ปริมาตร 25 mL เติมกรดไนตริก 0.5 mol/L หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 mol/L ปรับปริมาตรสุดท้ายของสารละลายเท่ากับ 50 mL (L/S = 10) โดยปรับ pH ของสารละลายให้มีในช่วง 3 – 12 เขย่าของผสม 30 นาที ทั้งสารละลายให้เข้าสู่สมดุล 7 วัน กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman no.42 วัด pH และหาปริมาณโลหะ Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn ในสารละลายด้วยเครื่อง ICP-AES

5.3 ศึกษาการชะด้วยสารละลาย KNO_3 สารละลายกรดอะซิติก และสารละลายกรดฮิวมิก ที่ระยะเวลาต่าง ๆ และหาค่าความสามารถในการดูดซับน้ำ

นำก้อนของแข็งปรับเสถียร S-MS ($1,500 \text{ mg kg}^{-1}$ metals added soil) ออกจากแบบหลังจากบ่มไว้ 28 วัน แช่ก้อนของแข็งในสารละลายต่างๆ (leachant) ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2-4 โดยให้อัตราส่วนของปริมาตรสารละลายต่อพื้นที่ผิวของก้อนของแข็งเท่ากับ $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ในภาชนะที่ทำด้วย PET ขนาด 1.5 ลิตร วัด pH เริ่มต้นของสารละลาย เปลี่ยนสารละลายหลังจากเวลา 8, 16, 24, 72 ชั่วโมง, 1, 1, 3 สัปดาห์ และทุกๆ เดือนจนกระทั่งเวลารวมทั้งหมดเท่ากับ 100 วัน (ดังตาราง 2-5) เก็บสารละลายจากการเปลี่ยนถ่ายแต่ละครั้ง กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman no.42 วัด pH และหาปริมาณโลหะ Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn ในสารละลายด้วยเครื่อง ICP-AES

ตาราง 2-4 Types and concentrations of leachant taken into account for influence of contact time on S-MS samples

Type of leachant	KNO_3 (molL^{-1})	AcOH solution (molL^{-1})				HA solution (mgL^{-1})				
Concentration	0.25	0.05	0.10	0.20	2.0	10	20	40	200	400

ตาราง 2-5 Leaching time of each period and cumulative of contact time for batch leaching test of S-MS (monoliths) in an unsealed PET bottle (h: hour, d: day, w: week, m: month)

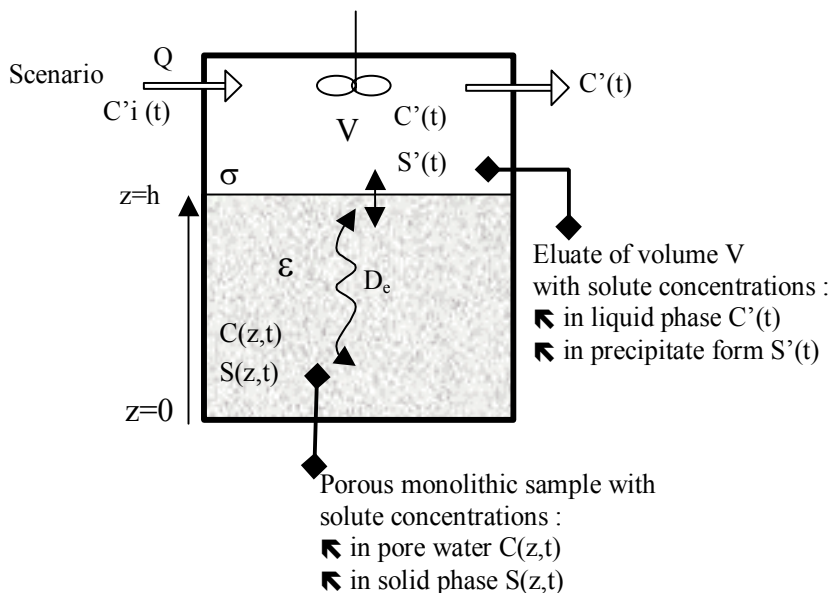
Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Leaching time	8 h	16h	24h	3d	1w	1w	3w	1m	1m
Cumulative time (days)	0.25	1	2	5	12	19	40	70	100

5.4 ศึกษาการชะด้วย TCLP

TCLP หรือ Toxicity Characteristic Leaching Procedure ซึ่งเสนอโดย US EPA มีวิธีการสกัดคือ นำของแข็งปรับเสถียรตัวอย่าง (S-OS, S-MS, S-HS, and S-MHS) ที่บดให้มีขนาดเล็กกว่า 9.5 mm มาชนิดละ 25 g ใส่ในขวดพลาสติกขนาด 500 mL เติมสารละลายกรดอะซิติก 0.1 M ($\text{pH } 2.88 \pm 0.05$) ปริมาตร 500 mL ปิดฝาให้สนิท ผสมให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 อาทิตย์ และนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 30 รอบต่อนาที เป็นเวลา 18 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองสารละลายผ่านเมมเบรนใยแก้วขนาด $0.2 \mu\text{m}$ นำสารละลายไปทำให้เป็นกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดไนตริก 65 % เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะทั้ง 6 ชนิดในน้ำชะด้วยเทคนิค AAS หรือ ICP-AES ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3-22

6. แบบจำลองการชะละลาย (leaching model)

เลือกใช้แบบจำลองการชะละลาย (leaching model) ของไอออนในตัวอย่างที่มีความพรุนโดยอาศัยกฎข้อที่ 2 ของ Fick ผสมผสานกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แบบจำลองการชะละลาย [21]

ไอออนที่พิจารณาคือ Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- และ โลหะหนัก โดยมีสมมติฐานคือ

- การชะละลายของ Na^+ , K^+ , Cl^- เกิดจากการแพร่ (diffusion)
- การชะละลายของ Ca^{2+} เกิดจากสมดุลการละลายของ Portlandite และการเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ใน pore solution
- การชะละลายของโลหะหนัก เกิดจากสมดุลการละลายและการเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ใน pore solution
- สมดุลการละลายเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่ นั่นคือสมดุลเกิดที่ทุกๆ เวลาและระยะทางที่ไอออนเคลื่อนที่ผ่าน
- pH ของสารละลายได้จากการคำนวณ ณ เวลาใดๆ ทั้งใน pore solution และสารละลายภายนอกก้อนของแข็ง (eluate) โดยคำนวณจากสมการสมดุลประจุ (electroneutrality equation)
- Debye-Hückel activity model ใช้คำนวณ thermodynamic equilibrium ใน pore solution และ eluate.

ก้อนของแข็ง (มีความพรุน) มีความเข้มข้นของไอออนในสารละลายในรูปพรุนเท่ากับ $C(x,t)$ และในของเฟสของแข็งเท่ากับ $S(x,t)$ สปีชีส์เดียวกันปรากฏใน eluate ด้วยความเข้มข้น $C'(t)$ และ $S'(t)$ สารละลาย eluate มีการคนและไหลเวียนตลอดเวลา (steady or renewed (flow rate Q or sequential renewal)) และความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ไหลผ่านเข้ามาเท่ากับ $C'_i(t)$.

ในก้อนของแข็ง สปีชีส์ที่ละลายได้เคลื่อนที่ผ่านสู่สารละลายภายนอกจากผลของ concentration gradient ในแนวแกน x และเกิดการละลาย/ตกตะกอนด้วยสมดุลเคมี ดังสมการ

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2-1)$$

เมื่อ D คือ diffusion coefficient of the considered element

boundary conditions เป็นดังนี้

–ที่ใจกลางของก้อนของแข็ง ($x=0$):

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (2-2a)$$

–ที่รอยต่อ eluate/material interface ($x=h$):

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=h} = k_t (C' - C|_{x=h}) \quad (2-2b)$$

เมื่อ k_t (m/s) คือ mass transfer coefficient ระหว่าง eluate กับ pore water ที่รอยต่อ

kinetic equations (2-3) ถูกผนวกเข้ากับสมการข้างต้น

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t} = k(C - C_{eq}) & \text{if } S > 0 \text{ or } (S = 0 \text{ and } C > C_{eq}) \\ \frac{\partial S}{\partial t} = 0 & \text{if not} \end{cases} \quad (2-3)$$

ในน้ำชะ (eluate) ปริมาณสปีชีส์ต่างๆ ถูกกำหนดด้วยฟลักซ์ (flux) จากก้อนของแข็ง จากการเคลื่อนที่ออกมา (flow rate Q) และเกิดสมดุลการละลาย จะได้

$$\frac{dC'}{dt} = \frac{k_t \phi A}{V} (C|_h - C') - \frac{dS'}{dt} - \frac{Q}{V} (C' - C'_i) \quad (2-4)$$

$$\begin{cases} \frac{dS'}{dt} = k(C' - C'_{eq}) & \text{if } S' > 0 \text{ or } (S' = 0 \text{ and } C' > C'_{eq}) \\ \frac{dS'}{dt} = 0 & \text{if not} \end{cases} \quad (2-6)$$

C_{eq} and C'_{eq} are the saturation concentrations of pore-solution and leachate.

สมการสมดุลประจุ (electroneutrality equation) 2 สมการ (2-7) ถูกเพิ่มในเฟสของเหลว

$$\begin{aligned} \sum z_+ C_+ + C_H^+ &= \sum z_- C_- + C_{OH}^- \\ \sum z_+ C'_+ + C'_H^+ &= \sum z_- C'_- + C'_{OH}^- \end{aligned} \quad (2-7)$$

กำหนดให้ kinetic constant k (mol/m³s) มีค่าสูงมาก ฟลักซ์เกิดจากการแพร่เท่านั้น ถ้า $C \geq C_{eq}$ สารละลายอิ่มตัว ยิ่งยวดและเกิดจากตกตะกอนทันที ถ้า $C < C_{eq}$, ของแข็ง (ถ้ามี) ละลายทันที

สมการทั้งหมด (partial-differential-equation system) เขียนและรันด้วยโปรแกรม MATLAB

ฟลักซ์ของสปีชีส์ใดๆ ($\text{mmol/m}^2 \text{ s}$) พล็อตกราฟกับเวลา Ti (leaching sequence) ดังนี้

$$Ti = \left[\frac{\sqrt{f_i} + \sqrt{f_{i+1}}}{2} \right]^2 \quad (2-8)$$

บทที่ 3

ผลการทดลองและบทวิจารณ์

1. สมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของดิน

เก็บตัวอย่างดินปนเปื้อนโลหะหนักจากอุโมงค์เรือ ป้อมพระจุลจอมเกล้า กองทัพเรือ จังหวัดสมุทรปราการ ที่ระดับความลึก 0-15 cm น้ำหนักรวม 10 กิโลกรัม นำมาผึ่งลมให้แห้ง ผสมและบดให้มีขนาด เล็กกว่า 2 mm ย่อยด้วยกรดและ วิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Cd Cu Cr Pb Ni และ Zn โดยเทคนิค AAS และ ICP-AES ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 3-1 ปริมาณโลหะที่พบในดิน

โลหะ	ค่าเฉลี่ย g/kg (n=6)	s.d.	พิสัย, g/kg
Cd	4.45	6.58	1.3-17.9
Cu	27.72	3.21	24.8-32.0
Cr	42.32	5.29	36.7-48.8
Ni	33.70	7.38	28.6-44.4
Pb	48.61	8.24	40.4-59.6
Zn	82.75	6.45	76.4-91.3

ตารางที่ 3-2 สมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของดิน

สมบัติ	ค่า	สมบัติ	ค่า
Soil Water content (%)	6.8	CEC (me/100g)	10.1
Soil texture	clay loam	Bulk density (g cm^{-3})	0.95
pH	7.34	Particle density (g cm^{-3})	1.1
Lime potential	6.2	Total organics C (g kg^{-1})	2.1
Organic Carbon (%)	1.5	Loss on ignition (%)	
Organic matter (%)	3.7	LOI-1 at 480 °C	63.4
Humic acid (%)	0.38	LOI-2 at 1,100 °C	18.8

2. การแยกกรดฮิวมิกและการหาลักษณะเฉพาะ

ทำการแยกกรดฮิวมิกจากดินโดยการสกัดและทำให้บริสุทธิ์ตามวิธีมาตรฐานของ IHSS พบว่าดินตัวอย่าง มีกรดฮิวมิก 0.38 % w/w และศึกษาคุณลักษณะ ได้ผลดังตารางที่ 3-3

ตารางที่ 3-3 ลักษณะของกรดฮิวมิกที่สกัดได้จากดินตัวอย่าง

ปริมาณ C	41.8 %	สภาพกรดรวม	7.7 me/g
ปริมาณ H	4.03 %	สภาพกรดคาร์บอกซิล	1.1 me/g
ปริมาณ N	0.48 %	สภาพกรดไฮดรอกซี	6.6 me/g
% ash content	21.1 %		
FTIR spectra	3397 cm ⁻¹ (OH) 2913 cm ⁻¹ (aliphatic CH) 1680 cm ⁻¹ (C=C, C=O) 1060 cm ⁻¹ (C-O)		
Absorption ratio (465 และ 665 nm by UV-Vis)	0.85 (pH 4) และ 0.96 (pH 11)		

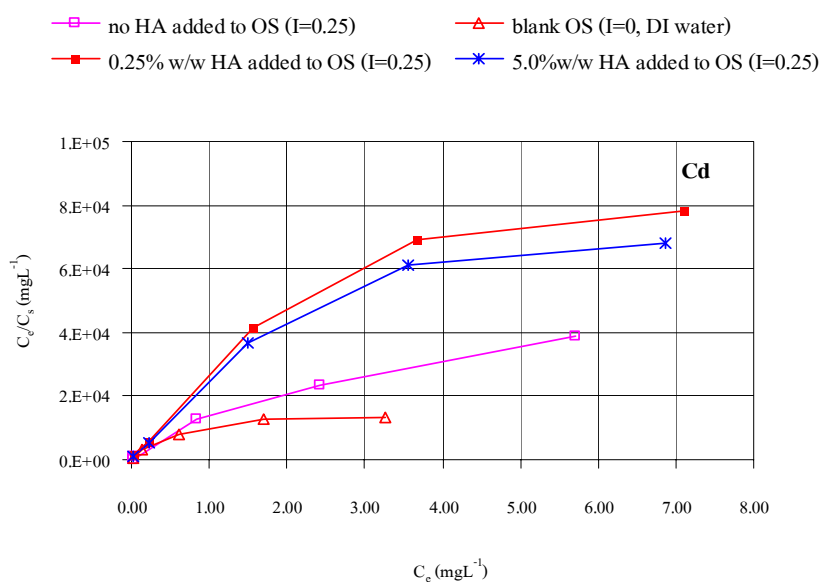
3. การศึกษา adsorption isotherm

การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ (adsorption isotherm) ทำการทดลองที่ L/S เท่ากับ 3 นาน 24 ชั่วโมง Langmuir adsorption isotherm ตามสมการที่ 3-1

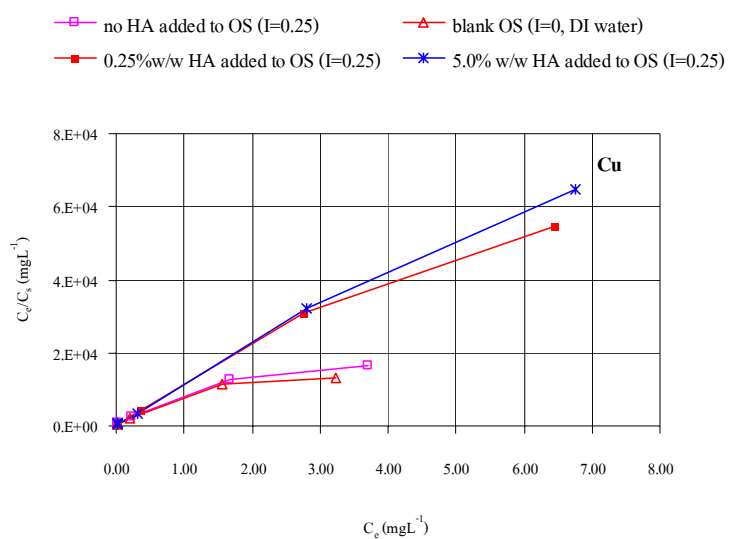
$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_0} + \frac{1}{bC_0} \quad (3-1)$$

เมื่อ C_e คือความเข้มข้นของโลหะที่สมดุล (mg/L)
 C_s คือปริมาณโลหะที่ดูดซับบนของแข็ง (mg/mg)
 C_0 คือปริมาณโลหะสูงสุดที่ดูดซับได้บนของแข็ง (mg/g)
 b ค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg)

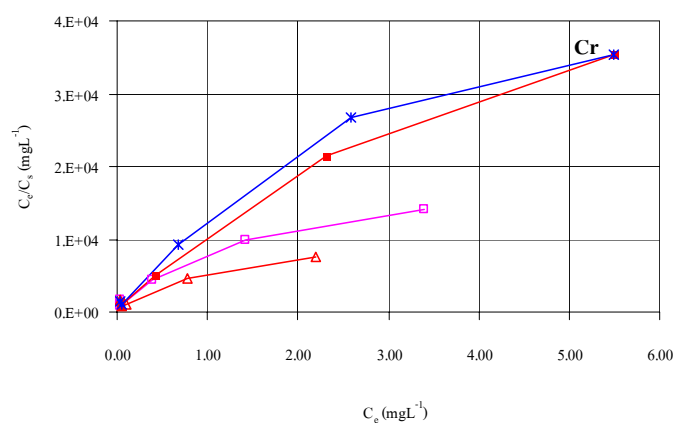
เมื่อพลอตกราฟระหว่าง C_e/C_s กับ C_e ของโลหะแต่ละชนิดได้ดังรูปที่ 3-1 (a-f)



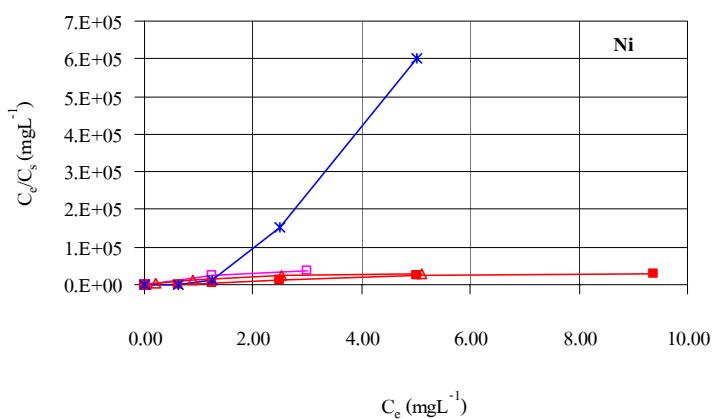
รูปที่ 3-1 (a) Langmuir isotherm of adsorption of Cd onto soil samples at 25 °C



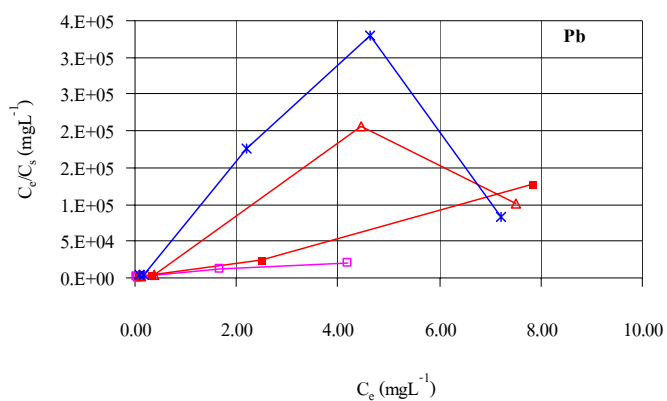
รูปที่ 3-1 (b) Langmuir isotherm of adsorption of Cu onto soil samples at 25 °C



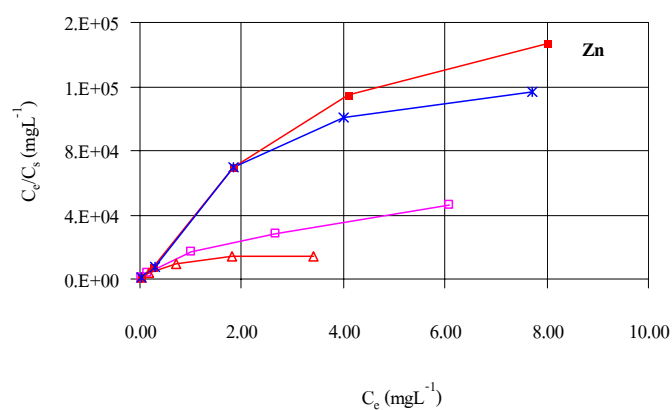
รูปที่ 3-1 (c) Langmuir isotherm of adsorption of Cr onto soil samples at 25 °C



รูปที่ 3-1 (d) Langmuir isotherm of adsorption of Ni onto soil samples at 25 °C

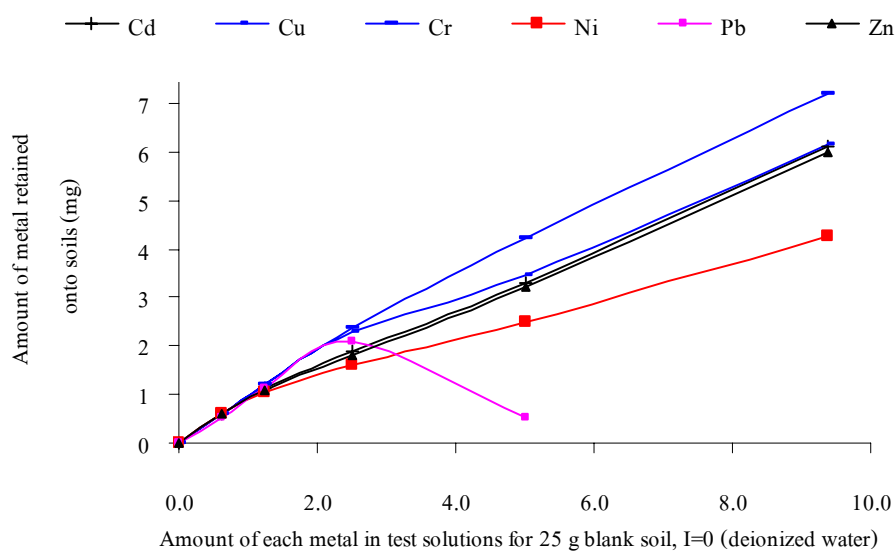


รูปที่ 3-1 (e) Langmuir isotherm of adsorption of Pb onto soil samples at 25 °C

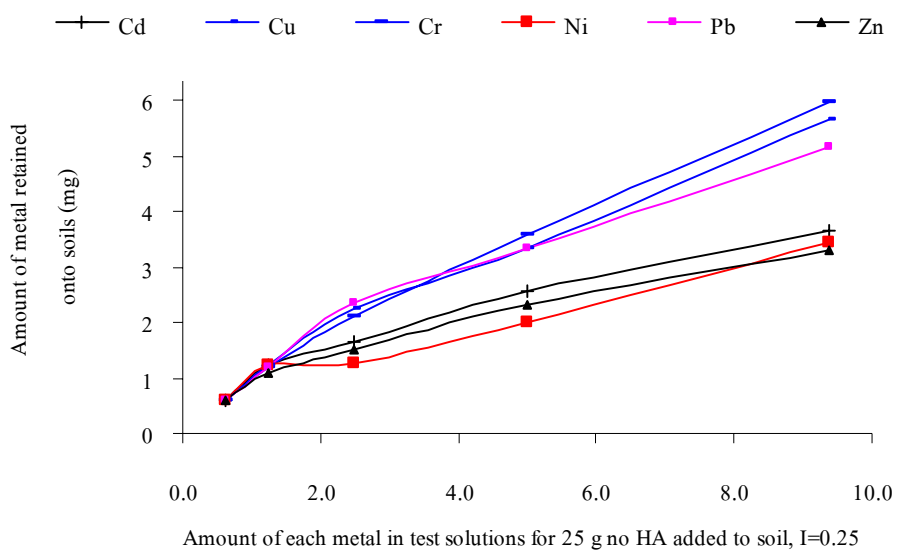


รูปที่ 3-1 (f) Langmuir isotherm of adsorption of Zn onto soil samples at 25 °C

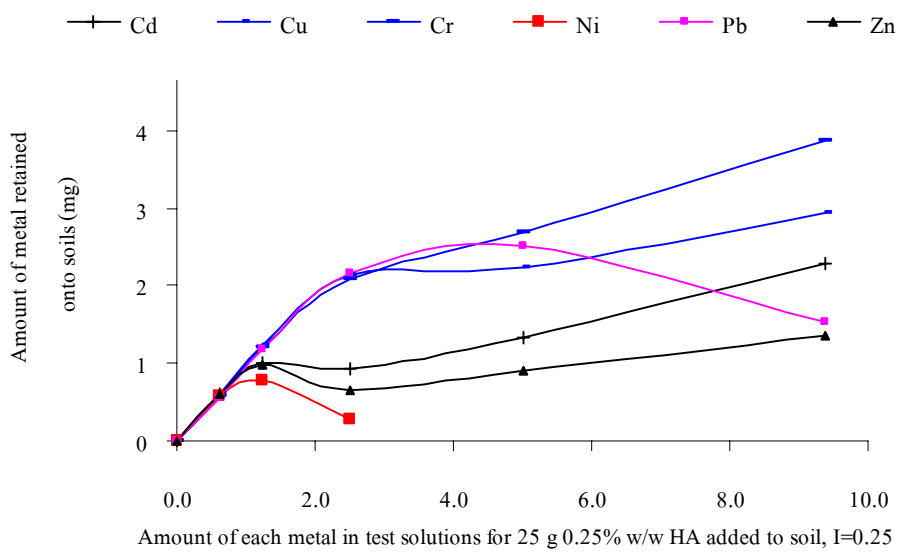
เมื่อพลอตกราฟระหว่างปริมาณโลหะที่ดูดซับ (mg) บนดิน 25 g ได้ดังรูปที่ 3-2



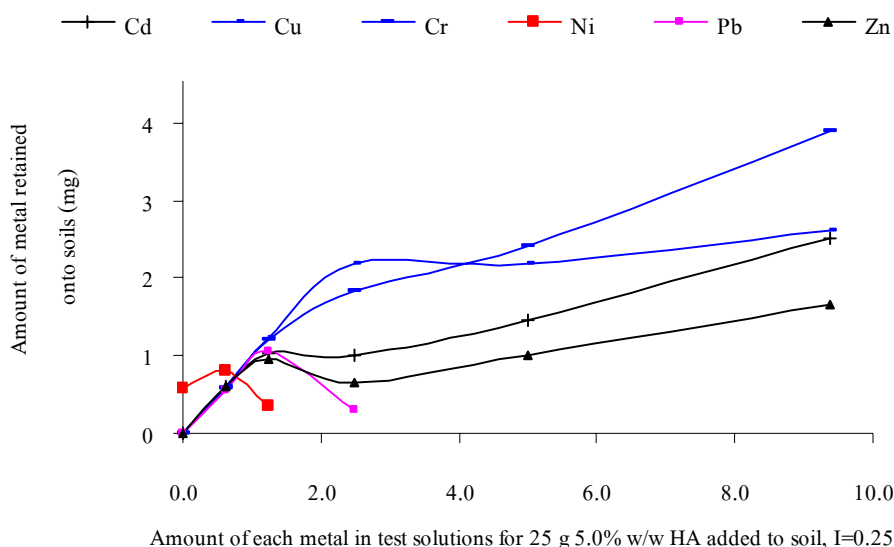
รูปที่ 3-2 (a) ปริมาณโลหะที่ดูดซับ (mg) บนดิน OS 25 g สารละลายตัวกลางคือน้ำ DI



รูปที่ 3-2 (b) ปริมาณโลหะที่ดูดซับ (mg) บนดิน OS 25 g สารละลายตัวกลางคือ KNO_3



รูปที่ 3-2 (c) ปริมาณโลหะที่ดูดซับ (mg) บนดิน HS (0.25 %w/w) 25 g สารละลายตัวกลางคือ KNO_3



รูปที่ 3-2 (d) ปริมาณโลหะที่ดูดซับ (mg) บนดิน HS (5 %w/w) 25 g สารละลายตัวกลางคือ KNO_3

การดูดซับของ Cd Cu Cr และ Zn เป็นแบบแลงเมียร์ที่ความเข้มข้นของโลหะต่ำ ซึ่งเป็นการดูดซับเชิงกายภาพแบบชั้นเดียว (monolayer) [22] ส่วนการดูดซับของ Ni และ Pb แตกต่างออกไป พบว่าการดูดซับเกิดได้สูงสุดเมื่อความเข้มข้นของโลหะเท่ากับ 66.67 mg/L (5 mg Ni และ Pb per 25g soil) สำหรับ 0.25 และ 5.0 % w/w HS- KNO_3

พิจารณาการดูดซับของตะกั่ว จากรูป 3-1 (e) และรูป 3-2 พบว่า การดูดซับของตะกั่วบน OS- KNO_3 เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของตะกั่วในสารละลายเพิ่มขึ้น ปริมาณสูงสุดที่ตะกั่วดูดซับได้เท่ากับ 2.1 2.5 และ 1.1 mg สำหรับดิน OS, 0.25 และ 5.0 % w/w HS- KNO_3 (25 g) ตามลำดับ เมื่อความเข้มข้นของตะกั่วในสารละลายสูงขึ้นทำให้การดูดซับตะกั่วลดลง อาจเป็นผลมาจากที่ความเข้มข้นสูง ตะกั่วเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับกรดฮิวมิกและมีการละลายที่สูงขึ้น จึงดูดซับได้น้อยลง

เมื่อพิจารณาสมการของฟรอนดลิช (Freundlich equation) ดังสมการที่ 3-2

$$C_s = x/m = K_F C_e^{1/n} \quad (3-2)$$

เมื่อ C_e คือความเข้มข้นของโลหะที่สมดุล (mg/L)

C_s คือปริมาณโลหะที่ดูดซับบนของแข็ง (mg/mg)

K_F ค่าคงที่ของฟรอนดลิช

ถ้า $n = 1$, K_F สามารถแทนได้ด้วย K_d จะได้ว่า

$$K_d = C_s/C_e \quad (3-3)$$

การประมาณค่า distribution coefficient K_d (L mg^{-1}) อยู่บนสมมติฐานที่ว่าความเข้มข้นของโลหะต่ำ และสมดุลการดูดซับเกิดได้ในเวลา 24 ชั่วโมง

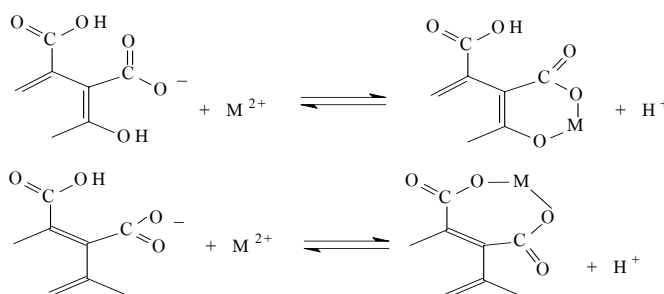
จากสมการของฟรอนดลิช สามารถหาค่า K_d ได้ดังตาราง 3-4 ค่า K_d ของ Cd และ Cu ในดิน OS- KNO_3 ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับดิน 0.25 และ 5.0 % w/w HS- KNO_3 ในขณะที่ค่า K_d ของ Cr Ni Pb และ Zn ไม่แตกต่างกันในดินแต่ละชนิด

ตาราง 3-4 soil distribution coefficient, K_d under various soil sorbents

Sorbents	K_d ($\times 10^{-3}$ L mg^{-1})					
	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
OS-deionized water	9	9	6	6	13	13
OS-KNO ₃	20	20	6	7	9	9
0.25% w/w HS-KNO ₃	7	7	7	6	11	11
5.0 % w/w HS-KNO ₃	8	8	6	7	8	8

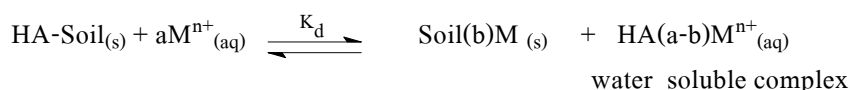
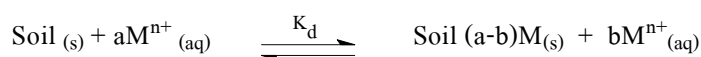
ปริมาณโลหะที่ดูดซับบนดินค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และมีแนวโน้มคงที่เมื่อความเข้มข้นของโลหะในสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากดินเริ่มอิ่มตัวด้วยโลหะ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า CEC ที่ pH ที่ศึกษา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดสมดุลการดูดซับขึ้นในระบบ

ความสัมพันธ์ของกรดฮิวมิกและสารอินทรีย์ในดินในสารละลายตัวกลาง KNO₃ 0.25 mol/L กับความสามารถในการดูดซับ สำหรับดิน OS และ OS-KNO₃ มีความสามารถในการดูดซับโลหะสูงกว่า HS เนื่องจากกรดฮิวมิกเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะที่ละลายน้ำได้ดีดังรูป 3-3



รูปที่ 3-3 Postulated reactions between M^{2+} และ humic acid function groups influencing a water-soluble complexation [44]

เมื่อดินมีกรดฮิวมิกมากขึ้น ค่า K_d ของดินกับโลหะส่วนใหญ่ลดลง เพราะเกิดสารเชิงซ้อนที่ละลายน้ำ ดังรูปที่ 3-4



เมื่อ mole of metal ions ($a > b$), M^{n+} : metal ion with n charge

รูปที่ 3-4 สมดุลการดูดซับและการละลายของสารเชิงซ้อนโลหะ-กรดฮิวมิก

4. การปรับเสถียร

ศึกษาอัตราส่วนผสมก้อนของแข็งซีเมนต์-ดินปนเปื้อน เลือกอัตราส่วนที่ให้ค่าการรับแรงอัดสูงที่สุด ทำการหล่อของแข็งปรับเสถียร 4 ชุด คือ ดินปนเปื้อน ดินปนเปื้อนที่เติมโลหะหนัก ดินปนเปื้อนที่เติมสารชีวмикอ่างอิง และดินปนเปื้อนที่เติมสารชีวмикอ่างอิงและโลหะหนัก

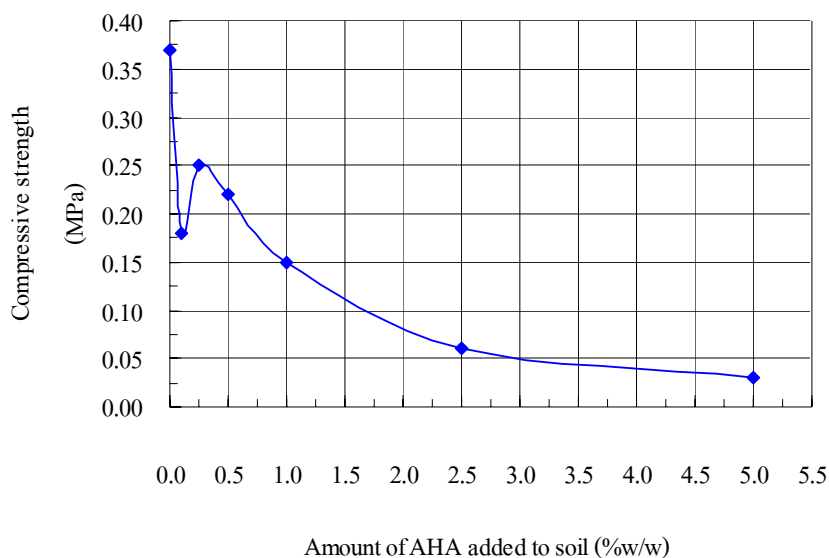
ทำการศึกษาอัตราส่วนของแข็งซีเมนต์-ดินปนเปื้อนทั้งหมด 5 อัตราส่วนดังตารางที่ 4 โดยอัตราส่วนซีเมนต์ต่อดิน (C/S) เป็น 1:1 1:1.5 1:2 1:3 1:4 และ 1:5 ทำการหล่อของแข็งปรับเสถียรในแบบขนาด 53-mm x 60-mm x 46-mm ทั้งให้แข็งตัวเป็นเวลา 28 วัน แล้วถอดออกจากแบบ นำก้อนของแข็งมาวัดค่าการรับแรงอัด ได้ผลดังตารางที่ 3-5

ตารางที่ 3-5 ค่าการรับแรงอัด (compressive strength) ของของแข็งปรับเสถียร

Batch number	Water (% w/w)	Cement to soil (C/S) ratio	Weight of concrete (g)	Compressive strength, (MPa)
1	40	1/1	228.9	1.16
2	44	1/1.5	219.4	1.03
3	47	1/2	195.5	0.59
4	55	1/3	193.8	0.19
5	55	1/4	189.5	0.19

จากตารางที่ 3-5 พบว่าก้อนของแข็งที่ 1 และ 2 ให้ค่าการรับแรงอัดมากกว่า 1 MPa ซึ่งเป็นค่าที่สูงพอที่ก้อนของแข็งสามารถนำไปฝังกลบ หรือทำใช้ในทางวิศวกรรมโยธาได้ แต่ของแข็งปรับเสถียรชุดที่ 2 มีอัตราส่วน C/S สูงกว่า จึงเลือกอัตราส่วนนี้ในการเตรียมของแข็งปรับเสถียรชุดอื่นๆ สำหรับการทดลองต่อไป

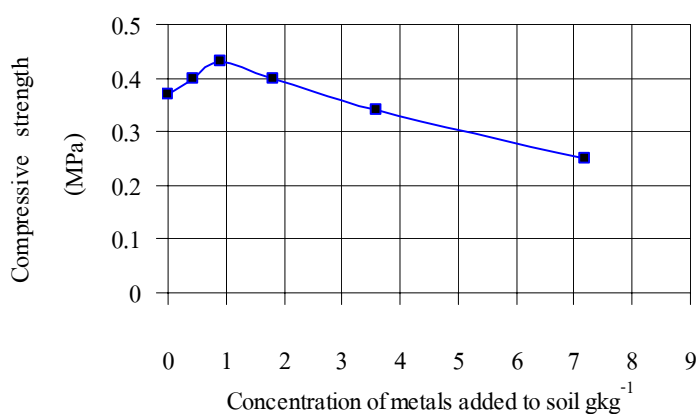
ศึกษาผลของปริมาณกรดฮิวมิกต่อการรับแรงอัดของก้อนของแข็ง ทำการหล่อก้อนของแข็งโดยการเติมกรดฮิวมิกที่อัตราส่วน (%w/w) ต่างๆ ตั้งแต่ 0.1 – 5.0 % ทำการหล่อของแข็งปรับเสถียรในแบบขนาด 53-mm x 60-mm x 46-mm ทั้งให้แข็งตัวเป็นเวลา 28 วัน แล้วถอดออกจากแบบ นำก้อนของแข็งมาวัดค่าการรับแรงอัด ได้ผลดังรูปที่ 3-5



รูปที่ 3-5 ค่าการรับแรงอัดของของแข็งปรับเสถียร ที่อัตราส่วนต่างๆ ของกรดฮิวมิกที่เติม

จากรูปที่ 3-5 พบว่าการเติมกรดฮิวมิกมีผลทำให้ค่าการรับแรงอัดของของแข็งปรับเสถียรลดลง ปริมาณกรดฮิวมิกที่เติมยิ่งมาก ทำให้การรับแรงอัดน้อยลง

ศึกษาผลของปริมาณโลหะต่อการรับแรงอัดของก้อนของแข็ง ทำการหล่อก้อนของแข็งโดยการผสมสารละลายโลหะ Cd Cu Cr Pb Ni และ Zn (ละลายจากเกลือไนเตรต) โดยปริมาณโลหะแต่ละชนิดเท่ากันและปริมาณรวมที่เติมลงไป ตั้งแต่ 0 - 7 g/kg ทำการหล่อของแข็งปรับเสถียรในแบบ ทิ้งให้แข็งตัวเป็นเวลา 28 วัน แล้วถอดออกจากแบบ นำก้อนของแข็งมาวัดค่าการรับแรงอัด ได้ผลดังรูปที่ 3-6



รูปที่ 3-6 ค่าการรับแรงอัด (Compressive strength) ของของแข็งปรับเสถียร ที่ปริมาณโลหะต่างๆ ที่เติม

จากรูปที่ 3-6 พบว่าการเติมโลหะทั้ง 6 ชนิด ทำให้การรับแรงอัดเพิ่มขึ้นจะกระทั่งที่ปริมาณโลหะเท่ากับ 1.0-2.0 g/kg ให้ค่าการรับแรงอัดสูงสุดและลดลงตามลำดับเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้น แต่ถ้าเปรียบเทียบกับของแข็งปรับเสถียรที่ไม่มีการเติมโลหะ พบว่า การเติมโลหะมีผลทำให้การรับแรงอัดลดลงอย่างมาก

ทำการหล่อของแข็งปรับเสถียร 4 ชุด คือ ดินปนเปื้อน (S-OS) ดินปนเปื้อนที่เติมโลหะหนัก (S-MS) ดินปนเปื้อนที่เติมสารอิฐอิฐ (S-HS) และดินปนเปื้อนที่เติมโลหะหนักและกรดอิฐอิฐ (S-HMS) ด้วยอัตราส่วนผสมของแข็งปรับเสถียรดังนี้ ซีเมนต์ 31 % ดิน 41 % และน้ำ 28% และตารางที่ 3-6 นำของแข็งปรับเสถียรแต่ละชนิดไปหาปริมาณโลหะทั้งหมดด้วยการละลายและตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค AAS และ ICP-AES ได้ผลดังตารางที่ 3-7

ตารางที่ 3-6 อัตราส่วนผสมของแข็งปรับเสถียร

ชนิด	โลหะ (g/kg)	กรดอิฐอิฐ (%w/w)
S-OS	-	-
S-MS	1.5	-
S-HS	-	5
S-HMS	1.5	5

ตารางที่ 3-7 ปริมาณโลหะทั้งหมดในของแข็งปรับเสถียรชนิดต่างๆ

Element	Total content (mg/kg), n=3			
	S-OS	S-MS	S-MHS	S-HS
Na	2,053	9,540	5,483	-
Ca	545,094	513,912	389,428	531,214
Cd	69	2363	2127	73
Cr	248	2226	2115	255
Cu	104	1694	1489	99
Ni	108	4716	925	100
Pb	132	1914	2208	125
Zn	105	1761	1044	100

5. การทดสอบการละลาย

5.1 หาปริมาณของโลหะหนักใน pore water ของก้อนของแข็ง

นำของแข็งปรับเสถียรตัวอย่าง (S-HS และ S-OS) ที่บดให้มีขนาดเล็กกว่า 1 mm มาแช่ในน้ำที่ปราศจากไอออน โดยกำหนดค่าอัตราส่วนของของเหลวต่อของแข็งเท่ากับ 0.5 1 5 10 50 และ 100 mL/g นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแล้วตั้งทิ้งไว้จนเกิดสมดุลการละลายเป็นเวลา 7 วัน กรองสารละลายที่ได้ด้วยกระดาษกรอง

เบอร์ 2 แล้วแบ่งสารละลายที่ได้ออกเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งนำไปหาค่า pH และนำไปวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ และซัลเฟตไอออน อีกส่วนหนึ่งนำไปทำให้เป็นกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดไนตริก 65 % เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะทั้ง 6 ชนิดในน้ำชะด้วยเทคนิค ICP-AES (ทำการทดลอง 3 ครั้ง) ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3-7

จากรูปที่ 3-7 พบว่าการละลายของโลหะต่างๆ ใน pore water มากขึ้นเมื่อ L/S ลดลง ยกเว้น Cd และ Cr มีการละลายคงที่ น่าจะเกิดจากภาวะอิ่มตัวของโลหะในสารละลาย pore water การละลายของโลหะจาก S-OS และ S-HS แตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ

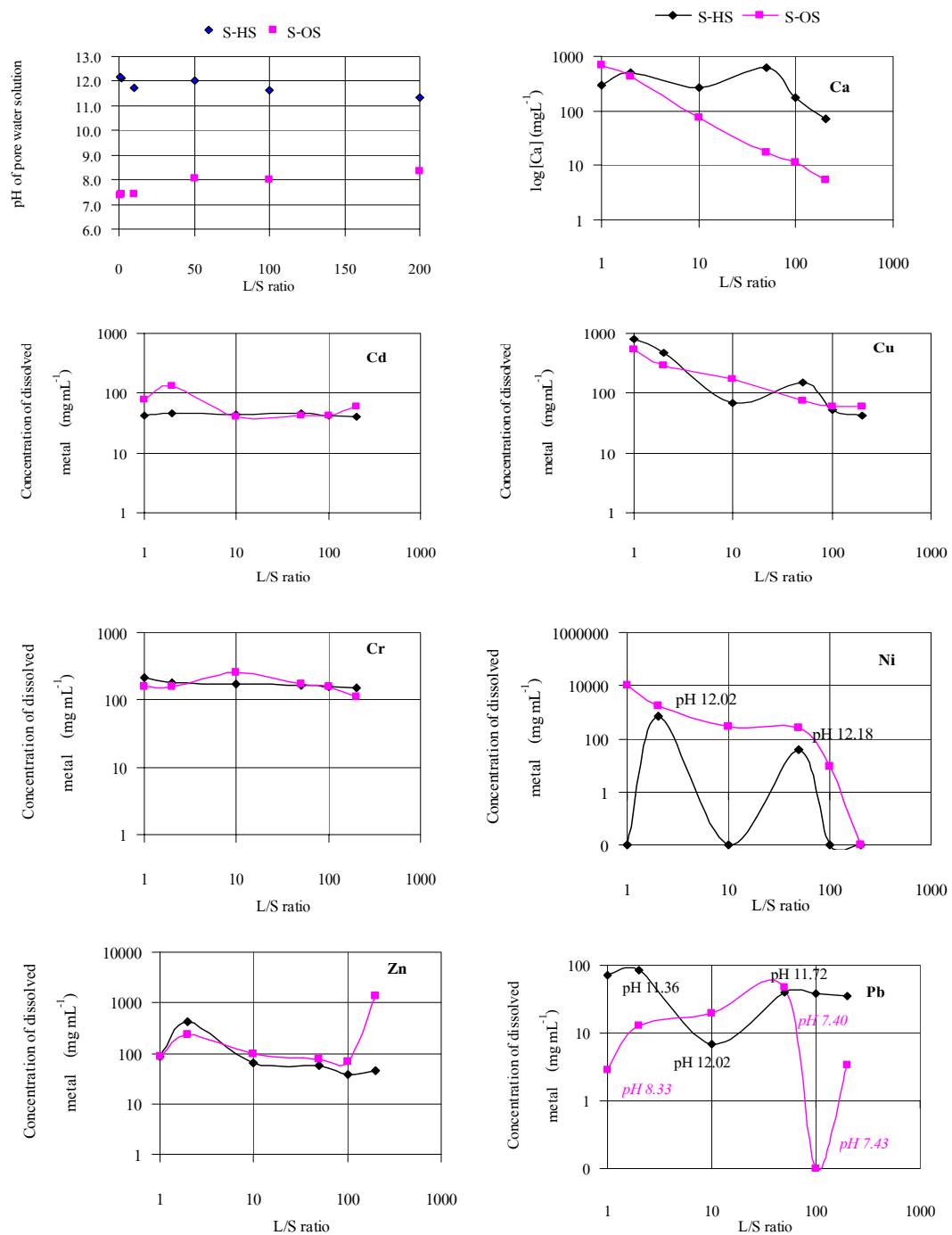
5.2 หาความสัมพันธ์ระหว่าง pH ของน้ำชะและปริมาณการถูกชะของโลหะหนักแต่ละชนิด

นำของแข็งปรับเสถียรตัวอย่าง (S-HS และ S-OS) ที่บดให้มีขนาดเล็กกว่า 1 mm มาแช่ในน้ำที่ปราศจากไอออน และเติมกรดไนตริก ลงไปเพื่อปรับค่า pH ให้มีค่าต่างๆ อยู่ในช่วง pH 4-12 โดยกำหนดค่าอัตราส่วนของเหลวต่อของแข็ง เท่ากับ 10 นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าแล้วตั้งทิ้งไว้จนเกิดสมดุลเป็นเวลา 7 วัน กรองสารละลายที่ได้ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 2 แล้วแบ่งสารละลายที่ได้ออกเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งนำไปหาค่า pH อีกส่วนหนึ่งนำไปทำให้เป็นกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดไนตริก 65 % เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะทั้ง 6 ชนิดในน้ำชะด้วยเทคนิค ICP-AES (ทำการทดลอง 3 ครั้ง) ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3-8

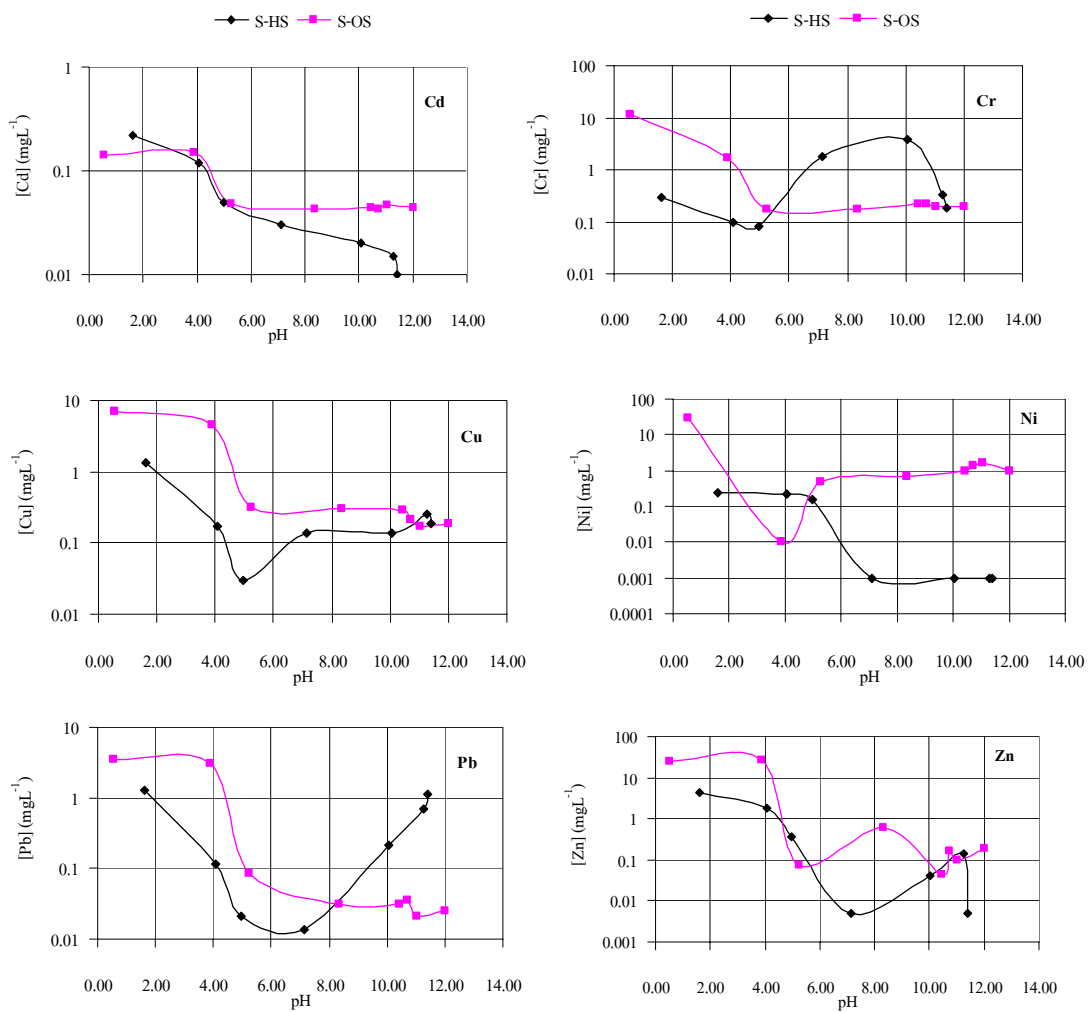
จากรูปที่ 3-8 พบว่าการละลายของโลหะทุกชนิดจากของแข็งปรับเสถียรทั้ง 2 ชนิดขึ้นกับ pH ของสารละลาย เมื่อเปรียบเทียบการละลายของโลหะชนิดเดียวกัน พบว่ามีพฤติกรรมการละลายที่แตกต่างกันจากของแข็งปรับเสถียรทั้ง 2 ชนิด ดังนี้ Cd Cu Ni และ Zn ละลายจากดินที่ปรับเสถียรที่ไม่การเติมกรดฮิวมิกได้ดีกว่า ดินที่ปรับเสถียรที่มีการเติมกรดฮิวมิก โครเมียมและตะกั่วมีพฤติกรรมการละลายเหมือนโลหะอื่นข้างต้นในสารละลายที่เป็นกรด แต่ในภาวะที่เป็นเบสโครเมียมและตะกั่วละลายจากดินที่มีการเติมกรดฮิวมิกได้ดีกว่า กรดฮิวมิกสามารถช่วยลดการละลายของโลหะได้

5.3 ศึกษาการชะด้วยสารละลาย KNO_3 สารละลายกรดอะซิติก และสารละลายกรดฮิวมิก ที่ระยะเวลาต่าง ๆ และหาค่าความสามารถในการดูดซับน้ำ

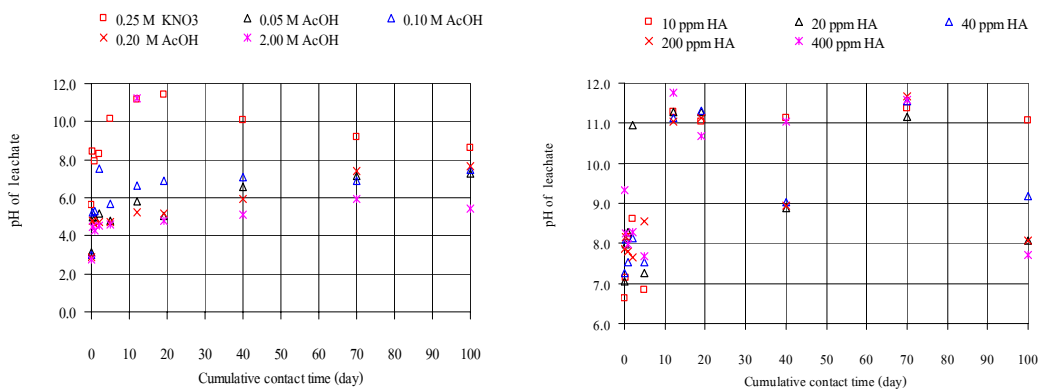
นำก้อนของแข็งตัวอย่าง (S-MS) มาชั่งน้ำหนักและหาพื้นที่ผิวของของแข็งปรับเสถียรแล้วทำการแช่ของแข็งปรับเสถียรตัวอย่างและของแข็งปรับเสถียรเปล่าตัวชะชนิดต่างๆ ดังนี้ สารละลาย KNO_3 เข้มข้น 0.25 mol/L สารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 0.05, 0.1, 0.2 และ 2.0 mol/L และสารกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200, และ 400 mg/L โดยกำหนดให้ปริมาณน้ำที่ใช้มีปริมาตรเป็น 10 เท่าของพื้นที่ผิวของของแข็งปรับเสถียรที่นำไปแช่นั้นๆ และระยะเวลาในการแช่คือ 6 ชั่วโมง 18 ชั่วโมง 1 วัน 2 วัน 5 วัน 7 วัน 20 วัน 30 วัน และ 30 วัน ตามลำดับ โดยถ่ายสารละลายที่ได้ใส่ในภาชนะที่ปิดสนิทแล้วนำไปทำให้เป็นกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดไนตริก 65% เพื่อนำไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนของ Cd Na K Ca คลอไรด์และซัลเฟต ค่าของแข็งละลายทั้งหมด และค่าความสามารถในการดูดซับน้ำของของแข็งปรับเสถียร (ทำการทดลอง 3 ครั้ง) ได้ผลดังรูปที่ 3-9 –



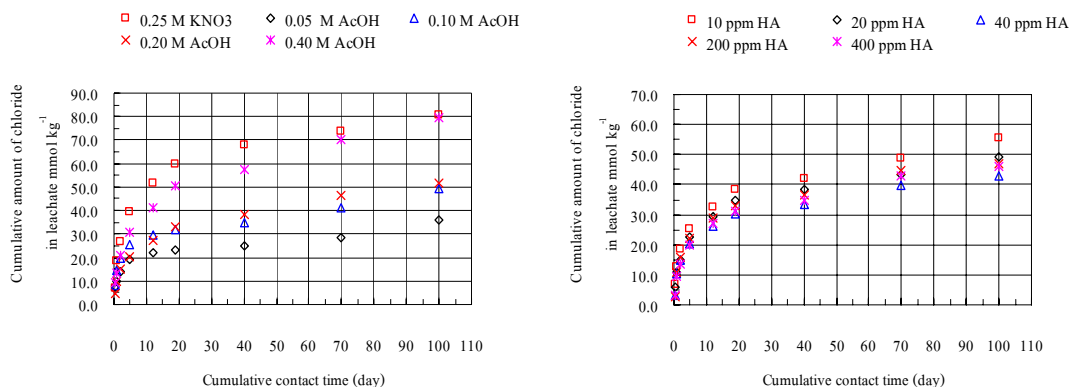
รูปที่ 3-7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า L/S กับ pH และความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ



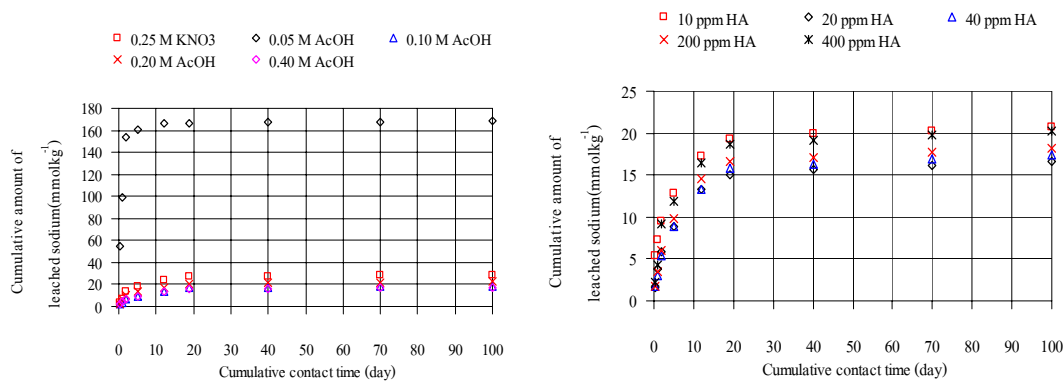
รูปที่ 3-8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับความเข้มข้นของไอออนต่างๆ



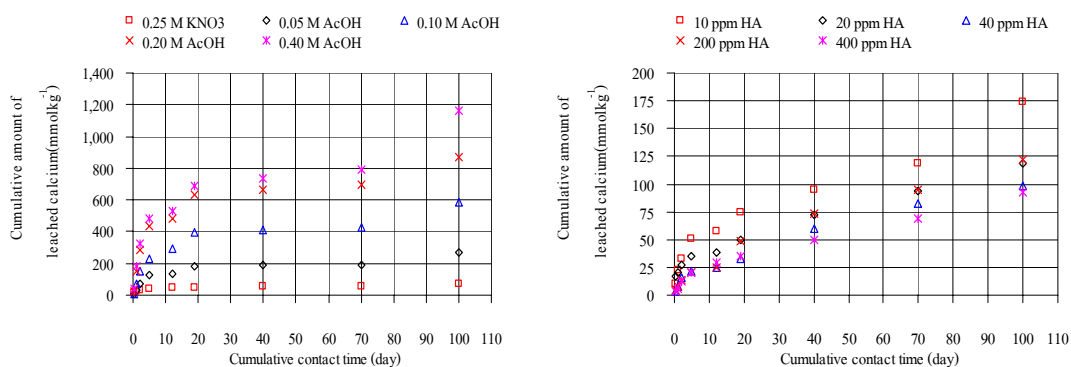
รูปที่ 3-9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับค่า pH เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



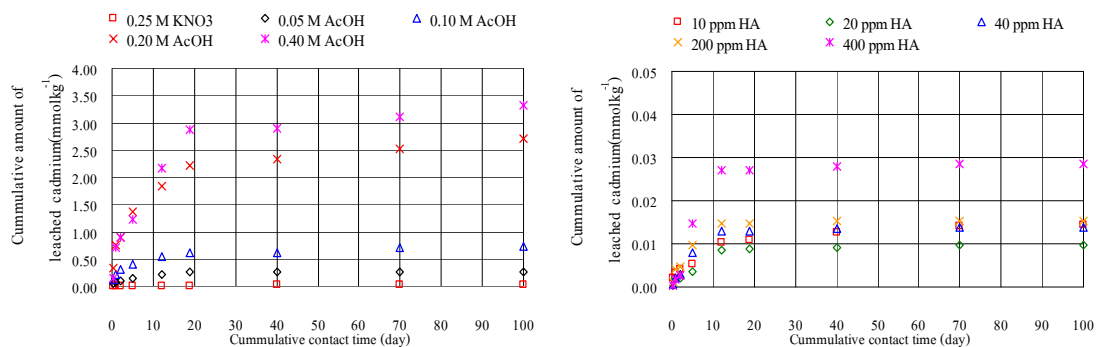
รูปที่ 3-10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของคลอไรด์ไอออนในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



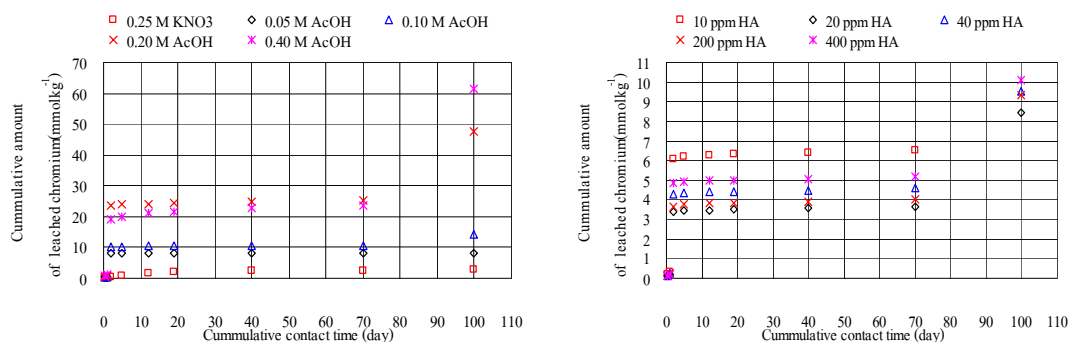
รูปที่ 3-11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของโซเดียมในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



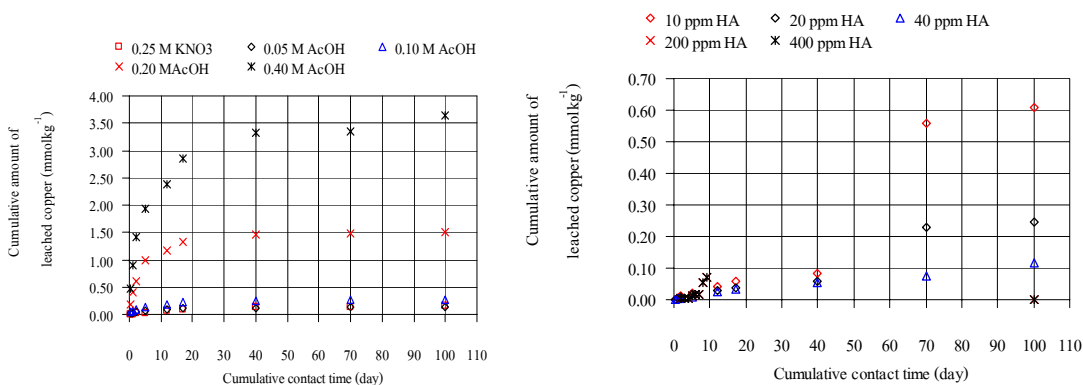
รูปที่ 3-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Ca ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



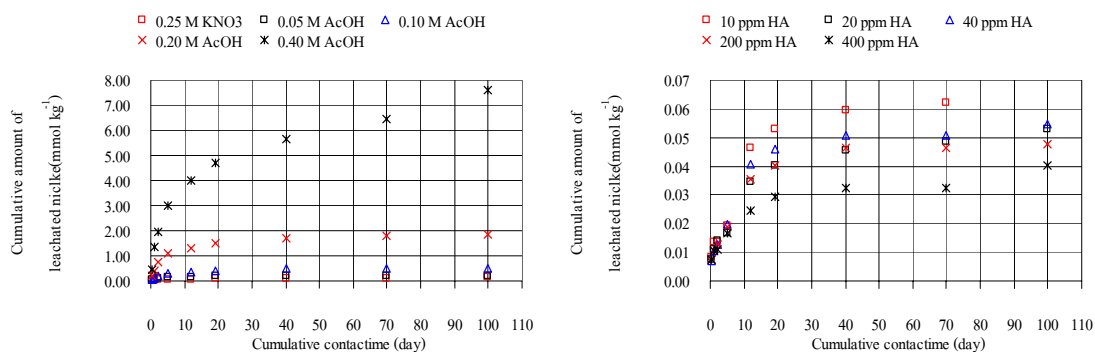
รูปที่ 3-13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Cd ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



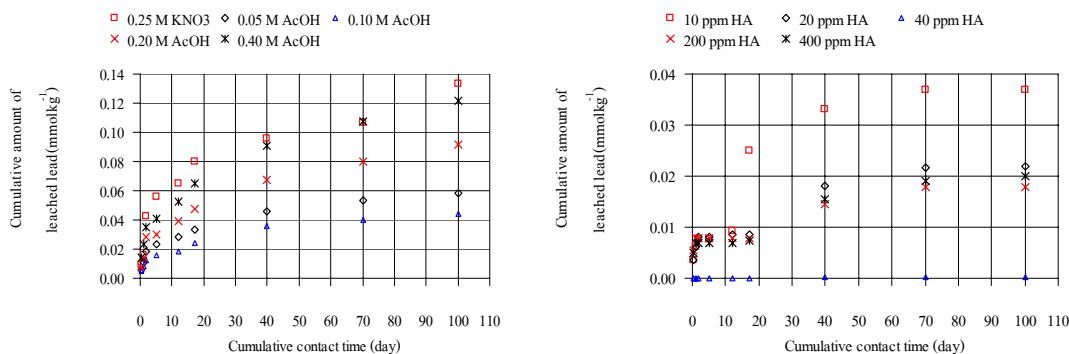
รูปที่ 3-14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Cr ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



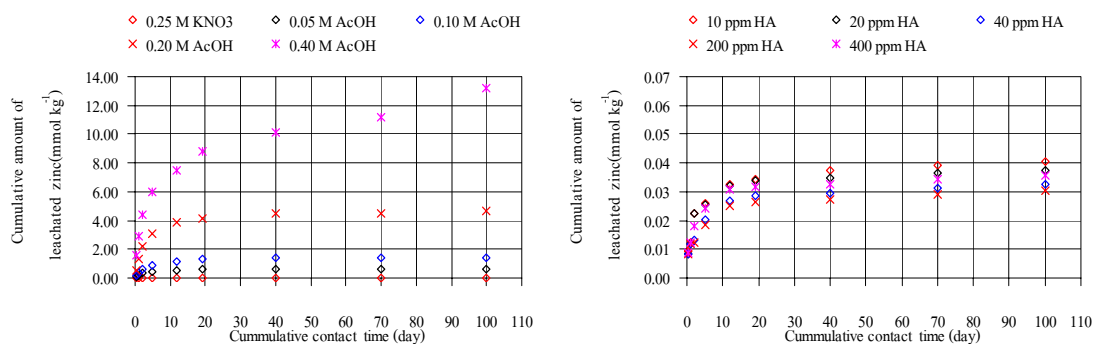
รูปที่ 3-15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Cu ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



รูปที่ 3-16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Ni ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ



รูปที่ 3-17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Pb ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ

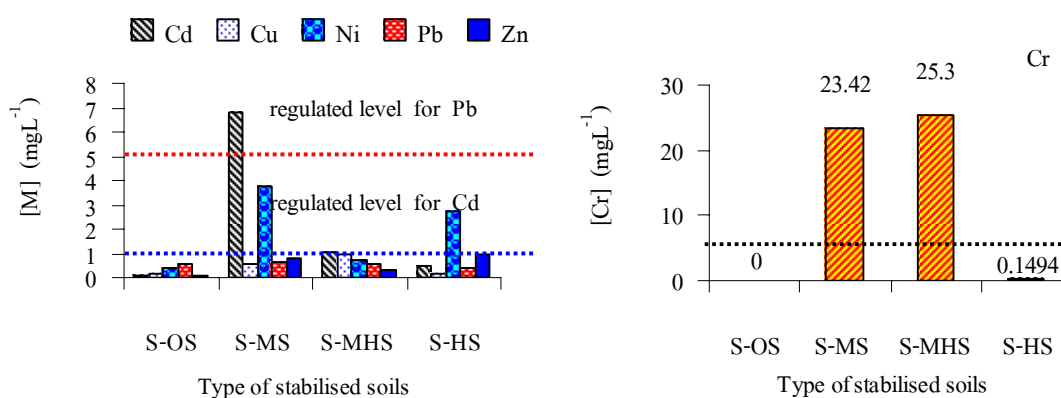


รูปที่ 3-18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ของแข็งปรับเสถียรสัมผัสน้ำ กับปริมาณของ Zn ในน้ำชะ เมื่อใช้ตัวชะชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 3-9 – 3-18 ชนิดของน้ำชะมีผลต่อการชะละลายซึ่งจะแตกต่างกันสำหรับโลหะแต่ละชนิด โดยทั่วไปน้ำปราศจากไอออนและสารละลายโพแทสเซียมไนเตรตให้ผลการชะที่ไม่แตกต่างกัน กรดอะซิติกจะชะโลหะได้ดีที่ความเข้มข้นมากส่วนกรดฮิวมิกที่ความเข้มข้นมากมีความสามารถชะโลหะได้ลดลง

5.4 ศึกษาการชะด้วย TCLP

TCLP หรือ Toxicity Characteristic Leaching Procedure ซึ่งเสนอโดย US EPA มีวิธีการสกัดคือ นำของแข็งปรับเสถียรตัวอย่าง (S-OS, S-MS, S-HS, และ S-MHS) ที่บดให้มีขนาดเล็กกว่า 9.5 mm มาชนิดละ 25 g ใส่ในขวดพลาสติกขนาด 500 mL เติมน้ำกรดละลายกรดอะซิติก 0.1 M ($\text{pH } 2.88 \pm 0.05$) ปริมาตร 500 mL ปิดฝาให้สนิท ผสมให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 อาทิตย์ และนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 30 รอบต่อนาที เป็นเวลา 18 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองสารละลายผ่านเมมเบรนใยแก้วขนาด $0.2 \mu\text{m}$ นำสารละลายไปทำให้เป็นกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดไนตริก 65 % เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะทั้ง 6 ชนิดในน้ำชะด้วยเทคนิค AAS หรือ ICP-AES ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3-19



รูปที่ 3-19 ความเข้มข้นของโลหะทั้ง 6 ชนิดในน้ำชะ จากการศึกษการชะด้วย TCLP

จากรูป 3-19 พบว่า ปริมาณของโลหะที่ถูกชะออกจากของแข็งปรับเสถียรทั้ง 4 ชนิด อยู่ในระดับต่ำกว่าเกณฑ์ที่ US EPA กำหนด ยกเว้น โลหะ Cd ใน S-MS และ Cr ใน S-MS และ S-MHS

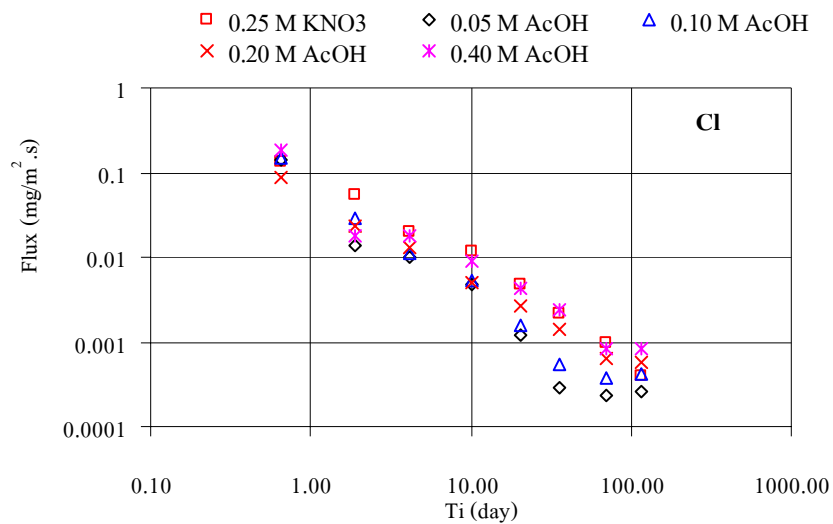
หากพิจารณาเปรียบเทียบโลหะชนิดเดียวกันระหว่าง S-OS และ S-MS พบว่าใน S-MS มีการเติมโลหะลงไปในดินก่อนการผ่านการทำ S/S ทำให้ปริมาณโลหะในน้ำชะจาก S-MS สูงกว่าจาก S-OS

หากพิจารณาเปรียบเทียบโลหะชนิดเดียวกันระหว่าง S-OS และ S-HS พบว่าการเติมกรดฮิวมิกลงในดินก่อนการทำ S/S ทำให้โลหะต่างๆ ถูกชะออกมาได้มากขึ้น โดยเฉพาะโลหะ Ni และ Zn อาจเนื่องมาจากเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะดังกล่าวกับกรดฮิวมิกที่เป็นสารที่ละลายน้ำได้ดีขึ้น

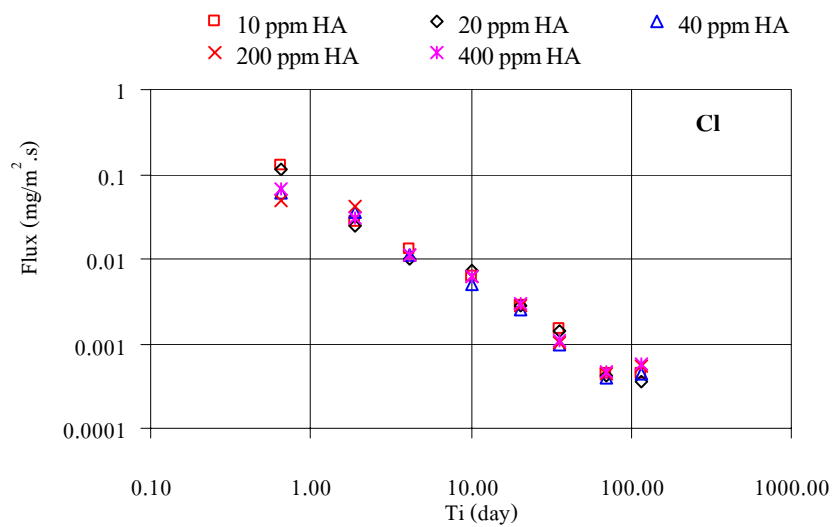
หากพิจารณาเปรียบเทียบโลหะชนิดเดียวกันระหว่าง S-MS และ S-MHS พบว่าการเติมกรดฮิวมิกลงในดินที่มีการเติมโลหะทำให้โลหะทุกชนิดละลายได้น้อยลง ยกเว้น Cu และ Cr

6. ฟลักซ์การชะละลาย (leaching flux)

จากแบบจำลองการชะละลาย กราฟฟลักซ์ของสปีชีส์ใดๆ ($\text{mg/m}^2\text{s}$) ของ S-OS กับเวลา T_i (leaching sequence) เมื่อใช้น้ำชะต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3-20 – 3-27

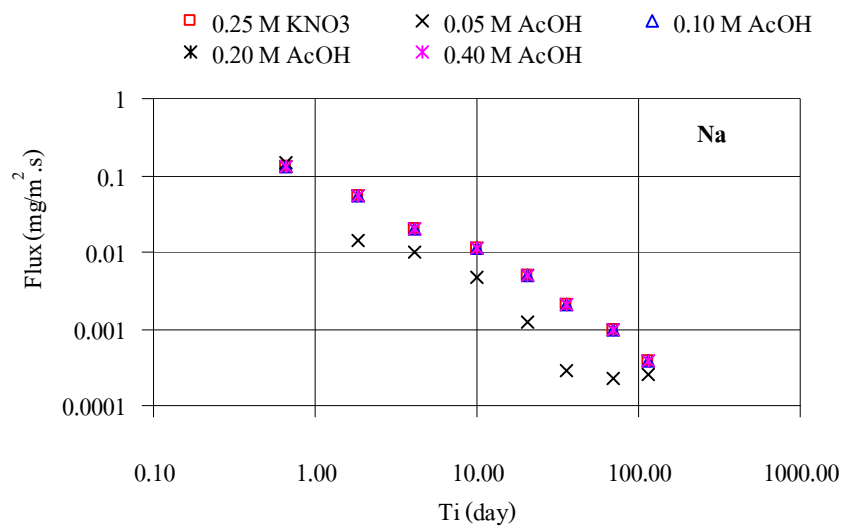


(a)

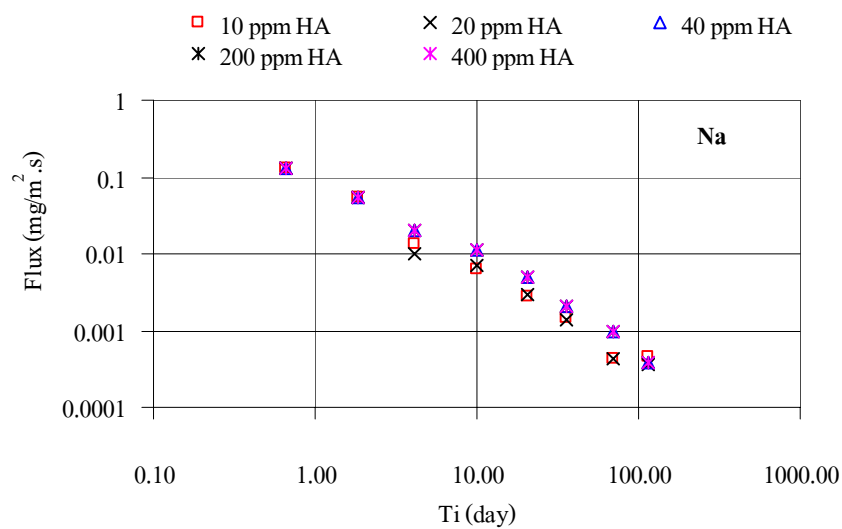


(b)

รูปที่ 3-20 ฟลักซ์ของคลอไรต์ (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200, และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

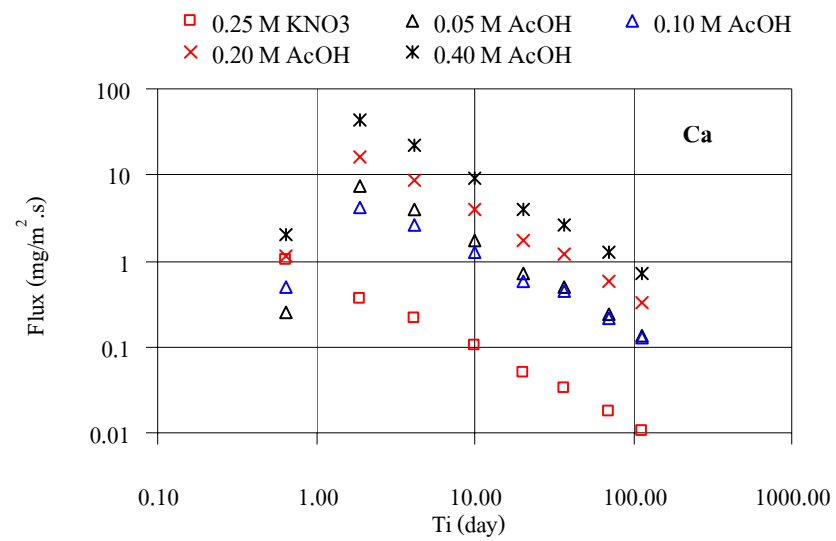


(a)

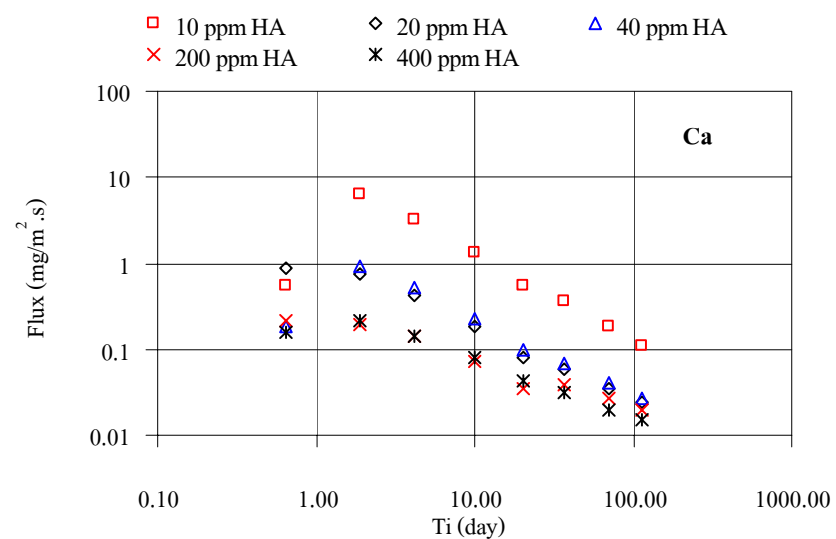


(b)

รูปที่ 3-21 พลักร์ของ Na^+ (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200, และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

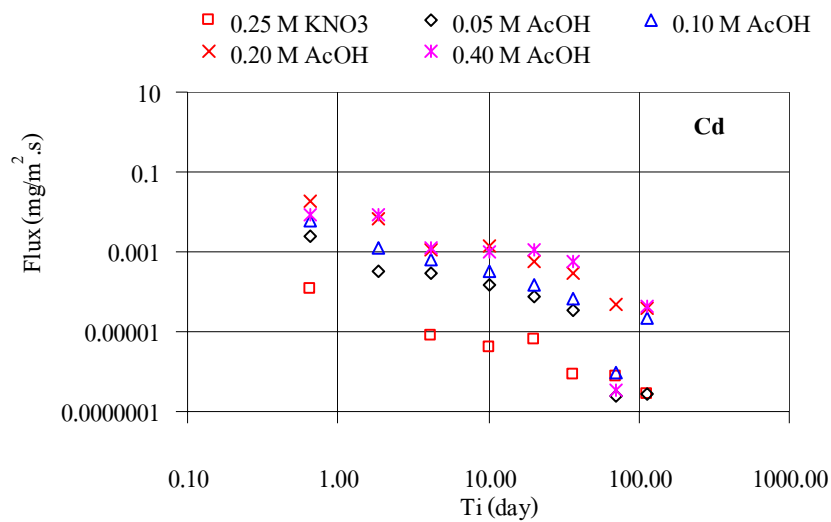


(a)

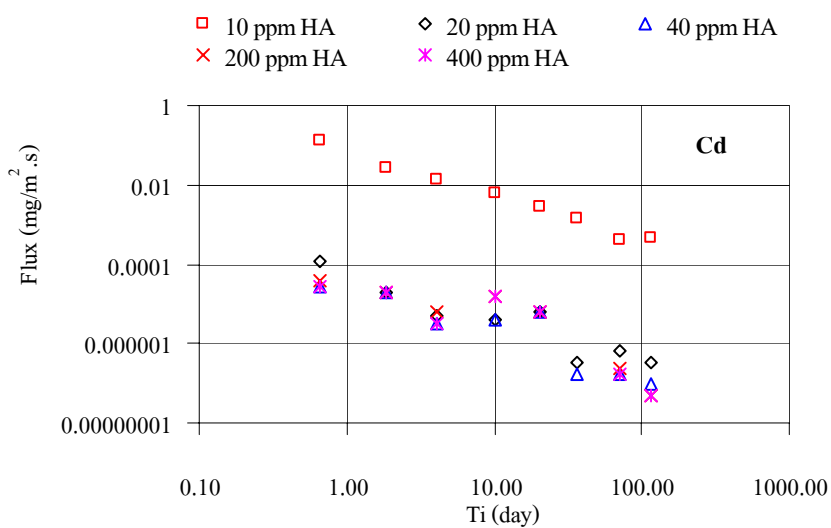


(b)

รูปที่ 3-21 พลักร์ของ Ca^{2+} (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200, และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

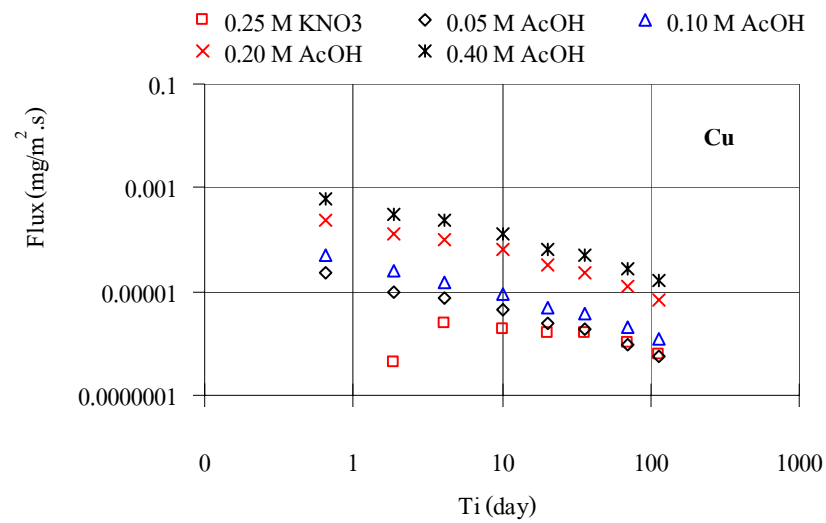


(a)

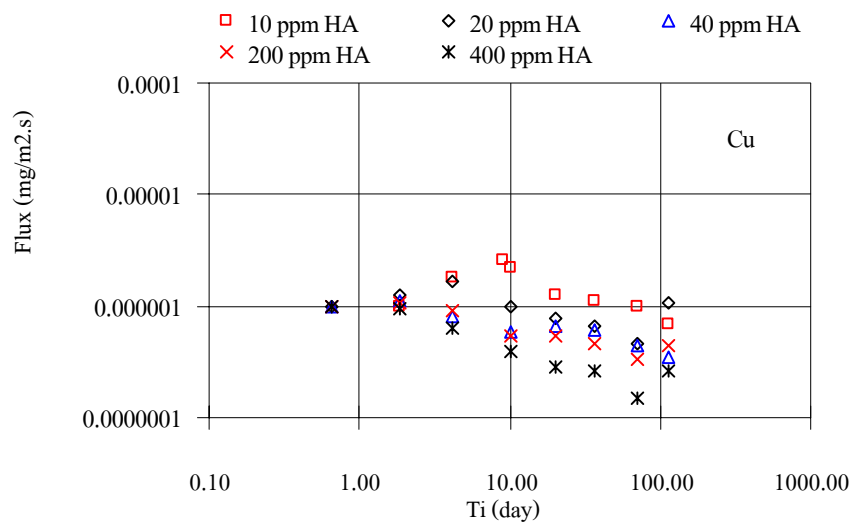


(b)

รูปที่ 3-22 พลักร์ของ Cd^{2+} (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200, และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

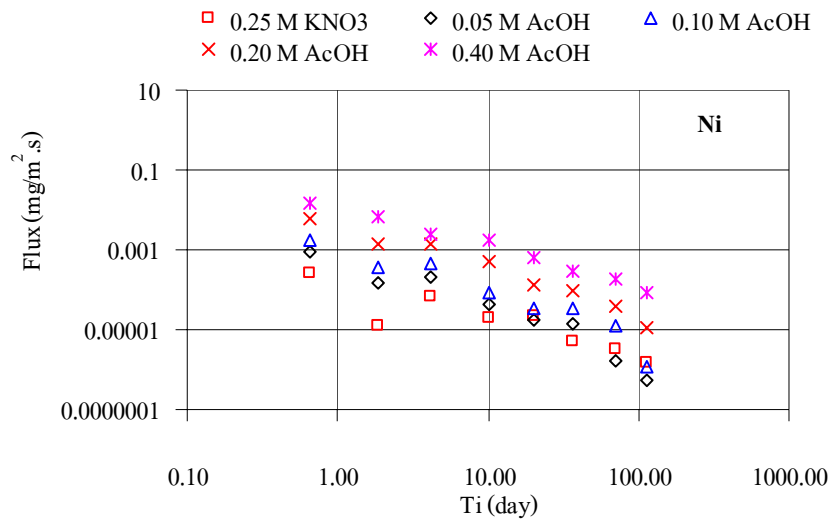


(a)

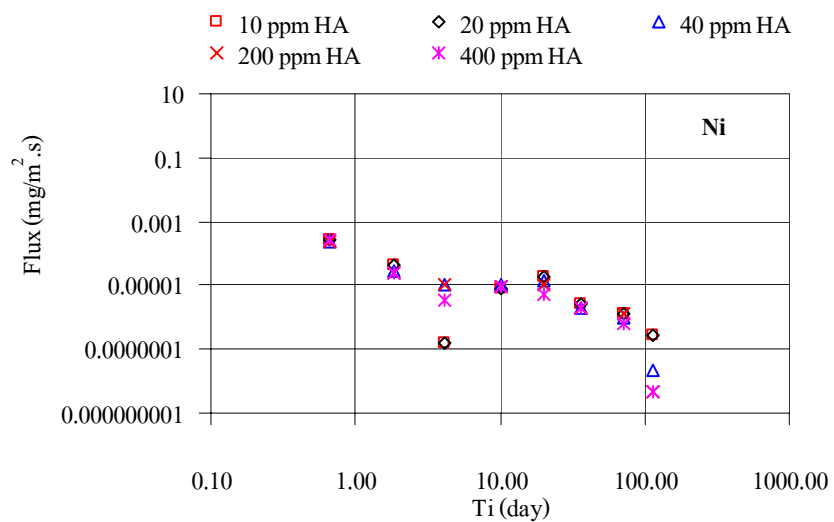


(b)

รูปที่ 3-23 พลักร์ของ Cu^{2+} (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO_3 และ $0.05, 0.10, 0.20$, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น $10, 20, 40, 200$, และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

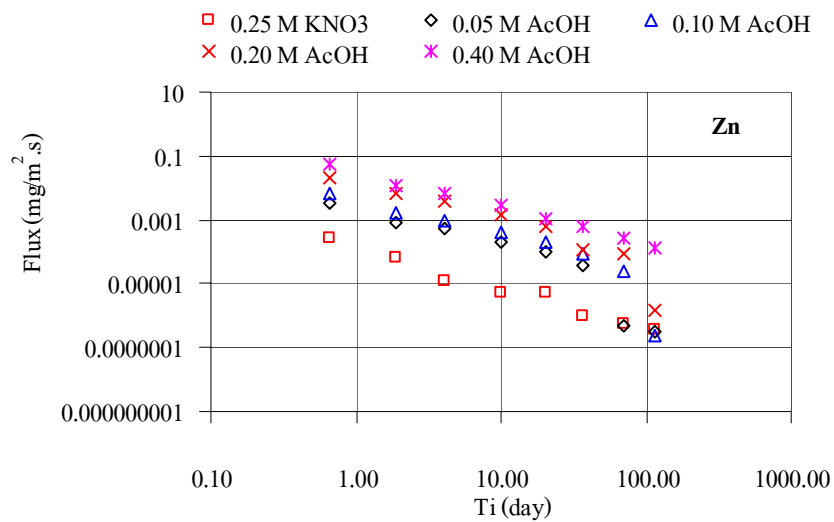


(a)

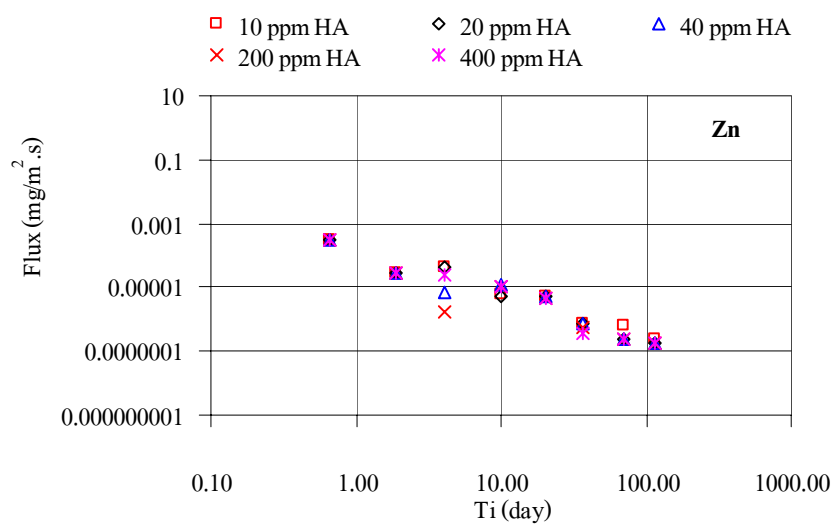


(b)

รูปที่ 3-24 ฟลักซ์ของ Ni^{2+} (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200 และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

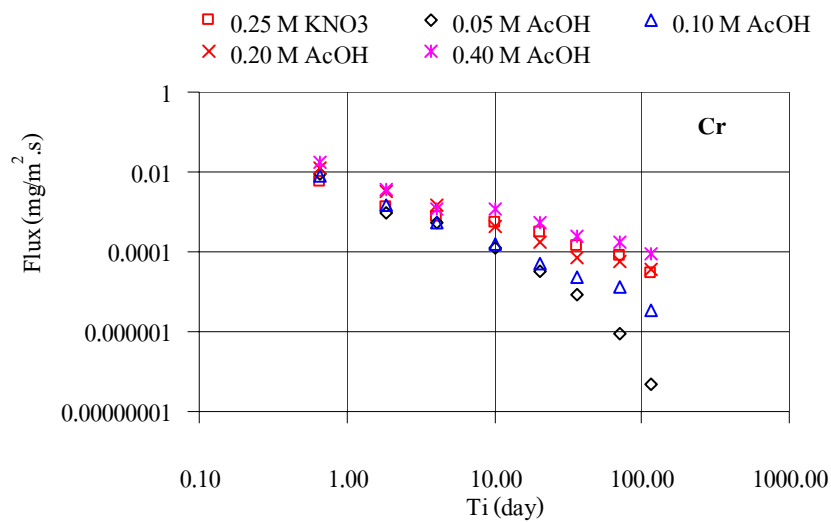


(a)

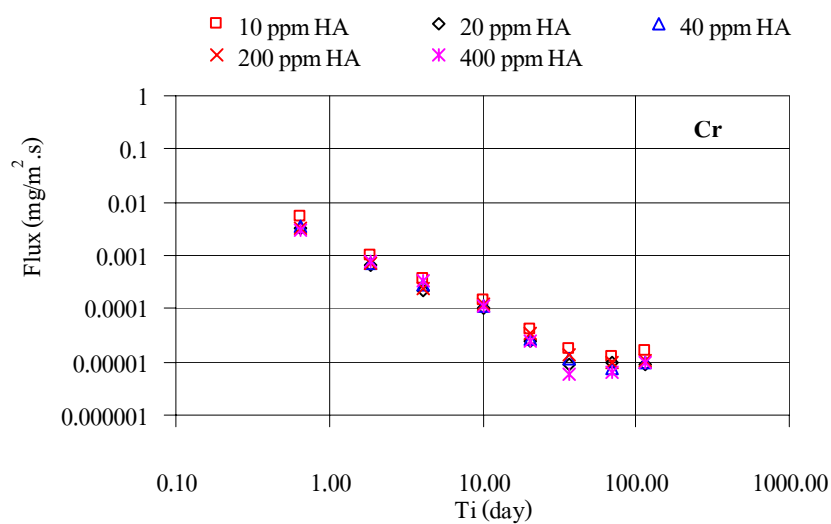


(b)

รูปที่ 3-25 พลักร์ของ Zn^{2+} (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200 และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

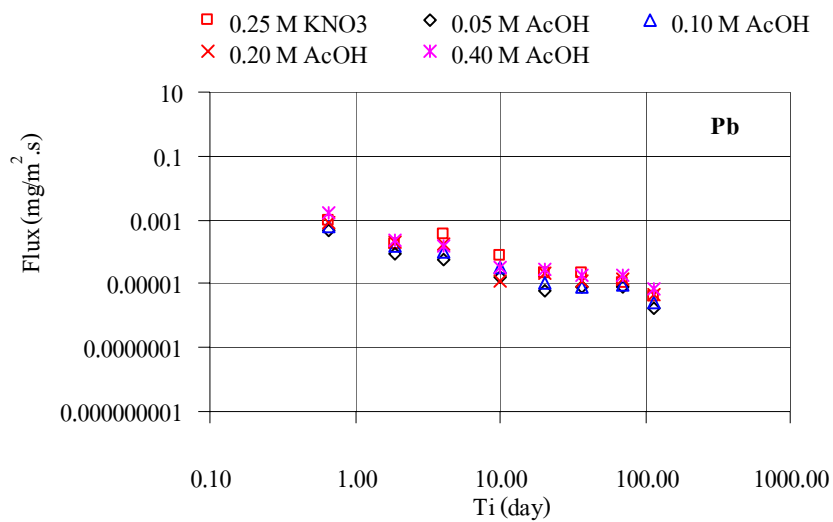


(a)

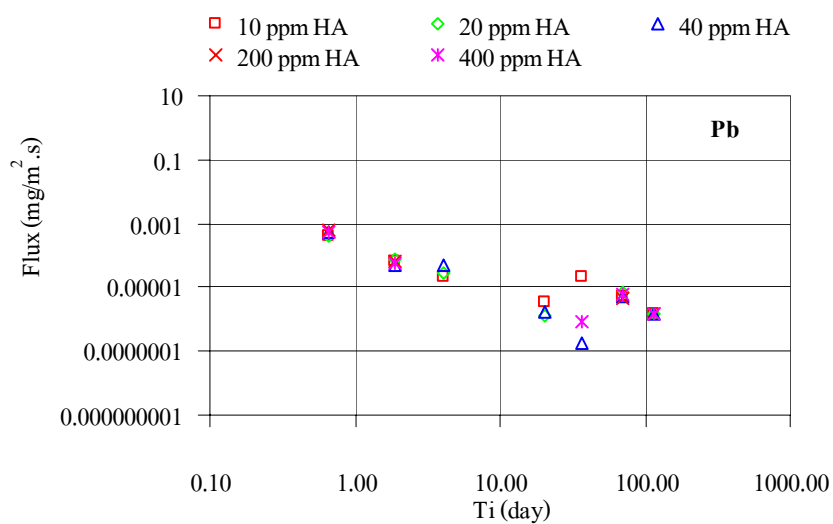


(b)

รูปที่ 3-26 พลักร์ของ Cr³⁺ (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO₃ และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M AcOH เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200 และ 400 ppm เป็นน้ำชะ



(a)



(b)

รูปที่ 3-27 ฟลักซ์ของ Pb^{2+} (a) เมื่อใช้ 0.25 M KNO_3 และ 0.05, 0.10, 0.20, และ 0.40 M $AcOH$ เป็นน้ำชะ และ (b) เมื่อใช้สารละลายกรดฮิวมิกเข้มข้น 10, 20, 40, 200 และ 400 ppm เป็นน้ำชะ

จากรูปที่ 3-20 – 3-27 พบว่า หลังจากการชะละลาย 100 วัน ฟลักซ์ของสปีชีส์ต่างๆ มีค่าน้อยมาก สามารถแบ่งพฤติกรรมการชะละลายได้ 3 กรณี ดังนี้

กรณี I: สปีชีส์ที่การละลายไม่ขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย ชนิดและความเข้มข้นของน้ำชะ ได้แก่ คลอไรด์ และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความชันของกราฟเท่ากับ -0.5 แสดงถึงการชะละลายแบบ diffusion เท่านั้น

กรณี II: สปีชีส์การละลายขึ้นกับสถานะของน้ำชะ ได้แก่ Ca, Cd, และ Cu การชะละลายถูกกำหนดด้วยสมดุลการละลายใน pore solution ในช่วงแรกของการชะละลาย ฟลักซ์ของ Ca มีค่าน้อย ในน้ำชะที่เป็นกรดแอซิดิกทำให้การชะละลายของ Ca เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและสูงกว่าในสารละลายกรดฮิวมิก แต่เมื่อกรดฮิวมิกมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ฟลักซ์ของ Ca กลับลดลง สำหรับ Cd และ Cu มีพฤติกรรมที่คล้ายกัน การชะละลายของ Cd เกิดได้มากที่สุดเมื่อกรดฮิวมิกมีความเข้มข้นต่ำ การชะละลายของ Cu คงที่ในกรดแอซิดิก ซึ่งการละลายของสปีชีส์เหล่านี้ขึ้นกับค่า pH ของน้ำชะและ ionic strength ของสารละลาย

สามารถเสนอแนวคิดได้ 2 ทาง สำหรับอธิบายพฤติกรรมของการชะละลายของ Ca, Cd, และ Cu ได้ดังนี้

- (1) ปริมาณกรดฮิวมิกที่สูงในน้ำชะทำให้ ionic strength (humate ions) เพิ่มขึ้น ทำให้ concentration gradient ของ Cu และ Cd ลดลง
- (2) การชะละลายถูกกำหนดด้วยการเกิดสารเชิงซ้อน โลหะ-ฮิวมิก (เกิดเป็น humic-metal salts) ที่รอยต่อระหว่าง solid/liquid interface ของก้อนของแข็ง ทำให้การแพร่เกิดได้ช้าลง

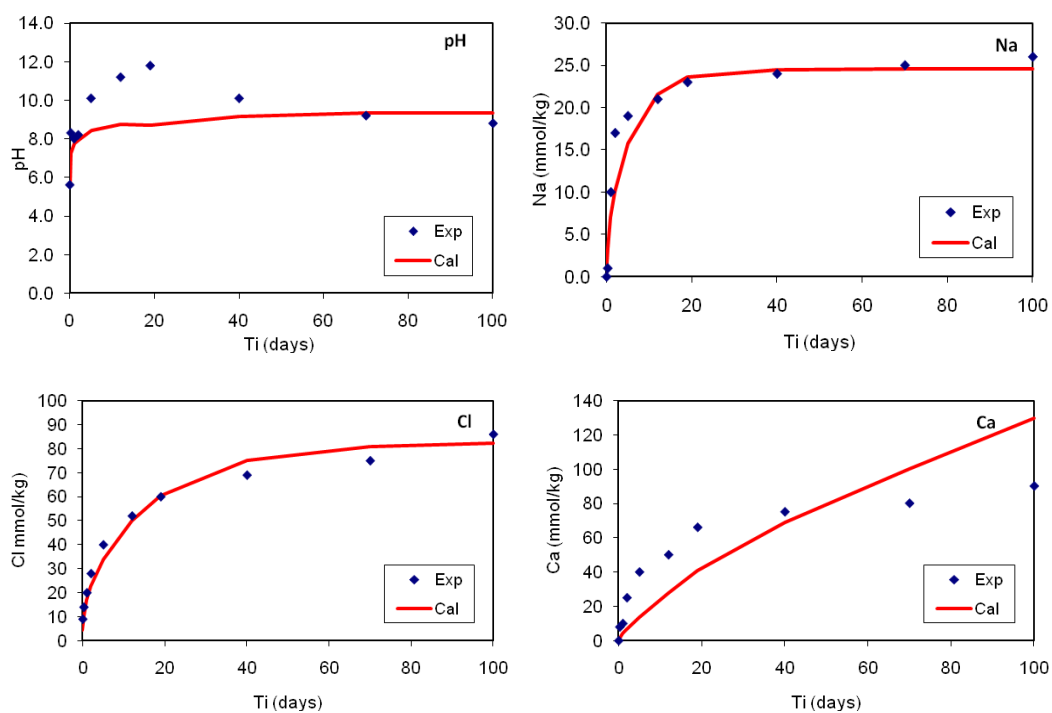
กรณี III: สปีชีส์ที่การละลายขึ้นกับการดแอซิดิกและ KNO_3 แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณกรดฮิวมิกในน้ำชะ ได้แก่ Ni, Zn, Cr, และ Pb การชะละลายในกรดแอซิดิกคล้ายกับ Ca, Cd และ Cu คือ ฟลักซ์สูงเมื่อความเข้มข้นของกรดแอซิดิกและ KNO_3 เพิ่มขึ้น ในขณะที่ฟลักซ์มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อน้ำชะที่มีความเข้มข้นของกรดฮิวมิกต่างกัน

7. ผลการคำนวณแบบจำลอง

ตารางที่ 3-8 ตัวแปรอินพุตสำหรับแบบจำลองการชะละลายเมื่อใช้ 0.25 M KNO_3 เป็นน้ำชะ

ตัวแปร	ค่าที่ใช้	
พื้นที่ผิวสัมผัส	9.54×10^{-4}	m^2
ความสูงของคอนกรีต	1.29×10^{-2}	m
ปริมาตรของน้ำชะ	1.00×10^{-3}	m^3
ความพรุน	0.0931	
ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Ca^{2+}	0.018	mol/L
ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cd^{2+}	1.9×10^{-5}	mol/L
ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Na^+	0.4	mol/L
ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cl^-	0.1	mol/L
ปริมาณของ Ca ในรูปของแข็ง	8.3	mol/L
สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Ca^{2+}	5×10^{-10}	m^2/s
สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Na^+	4×10^{-11}	m^2/s
สัมประสิทธิ์การแพร่ของ Cl^-	3×10^{-11}	m^2/s

ผลการคำนวณจากแบบจำลองการชะละลายเปรียบเทียบกับผลการทดลองแสดงดังกราฟที่ 3-28 เมื่อเปรียบเทียบ ปริมาณสปีชีส์ที่ละลายที่ได้จากการคำนวณ ณ เวลาต่างๆ (สมการที่ 2-8) มีค่าสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองหาการละลายที่สัมพันธ์กับเวลา



รูปที่ 3-28 ปริมาณสปีชีส์ที่ละลายสะสมจากการทดลอง (Exp) เปรียบเทียบกับค่าจากการคำนวณ (Cal) ณ เวลาต่างๆ

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกรดฮิวมิกในดินและความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะ และผลของการคงตัวของโลหะหนักในก้อนของแข็งปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์ ผลการทดลองแสดงว่า

- 1) กรดฮิวมิกมีผลต่อประสิทธิภาพการปรับเสถียรและการหล่อแข็ง โดยทำให้ค่าการรับแรงอัดลดลงและเพิ่มอัตราการชะละลายของโลหะบางชนิดที่ปนเปื้อนในดิน
- 2) พฤติกรรมของการชะละลายของโลหะแต่ละชนิดแตกต่างกันออกไป การทดสอบการชะละลายแสดงให้เห็นว่าแคลเซียม โซเดียม และคลอไรด์ไอออน เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำสกัด (leachate) และไม่ขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นของน้ำชะ (leachant) ในขณะที่การชะละลายของโลหะหนักที่ถูกตรึงในก้อนของแข็งปรับเสถียร ขึ้นกับพีเอชของน้ำชะและองค์ประกอบในน้ำชะ
- 3) สามารถแบ่งพฤติกรรมการชะละลายได้ 3 กรณี ดังนี้
 กรณี I: สปีชีส์ที่การละลายไม่ขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย ชนิดและความเข้มข้นของน้ำชะ ได้แก่ คลอไรด์ และโซเดียมไอออน
 กรณี II: สปีชีส์การละลายขึ้นกับสภาวะของน้ำชะ ได้แก่ Ca, Cd, และ Cu การชะละลายถูกกำหนดด้วยสมดุลการละลายใน pore solution ในช่วงแรกของการชะละลาย
 กรณี III: สปีชีส์ที่การละลายขึ้นกับกรดแอซิดิกและ KNO_3 แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณกรดฮิวมิกในน้ำชะ ได้แก่ Ni, Zn, Cr, และ Pb
- 4) เทคโนโลยีการปรับเสถียรและการหล่อแข็งดินปนเปื้อนโลหะหนักช่วยลดการแพร่กระจายโลหะหนักออกสู่สิ่งแวดล้อมได้ โดยดินที่มีกรดฮิวมิกสูงมีการชะละลายของโลหะหนักมากกว่าดินที่มีกรดฮิวมิกปริมาณต่ำ โดยเฉพาะการละลายของ Cr และ Cd มีค่าสูง ต้องได้รับการพัฒนาวิธีการปรับเสถียรเพื่อลดการชะละลายต่อไป

ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ศึกษาเฉพาะกรดฮิวมิก แต่ในดินยังมีกรดฟัลวิกและสารฮิวมินอื่นๆ ซึ่งส่งผลต่อการคงตัวและการชะละลายของโลหะหนัก จึงควรมีการศึกษาผลของกรดฟัลวิกและสารฮิวมินด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. C. Steelink, *Anal. Chem. A-Pages*, **2002**, 74(9), 326A-333A.
2. P. Janos, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 983, 1-18.
3. ศุภมาส พนิชศักดิ์พัฒนา. ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ, **2545**, 327 หน้า
4. D. Venditti, S. Durecu, and J. Berthelin, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, 38, 411-420.
5. กระทรวงอุตสาหกรรม. ประกาศกระทรวงฉบับที่ 6 (พ.ศ. 2540) ตามความในพระราชบัญญัติโรงงานอุตสาหกรรม พ.ศ. 2535 เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว, **2540**
6. European Committee for Standardisation. *Characterisation of wastes – Methodology for the determination of the leaching Behaviour of Waste under Specified Conditions*, European Standard. EN 12-920, Brussels: CEN, **1997**, 10 p.
7. P. Burba, B. Aster, T. Nifant'eva et al. *Talanta*, **1998**, 45(5), 977-988.
8. T. I. Nifant'eva, V. M. Shkinev, B. Ya. Spivakov and P. Burba, *Talanta*, **1999**, 48(2), 257-267.
9. T. I. Nifant'eva, P. Burba, O. Fedorova et al. *Talanta*, **2001**, 53(6), 1127-1131.
10. I.K. Iskandar and M.B. Kirkham, *Trace Elements in Soil*, Lewis Publishers, Florida, **2001**, 287 pp.
11. L. M. Yates, III, R. von Wandruszka. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33(12), 2076-2080.
12. R. D. Porasso, J. C. Benegas, M. A. G. T. van den Hoop, S. Paoletti. *Environ. Sci. Technol.* **2002**; 36(17); 3815-3821.
13. C. E. Martinez and M. B. McBride, *Environ. Sci. Technol.* **1999**; 33(5); 745-750.
14. General Environmental Conservation Co., Ltd. (GENCO), <http://www.genco.co.th>
15. D.L. Michael, L.B. Phillip and C.E. Jeffrey, *Hazardous Waste Management* 2nd ed. Singapore : Mc Graw- Hill. **2001**.
16. L. Tiruta-Barna, A. Imyim and R. Barna and J. Mehu. In *Sustainable Construction: Use of incinerator ash*, Edited by Dhir R.K., Dyer T.D., Paine K.A., London: Thomas Telford Publishing, **2000**, 437-446.
17. L. Tiruta-Barna, A. Imyim and R. Barna. *Adv. Environ. Res.* In Press, Available online 20 June **2003** at <http://www.sciencedirect.com>
18. L. Tiruta-Barna, R. Barna, P. Moszkowicz, *Environ. Sci. Technol.* **2001**; 35(1); 149-156.
19. P. Theodoratos, A. Moirou, A. Xenidis and I. Paspaliaris *J. Hazard. Mater.* **2000**, 77(1-3), 177-191.
20. I. Hwang and B. Batchelor. *Environ. Sci. Technol.* **2001**; 35(18); 3792-3797.
21. L. Tiruta-Barna, A. Imyim A. and Barna R., *Adv. Environ. Res.* **2004**; 8(3-4); 697-711.
22. W. Huang, P. Peng, Z. Yu, and J. Fu. *Appl. Geochem.* **2003**; 18; 955-972.

Output จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ –อยู่ระหว่างดำเนินการ-
2. การสร้างนักวิจัยใหม่ 1 คน คือ เรือโท อนิวัตร ปัสสาโก สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปัจจุบันทำงานที่กรมวิทยาศาสตร์ทหารเรือ กองทัพเรือ
3. การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ 1 เรื่อง ดังนี้
 Passako, A., lmyim, A. "Influence of humic acids on solubilisation of heavy metals from cement-based stabilised contaminated soil" In The 32nd Congress on Science and Technology of Thailand, 10-12 October **2006**, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand.

ภาคผนวก

ผลงานที่เสนอในที่ประชุมวิชาการ 1 เรื่อง

Passako, A., Imyim, A. "Influence of humic acids on solubilisation of heavy metals from cement-based stabilised contaminated soil" In The 32nd Congress on Science and Technology of Thailand, 10-12 October **2006**, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand.

ผลของกรดฮิวมิกต่อการละลายของโลหะหนักจากดินปนเปื้อนที่ปรับเสถียรด้วยซีเมนต์

INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON SOLUBILISATION OF HEAVY METALS FROM CEMENT-BASED STABILISED CONTAMINATED SOIL

อนิวัตร ปัสสาโก¹ และ อภิชาติ อิมอิม²

Aniwat Passako¹ and Apichat Imyim²

¹Naval Science Department, Royal Thai Navy, Budhamonthol 3 Rd., Taweewathana, Bangkok 10170, Thailand

²Environmental Analysis Research Group, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330 Thailand, E-mail: iapichat@chula.ac.th

บทคัดย่อ: นำดินปนเปื้อนโลหะหนัก 6 ชนิดได้แก่ แคดเมียม ทองแดง โคโรเนียม นิกเกิล ตะกั่วและสังกะสี มาเติมกรดฮิวมิกปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทำการปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์พอร์แลนด์ (S-HS) ศึกษาการละลายของโลหะทั้ง 6 ชนิด จากก้อนคอนกรีตที่เตรียมได้ โดยผสมกับสารละลายที่พีเอชต่างๆ ในช่วง 1 – 12 เปรียบเทียบความเข้มข้นของโลหะต่างๆ ที่ได้ กับผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาการละลายจากดินปนเปื้อนที่ปรับเสถียรโดยไม่มีการเติมกรดฮิวมิก (S-OS) พบว่าการละลายของโลหะทุกชนิดจากคอนกรีตทั้ง 2 ชนิดขึ้นกับ pH ของสารละลาย เมื่อเปรียบเทียบการละลายของโลหะชนิดเดียวกัน พบว่ามีพฤติกรรมการละลายที่แตกต่างจากคอนกรีตทั้ง 2 ชนิด ดังนี้ แคดเมียม คอปเปอร์ นิกเกิล และสังกะสี ละลายจากดินที่ปรับเสถียรที่ไม่มีการเติมกรดฮิวมิกได้ดีกว่า ดินที่ปรับเสถียรที่มีการเติมกรดฮิวมิก โคโรเนียมและตะกั่วมีพฤติกรรมการละลายเหมือนโลหะอื่นข้างต้นในสารละลายที่เป็นกรด แต่ในภาวะที่เป็นเบสโคโรเนียมและตะกั่วละลายจากดินที่มีการเติมกรดฮิวมิกได้ดีกว่า กรดฮิวมิกสามารถช่วยลดการละลายของโลหะได้

Abstract: Humic acids (5% w/w) was added to heavy metals contaminated soil containing Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn. The stabilization/solidification by Portland cement was done for humic acid added soil (S-HS) and original contaminated soil (S-OS). The solubilisation of the metals from both concretes was investigated at different pH of leachant ranging from 1-12. Regarding the dissolution of the metals in leachates from both materials, the results showed that the dissolution was mainly controlled by the pH at equilibrium. Leaching behaviors of the same metal from both materials were different. Cadmium, copper, nickel, and zinc were better dissolved from S-OS than S-HS. In acidic medium, chromium and lead had the similar leaching behavior as other metals, but in basic region their release from S-HS was greater than that from S-OS. Humic acids can reduce the dissolution of the metals.

Introduction: The land disposal of industrial wastes is one of the becoming serious problems. Heavy metals are concerned because of their increasing abundance in the environment which are released into soils from a wide range of natural and anthropogenic sources, moreover their relatively high toxicity even at low concentration. Once released into the soil matrix, heavy metals can impact environmental quality and human health via ground water and surface water. Humic acids are composing the greatest part of the organic substances (biomass) on the Earth. They are yellow to dark brown polymers, contained in all soils, waters, and organic-containing sediments [1]. Knowledge of the complexation of heavy metals with humic acids is of great importance in the understanding of metal (bio)availability and mobility in natural aquatic systems. Accordingly, man has set up complex treatment processes or immobilization technologies to prevent and control the pollution. Most common treatment options for metals-contaminated sites are stabilization and solidification (S/S) technology. The partial use of solidified materials in civil engineering applications, such as

landfill and construction materials is of great interest nowadays. However, it is necessary to develop appropriate tools for the environmental behaviour assessment in order to avoid abusive use of the materials obtained by waste solidification. The study of the pollutant release from a material under specified leaching conditions represents one of the environmental assessment tools [2]. This research focus on the Acid Neutralisation Capacity test (ANC), aimed to study the pH influence on the waste constituents release (solubilisation) in steady state conditions and to study the influence of humic acids on solubilisation of heavy metals from cement-based stabilised contaminated soil.

Methodology: Original contaminated soil (OS) was sampled and the contents of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn were determined. Humic acids (5% w/w) was added into this soil (HS). The stabilization/solidification by Portland cement was done for humic acid added soil (S-HS) and original contaminated soil (S-OS). The experimental study of metal solubility according to the leachant pH was carried out on finely-homogenized, crushed materials in order to rapidly reach solid/liquid steady state conditions in sealed PE bottles. Contact solutions using maintained at various pH values between 0.5 and 12 by addition of nitric acid or sodium hydroxide solutions, regulated the liquid to solid ration (L/S) of 10. About 5.0 g of 2 mm ground S-OS and S-HS (5%w/w HA added) was weighed in 75 ml PE bottle. Then 25 mL of deionised water was added into bottle. After that, the mixture pH was potentiometrically adjusted to maintain equilibrating at values ranging from 0.5 to 12 by addition of 0.5 M nitric acid/sodium hydroxide. This mixture was mechanical shaken for 30 min. The suspension was settled for 7 days. After that, the mixture was filtrated two times through Whatman no.42 filter paper. The filtrate finally was measured the pH and re-acidified to pH around 2 by nitric acid addition. The amounts of metal were determined by an ICP-OES. Each batch was run in duplicate. The TCLP test was performed for both materials.

Results, Discussion and Conclusion: The leaching of heavy metals from crushed mortar at various pH values was shown in Fig. 1. The extent of metal solubilization depended on the pH, degree of complex ability of humic acids, and the nature of chemical pollutants. For S-OS, the amount of released metals increased as the pH of the system was decreased. In principle, this will be related with the solubility constant, K_{sp} . For all studied heavy metals, they were encouraged as they had some similarities in their chemistry in solution that depends on pH. However, the shapes of the solubilization curves were different as seen in Figs. 1. The amounts of Cd, Cu, Ni, Zn, and Pb (except for Cr) being leached from the S-HS were relatively lower than form S-OS under the leachant pH of 6-8.

These results also indicated that metals in the concrete matrix were strongly retained in such a solidified matrix. For S-HS, the leached amount of cadmium proportional decreased with increasing of leachant pH. The solubilization of nickel species was comparable to the cadmium one; however, under alkaline condition its solubilization was invariable.

In the case of lead solubilization under different pH conditions presented in Fig. 1, there was a valley feature. The least aggressive leaching (pH $\approx$ 12) resulted in more increasing of lead release caused by a high pH maintained at the surface. Owing to the amphoteric characteristic of lead at high and low pH of leachant, its solubilization was low for the natural pH-leachant. It indicated that releasing of lead was prone to the chemical conditions. The chromium solubilization under different pH conditions was presented; the solubilization vs. pH relation was a hill features (pH of 5-12); contrasting to lead one. The amount of leached chromium increased as the pH of the system was downward to about 5, and then leached amount increased with pH increasing up to 10 followed by descending of leached amount again. These features were also observed in the copper, lead, and zinc releasing

illustrated in Fig. 1, respectively. In the last, it can be concluded that the metal solubilization in stabilized soil was a function of pH of leaching medium and the presence of humic acids.

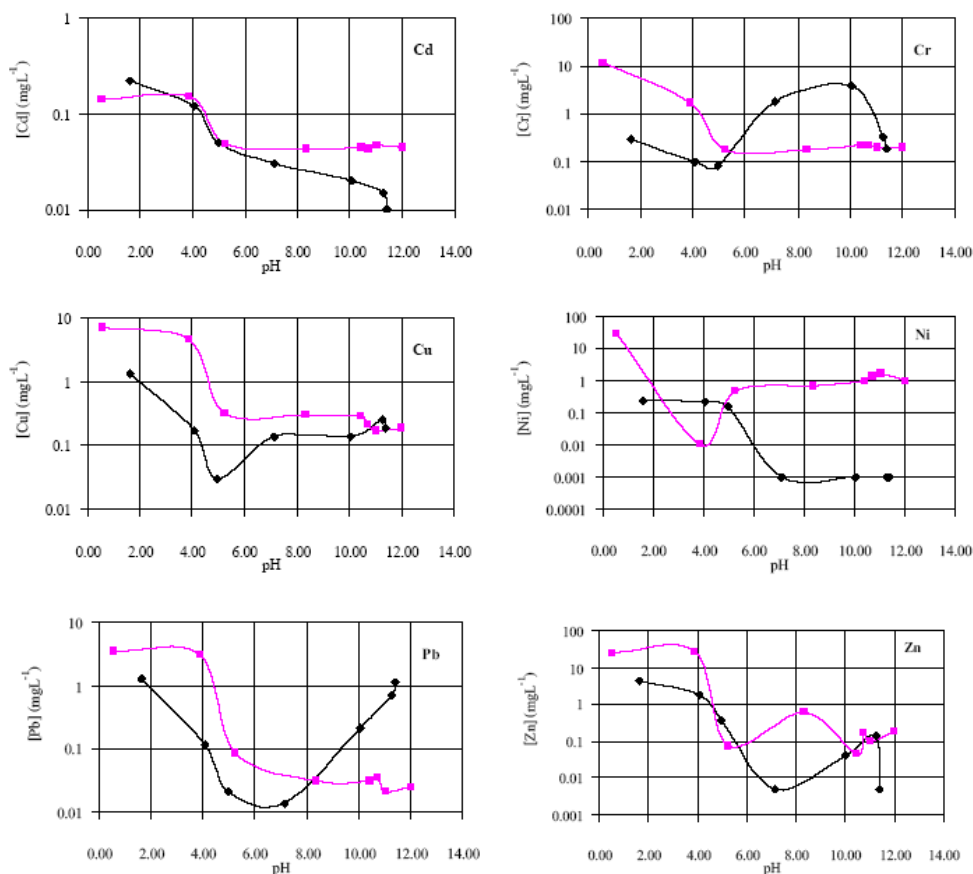


Fig 1. Concentration of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn versus pH of (a) stabilized humic acid added soil (S-HS; ♦) and (b) stabilized original soil (S-OS; ■)

The TCLP results of S-OS showed that the concentration of all metals leached were below the TCLP regulatory levels. While, the concentration of Cd leached from S-HS was higher than the TCLP regulatory level.

Acknowledgements: This work was supported by Thailand Research Fund, Grant MRG4780102.

References:

- (1) Steelink, C. (2002) *Analytical Chemistry*. A-Pages, **74(9)**, 326A-333A.
- (2) Tiruta-Barna, L., Imyim, A., Barna, R. (2004) *Advances in Environmental Research*, **8(3-4)**, 697-711.

Keywords: humic acids, leaching, contaminated soil, heavy metal, pH dependence