



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมตัวดูดซับจากซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วย
เหล็กออกไซด์สำหรับกำจัดโลหะ

(Preparation of adsorbent from silica gel waste coated with
iron oxide for metal removal)

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ และคณะ

30 มิถุนายน 2549

บทคัดย่อ

ซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในห้องปฏิบัติการวิจัย โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้ในการทำให้สารประกอบอินทรีย์บริสุทธิ์ ผลที่ตามมาคือมีของเสียซิลิกาเกิดขึ้นในปริมาณที่มากขึ้นด้วย ในงานวิจัยนี้ได้นำของเสียซิลิกามาทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็กออกไซด์เพื่อให้ได้ตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสำหรับการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสีย ในการเตรียมตัวดูดซับได้ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการบำบัดของเสียก่อนนำมาใช้ อุณหภูมิของการเคลือบ และความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสมในการเคลือบ มีการพิสูจน์คุณลักษณะของตัวดูดซับที่เตรียมได้ที่ภาวะที่เลือกแล้วด้วยการหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และปริมาณเหล็กที่อยู่บนตัวดูดซับ ตัวดูดซับที่เตรียมได้ถูกนำไปศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนของตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม และนิกเกิลจากสารละลายโดยใช้การทดลองแบบแบทช์ โดยได้ศึกษาผลของระยะเวลาในการสัมผัสของตัวดูดซับและสารละลายโลหะ ผลของ pH ของสารละลาย และผลของเกลืออื่นๆที่อยู่ในสารละลายโลหะ ต่อประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนัก ผลการทดลองพบว่าการดูดซับโลหะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมดุลการดูดซับภายในเวลา 30 นาที ช่วง pH ของสารละลายที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดโลหะคือ pH 4-7 นอกจากนี้ได้ศึกษาการถูกชะละลายของตัวเคลือบเหล็กออกไซด์และพบว่า เหล็กจะถูกชะละลายออกมาที่ pH 3 หรือต่ำกว่า และการมีเกลืออื่นๆอยู่ในสารละลายจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะลดลง พฤติกรรมของการดูดซับโลหะของตัวดูดซับเป็นไปตาม แลงเมียร์และฟรอนด์ลิช ไอโซเทอม นอกจากนี้ยังมีการนำตัวดูดซับที่เตรียมได้ไปใช้กับน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริงในห้องปฏิบัติการและพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะอยู่ในช่วง 62 – 89 % เมื่อน้ำเสียมีปริมาณโลหะเข้มข้นในช่วง 13 – 42 mg/L และการทดลองพบว่าสามารถตัวดูดซับที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ได้แต่ประสิทธิภาพในการดูดซับจะลดลง จากงานวิจัยนี้พบว่าของเสียซิลิกาเหมาะที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะในน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำในธรรมชาติที่มีการปนเปื้อน

Abstract

Silica gel is widely used in research laboratories, especially for the purification of organic compounds. Consequently, waste silica gel is generated in increasing amounts. In this work, waste silica was modified by coating its surface with iron oxide aiming to obtain an effective adsorbent for metal removal from wastewater. In the preparation of the adsorbent, the optimum pretreatment temperature, coating temperature and iron concentration were investigated. The coated waste silica was characterized for BET surface area, pore size, specific pore volume and iron content. Iron oxide coated waste silica was tested for the adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) from solutions in a batch system. The effect of contact time, pH and salt concentration on metal adsorption was investigated. It was found that the adsorption of metals occurred rapidly and reached equilibrium within 30 min. The pH range suitable for metal adsorption was between 4 and 7 and leaching of iron from the coating was observed only at pH 3 or lower. The presence of salt in water reduced the adsorption efficiency of the adsorbent. The adsorption behavior followed both Langmuir and Freundlich isotherms (25°C). Finally, the efficacy of the adsorbents was investigated using the aqueous lab waste where removal efficiencies ranging from 62 to 89% were achieved when the initial metal concentrations ranged from 13 – 42 mg L⁻¹. The adsorbent recycle was also investigated. This work shows a potential to use modified waste silica gel for metal removal from water, especially water with low salt content such as natural water.

Executive summary

การขยายตัวอย่างรวดเร็วในภาคการศึกษาและวิจัยในปัจจุบันทำให้มีของเสียเกิดในห้วงปฏิบัติการเพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างของเสียที่เกิดขึ้นได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์ สารละลายของโลหะหนัก และของเสียที่เป็นของแข็ง เช่น ตะกอนโลหะหนัก และ ซิลิกาเจล ที่ใช้แล้ว เป็นต้น ซึ่งของเสียเหล่านี้จำเป็นต้องได้รับการบำบัดอย่างถูกต้องต่อไป ซึ่งค่าใช้จ่ายในส่วนนี้เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นในห้วงปฏิบัติการ ในงานวิจัยนี้สนใจประยุกต์ใช้ของเสียที่เกิดขึ้นในห้วงปฏิบัติการ คือ ซิลิกาเจล มาใช้ประโยชน์อีกชั้น โดยนำกลับมาใช้ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียที่เกิดขึ้น โดยปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวให้เหมาะกับการดูดซับโลหะ

ในงานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะเตรียมตัวดูดซับขึ้นมาจากซิลิกาเจลด้วยการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ เนื่องจากเหล็กออกไซด์มีคุณสมบัติพิเศษคือ มีพื้นที่ผิวและประจุบนพื้นผิวมาก ทำให้สามารถจับกับโลหะและสารอินทรีย์ต่างๆได้ดี รวมทั้งซิลิกาเองก็มีพื้นที่ผิวสูง มีการกระจายตัวที่ดีในน้ำ และกรองแยกออกจากน้ำได้ง่าย ทำให้เหมาะกับการใช้เป็นตัวรองรับเหล็กออกไซด์และเหมาะที่จะนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีการดูดซับ

จากงานวิจัยได้เสนอวิธีการเตรียมตัวดูดซับสองวิธีคือ Modified Adsorption Method และ Modified Precipitation Method และได้ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับ ได้แก่ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการบำบัดของเสียก่อนนำมาใช้ อุณหภูมิของการเคลือบ และความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสมในการเคลือบ ตัวดูดซับที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม และนิกเกิล สูงกว่าของเสียซิลิกาที่ไม่ได้เคลือบ และพบว่าเมื่อนำวิธีการเคลือบไปใช้กับของเสียซิลิกาที่เกิดขึ้นจากต่างห้วงปฏิบัติการพบว่าสามารถเตรียมตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดีเช่นกัน

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ ระยะเวลาในการสัมผัสของตัวดูดซับและสารละลายโลหะ pH ของสารละลาย ผลของเกลืออื่นๆที่อยู่ในสารละลายโลหะ และผลของอุณหภูมิ และได้นำภาวะที่เหมาะสมไปทดลองใช้ในการศึกษาการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียจริงจากห้วงปฏิบัติการ พบว่าตัวดูดซับที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียในระดับที่น่าพึงพอใจ (ประสิทธิภาพในการกำจัด 62 – 89%) ผลการวิจัยพบว่าของเสียซิลิกาเหมาะที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะในน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำในธรรมชาติที่มีการปนเปื้อน

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ถูกนำเสนอในการประชุม The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005) ณ เมือง Honolulu ประเทศสหรัฐอเมริกา วันที่ 15-24 ธันวาคม 2548 และส่ง Manuscript เรื่อง "Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by modifying with iron oxide" ไปที่ Journal of Hazardous Materials

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาของปัญหาและความสำคัญ	1
1.2 ซิลิกาเจล	2
1.3 เหล็กออกไซด์	3
1.4 โลหะหนัก	4
1.5 การกำจัดโลหะในน้ำเสียด้วยวิธีการดูดซับ	9
1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17
บทที่ 2 การทดลอง	20
2.1 สารเคมีและเครื่องมือ	20
2.2 การเตรียมซิลิกาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์	21
2.3 การทดลองการดูดซับโลหะ	23
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	24
3.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการบำบัดซิลิกาที่ใช้แล้วก่อนนำมาเคลือบ	24
3.2 ผลของอุณหภูมิของการเคลือบ	25
3.3 ผลของความเข้มข้นของเหล็กในเตรทเริ่มต้น	28
3.4 การพิสูจน์คุณลักษณะของตัวดูดซับที่เตรียมจากซิลิกาใช้แล้ว	30
3.5 การนำของเสียซิลิกาจากต่างแหล่งกันมาใช้เป็นตัวกลางเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์	37
3.6 ผลของระยะเวลาสัมผัสในการดูดซับโลหะ	38
3.7 ผลของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะต่อการดูดซับและการชะหลุดของเหล็ก	39
3.8 ผลของความเข้มข้นของเกลือต่อการดูดซับโลหะ	40
3.9 การศึกษาพฤติกรรมของการกำจัดโลหะหนักโดยซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จากน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีโลหะหนักหลายชนิด	42
3.10 ผลของอุณหภูมิของสารละลายต่อการดูดซับแคดเมียมและนิกเกิล	43
3.11 ผลการนำซิลิกาเจลเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์กลับมาใช้ใหม่	44
3.12 Adsorption Isotherm	45
3.13 การนำตัวดูดซับไปใช้กับน้ำเสียจริง	47
บทที่ 4 สรุปผล	49
เอกสารอ้างอิง	50
ภาคผนวก ก. บทคัดย่อของการไปเสนอผลงาน	53
ภาคผนวก ข. Manuscript	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของปัญหาและความสำคัญ

การขยายตัวอย่างรวดเร็วในภาคการศึกษาและวิจัยในปัจจุบันทำให้มีของเสียเกิดในห้องปฏิบัติการเพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างของเสียที่เกิดขึ้นได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์ สารละลายของโลหะหนัก และของเสียที่เป็นของแข็ง เช่น ตะกอนโลหะหนัก และ ซิลิกาเจล ที่ใช้แล้ว เป็นต้น ซึ่งของเสียเหล่านี้จำเป็นต้องได้รับการบำบัดอย่างถูกต้องต่อไป ซึ่งค่าใช้จ่ายในส่วนนี้เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นในห้องปฏิบัติการ ในงานวิจัยนี้สนใจประยุกต์ใช้ของเสียที่เกิดขึ้นในห้องปฏิบัติการ คือ ซิลิกาเจล มาใช้ประโยชน์อีกชั้น โดยนำกลับมาใช้ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียที่เกิดขึ้น โดยปรับปรุงเพิ่มพื้นที่ผิวให้เหมาะกับการดูดซับโลหะ

นอกจากนี้ในภาคอุตสาหกรรมหรือภาคการศึกษาเอง มีปริมาณของเสียที่มีโลหะเจือปนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก และจำเป็นต้องมีการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียก่อนที่จะปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยโลหะหนักมีหลายวิธีการด้วยกัน ในงานวิจัยนี้สนใจจะใช้กระบวนการดูดซับโลหะหนักมาใช้ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสีย โดยพัฒนาตัวดูดซับขึ้นมาจากซิลิกาเจล ด้วยการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ เนื่องจากเหล็กออกไซด์มีคุณสมบัติพิเศษคือ มีพื้นที่ผิวและประจุบนพื้นผิวมาก ทำให้สามารถจับกับโลหะและสารอินทรีย์ต่างๆได้ดี แต่กระบวนการ Coagulation ที่ใช้เหล็กออกไซด์หรือเหล็กไฮดรอกไซด์มาใช้ในการดูดซับสิ่งเจือปน สารประกอบของเหล็กจะอยู่ในรูปเจลที่แยกออกจากน้ำได้ยาก รวมทั้งเหล็กออกไซด์เป็นสื่อให้น้ำผ่านได้ยาก จึงได้มีการพัฒนาใช้เหล็กออกไซด์เคลือบบนผิวตัวกลางของแข็งเพื่อความเหมาะสมในการใช้งาน โดยของแข็งที่นำมาใช้เป็นตัวกลางควรมีการแผ่กระจายที่ดี และมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งซิลิกาเจลที่เลือกใช้ มีพื้นที่ผิวสูงเพราะมีขนาดเล็กและมีรูพรุน มีคุณสมบัติในการดูดซับสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ นอกจากนี้ในห้องปฏิบัติการเคมียังมีการใช้ซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับในกระบวนการโครมาโตกราฟีกันอย่างแพร่หลาย ทำให้มีซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเป็นของเสียอยู่เป็นจำนวนมาก จากการค้นหาข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการจัดเก็บหรือการบำบัดซิลิกาเจลที่ใช้แล้วพบว่า ซิลิกาเจลที่ใช้แล้วและไม่มีการปนเปื้อนด้วยสารที่เป็นพิษจะสามารถทิ้งได้เหมือนเป็นขยะที่ไม่เป็นพิษ

ในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการประยุกต์ใช้ของเสียซิลิกาเจลไปใช้ให้เกิดประโยชน์อีกชั้นตอนหนึ่ง และศึกษาแนวทางการนำไปใช้เบื้องต้นในการกำจัดโลหะหนักจากของเสียที่เกิดขึ้นในห้องปฏิบัติการในสถานศึกษา

เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการกำจัดโลหะและเป็นการนำของเสียที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ก่อนการบำบัดที่เหมาะสม

1.2 ซิลิกา เจล (Silica Gel)

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี

ซิลิกา เจล คือซิลิกาในรูปแบบหนึ่งที่สังเคราะห์ขึ้นในรูปของ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นของแข็งอสัณฐานที่มีรูพรุน มีพื้นที่ผิว (specific surface area) มากกว่า $5 \text{ m}^2/\text{g}$ มีตั้งแต่เป็นก้อนแข็งจนถึงเป็นผงละเอียดภายในมีรูพรุนขนาดตั้งแต่ $5 \text{ \AA} - 3000 \text{ \AA}$ ซึ่งอาจจัดแบ่งขนาดของรูพรุนจากกระบวนการผลิตได้ 2 ประเภทคือ ซิลิกา เจลที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (narrow pore silica gels) มีขนาดของรูโดยเฉลี่ยประมาณ $20 \text{ \AA}$ และซิลิกา เจลที่มีรูพรุนกว้าง (wide pore silica gels) มีขนาดของรูเฉลี่ย $110 \text{ \AA}$ หรือมากกว่าซิลิกา เจลมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ของซิลิกาที่ต่อกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ที่เกิดจากการโพลิเมอร์ไรซ์ของกรดซิลิก มีสูตรทั่วไปคือ $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ โดยซิลิกา เจลที่มีอนุภาคขนาดเล็กหรือมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคน้อย เรียกว่า ซิลิกา พาวเดอร์ ซึ่งมีความแข็งแรงน้อยกว่าซิลิกา เจล

ลักษณะพื้นผิวของซิลิกา เจล แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

- (1) พื้นผิวไฮดรอกซิลเลต (hydroxylated surface) ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ทันที
- (2) พื้นผิวซิลอกเซน (siloxane surface) มีหมู่ซิลอกเซน (Si-O-Si) ที่เกิดจากการสูญเสียน้ำออกจากหมู่ไฮดรอกซิล เมื่อได้รับอุณหภูมิ 1000°C
- (3) พื้นผิวออร์แกนิก (organic surface) เกิดเมื่อมีแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี หรือฟิสิกส์ของพื้นผิวซิลิกา กับโมเลกุล หรืออนุภาคต่างๆ โดยคุณสมบัติของพื้นผิวนิพนธ์นี้อาจเป็น
 - * ไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) เมื่อพื้นผิวซิลิกาเกิดพันธะกับสารไฮโดรคาร์บอน
 - * ไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) เมื่อพื้นผิวซิลิกาเกิดพันธะกับอะตอมที่มีสภาพขั้วสูง
 - * ไฮโดรโฟบิก และไฮโดรฟิลิก เมื่อพื้นผิวซิลิกาเกิดพันธะกับฟลูออโรคาร์บอน

ประโยชน์ของซิลิกา เจล

ซิลิกา เจล หรือ ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ มากมาย เนื่องจากมีลักษณะเด่นทางโครงสร้างและคุณสมบัติทางเคมีของพื้นผิว โดยเฉพาะพื้นผิวของซิลิกาที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งลักษณะของการนำไปใช้ประโยชน์นั้นขึ้นอยู่กับรูปแบบและความบริสุทธิ์ที่ผลิตได้ ประโยชน์ของซิลิกา เจล มีดังนี้

- (1) เป็นสารเพิ่มความแข็งแรง และความหนาแน่นแก่สารอื่น เช่น ยางพลาสติกและสารโพลีเมอร์
- (2) เป็นสารลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวของของแข็ง เช่น เป็นตัวกันการเกาะกันเป็นก้อน (anticracking) ในเครื่องสำอางและทางเภสัชกรรม
- (3) เป็นสารเพิ่มแรงยึดโดยเฉพาะในกาบ และเพิ่มความหนืดในของเหลว เช่น จาระบี สี หมึก ยา และเครื่องสำอาง เป็นต้น
- (4) เป็นสารเพิ่มความเงา (optical effects)
- (5) เป็นสารลดแรงตึงผิว เช่น สารป้องกันการเกิดโฟม
- (6) เป็นสารเพิ่มช่วยกันน้ำ (hydrophobing, water-repellent)
- (7) เป็นตัวดูดซับ (adsorbent)
- (8) เป็นตัวตะตะลิษฐ์ และตัวพาตะตะลิษฐ์ (catalyst carrier)
- (9) เป็นสารตั้งต้นในการทำให้เกิดเมฆ (cloud seeding)
- (10) ใช้บรรจุคอลัมน์เพื่อการวิเคราะห์ทางโครมาโตกราฟี (chromatography column packing)

สำหรับซิลิกา เจล ที่ใช้ในงานวิทยาศาสตร์นั้น ส่วนมากจะใช้เป็นตัวพาตะตะลิษฐ์ (catalyst carrier) และใช้เพื่อการวิเคราะห์ทางโครมาโตกราฟี เป็นหลัก

1.3 เหล็กออกไซด์ (Iron Oxides)

เหล็กออกไซด์เป็นไฮดรอกไซด์โลหะออกไซด์ (hydrous metal oxide) เนื่องจากเป็นของแข็งที่มีส่วนประกอบของไอออนบวกของโลหะรวมตัวอยู่กับธาตุของน้ำ ได้แก่ ไฮโดรเจนและออกซิเจน ซึ่งครอบคลุมถึงสารประกอบของโลหะที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นไฮดรอกไซด์ (-OH) ออกซิไฮดรอกไซด์ (-OOH) และออกไซด์ (-O) ที่มีลักษณะทางเคมีของพื้นผิวที่ถูกไฮเดรตได้ง่าย สามารถพบได้ทั่วไปตามธรรมชาติทั้งใน ดิน ดินเหนียว และตะกอนต่างๆ โดยจะเคลือบอยู่บนผิวของแร่ธาตุเหล่านั้น มีรูปแบบทางเคมี เช่น $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ferric hydroxide), FeO (ferrous oxide), Fe_2O_3 (ferric oxide หรือเรียกว่า hematite), Fe_3O_4 ซึ่งคือ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

(ferrous ferric oxide หรือเรียกว่า magnetite) และ FeOOH เรียกว่า goethite โดย poorly crystalline หรือ amorphous hydrous ferric oxide ซึ่งอยู่ในรูปของ α , β หรือ γ จะเรียกว่า ferrihydrite เป็นต้น

เหล็กออกไซด์จะอยู่ในรูปแบบใดขึ้นอยู่กับภาวะในการก่อตัว ตัวอย่างเช่น เกอร์ไทต์ (FeOOH) และ ฮีมาไทต์ (Fe_2O_3) เป็นเหล็กที่อยู่ในรูปของออกไซด์ไฮดรอกไซด์และออกไซด์ตามลำดับ ซึ่งเกิดได้จากการตกตะกอนหรือกระบวนการโซลเจล (sol-gel processing) ของสารละลายของเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ซึ่งในภาวะที่มี pH สูง แต่อุณหภูมิต่ำจะชักนำไปสู่การเกิดเกอร์ไทต์ ส่วนภาวะที่ pH ต่ำ ($\text{pH} < 4$) และอุณหภูมิสูงๆ จะชักนำให้เกิดเหล็กออกไซด์ในรูปของฮีมาไทต์ อย่างไรก็ตามเมื่อปรับ pH ให้สูงขึ้น ณ อุณหภูมิต่ำสารละลายเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) จะเกิดเป็น amorphous ferrihydrite (FeOOH) ซึ่งมีขนาดอนุภาค 3-5 nm หลังจากล้างและทำให้แห้งแล้วจะมีพื้นที่ผิว 225-340 m^2/g ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโพรง ประมาณ 4 nm แต่ถ้าให้ความร้อนที่ 400-700 $^{\circ}\text{C}$ ก็จะทำให้เกิดเป็นฮีมาไทต์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 20 nm โดยมีพื้นที่ผิวลดลงเหลือน้อยกว่า 20 m^2/g และเปลี่ยนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโพรงโดยเฉลี่ยเป็น 100 nm ส่วนแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) เกิดจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Fe_2O_3 หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ $\text{Fe}(\text{OH})_2$

การเกิดปฏิกิริยาบนผิวสัมผัสของเหล็กออกไซด์

เมื่อออกไซด์ของเหล็กสัมผัสกับน้ำจะทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลขึ้นที่บริเวณพื้นผิว ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมที่เป็นได้ทั้งกรดและเบส (amphoteric) กล่าวคือ สามารถรับอิเล็กตรอนหรือปล่อยโปรตรอนก็ได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับโลหะจึงมีได้หลายแบบ เรียกโดยรวมว่า sorption ซึ่งมีทั้งการดูดซับหรือการดูดติดผิว (adsorption) การดูดซึม (absorption) และการตกตะกอน (precipitation) ซึ่งการดูดซับโลหะหนักอาจเกิดเพียงกระบวนการเดียว สองกระบวนการ หรือทั้งหมดรวมกัน โดยในการศึกษานี้สนใจและกล่าวถึงเฉพาะกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเท่านั้น

1.4 โลหะหนัก

โลหะหนัก หมายถึง โลหะที่มีความถ่วงจำเพาะตั้งแต่ 5.0 ขึ้นไปโดยไม่รวมโลหะที่เป็นโลหะอัลคาไลน์ (alkaline) และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ (alkaline earth) ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมอยู่ระหว่าง 23 – 92 และอยู่ในคาบที่ 4 – 7 ของตารางธาตุ คุณสมบัติทางกายภาพของโลหะหนัก คือ สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความมันวาว เหนียว และนำมาตีเป็นแผ่นบางๆ ได้ รวมทั้งสามารถสะท้อนแสงได้ดี ส่วนคุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญ คือ มีค่าออกซิเดชันได้หลายค่า ทำให้โลหะหนักสามารถรวมตัวกับสารอื่นๆ เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complexing compound) ได้หลายรูปแบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อรวมตัวกับสารประกอบอินทรีย์

(organometallic compound) ซึ่งสามารถถ่ายทอดสู่สิ่งมีชีวิตผ่านทางห่วงโซ่อาหาร (food chain) ได้นอกจากนี้การนำโลหะมาใช้ในอุตสาหกรรมมากขึ้น ทำให้มีการปลดปล่อยโลหะสู่สิ่งแวดล้อมมากขึ้น ในรูปแบบต่างๆกัน บางส่วนของการนำไปใช้และพิษของตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม และนิกเกิล ได้สรุปไว้ดังต่อไปนี้ (Wright และ Welbourn, 2002)

1.4.1 ตะกั่ว

ในสภาวะปกติตะกั่วจะมีสถานะเป็นของแข็ง สีน้ำเงินปนเทา มีความวาวแบบโลหะ ทึบแสง มีความอ่อนตัวค่อนข้างสูง สามารถตัด ริดหรือตีได้ง่ายมีจุดเดือด 1620°C และจุดหลอมเหลว 327.4°C ตะกั่วเป็นโลหะอ่อนที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ขยายตัวได้มากเมื่อได้รับความร้อน มีความหล่อลื่นในตัวเอง ทนทานต่อการกัดกร่อน

การนำไปใช้ประโยชน์

มีการนำเอาสารประกอบตะกั่วไปใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรมหลายประเภท ตัวอย่างการนำไปใช้ประโยชน์ของตะกั่วในทางอุตสาหกรรมได้แก่ ใช้ในการผลิตท่อน้ำ ในการผลิตกระป๋องและภาชนะใส่อาหารและเครื่องดื่ม ใช้เป็นองค์ประกอบของเม็ดสีสำหรับงานทางศิลปะ และเม็ดสีในสีที่ใช้ในการทำบ้าน เป็นองค์ประกอบของแบตเตอรี่ และการผลิตยางและพลาสติก นอกจากนี้ยังเป็นองค์ประกอบของหัวกระสุนปืน ใช้หุ้มสายเคเบิล สายไฟฟ้า และสายโทรศัพท์ และเป็นองค์ประกอบในอุปกรณ์ป้องกันรังสีจากเครื่องเอกซเรย์และเป็นผนังป้องกันการรั่วไหลของสารกัมมันตภาพรังสี

ความเป็นพิษของตะกั่ว

ตะกั่วสามารถเข้าสู่ร่างกายได้หลายทาง ทั้งจากการหายใจ การกิน และทางผิวหนัง ขึ้นอยู่กับลักษณะและรูปแบบของตะกั่วที่ได้รับ ยกตัวอย่างเช่น ตะกั่วอินทรีย์ ได้แก่ $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ และ $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ที่สามารถซึมผ่านผิวหนังได้ เมื่อตะกั่วซึมเข้าสู่กระแสเลือดแล้วจะถูกส่งผ่านไปยังส่วนต่างๆ ของร่างกาย ทำให้สามารถพบตะกั่วได้ในทุกๆ ส่วนของร่างกาย ทั้งเนื้อ เยื่ออ่อน ได้แก่ ไขกระดูก ระบบประสาท ไต และตับ เป็นต้น รวมทั้งเนื้อเยื่อแข็ง ได้แก่ กระดูก เส้นผม เล็บ และฟัน เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะสะสมอยู่ในกระดูกสูงถึง 90 % อย่างไรก็ดีตะกั่วจะถูกขับออกจากร่างกายโดยทางเหงื่อ ปัสสาวะ หรือน้ำนม หากถ้าได้รับเพิ่มขึ้นหรือสะสมจนถึงระดับหนึ่ง ร่างกายก็จะแสดงอาการเจ็บป่วยออกมา เช่นในระบบเลือดหากมีตะกั่วสูงกว่า $10\text{ }\mu\text{g}$ ต่อ 100 mL อาจทำให้โลหิตจาง เนื่องจากตะกั่วจะไปขัดขวางการสร้างฮีโมโกลบินและเม็ดเลือด หรือเมื่อ มี

ตะกั่วในเลือดเกินกว่า 16 μg ต่อ 100 mL จะมีผลต่อระบบประสาทและกล้ามเนื้อทำให้เกิดอาการ ประสาท หลอน กระวนกระวาย อารมณ์แปรปรวน ชัก กล้ามเนื้ออ่อนแรง ตามัว และอาเจียนแรงถึงตาบอดได้ นอกจากนี้ยังทำให้ไตอักเสบ รวมทั้งมีผลต่อระบบสืบพันธุ์ โดยเฉพาะผู้ที่ได้รับการสะสมติดต่อกันเป็นเวลานานอาจทำให้เป็นหมันได้

1.4.2 ทองแดง

ทองแดงเป็นธาตุที่พบได้ทั่วไปตามธรรมชาติในรูปของแร่ ส่วนใหญ่พบในรูปของซัลไฟด์ ได้แก่ คาลโคไซต์ (chalcocite) Cu_2S , โคเวลไลต์ (covellite) CuS , คาลโคไพไรต์ (chalcopyrite) CuFeS_2 และ โบไมต์ (bomite) Cu_3FeS_3 เป็นต้น ทองแดงเป็นโลหะที่มีความเหนียวและเนื้ออ่อน สามารถดัดให้มีรูปร่างตามที่ต้องการ นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี

การนำไปใช้ประโยชน์

มีการนำเอาสารประกอบทองแดงไปใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรมหลายประเภท ตัวอย่างการนำไปใช้ประโยชน์แสดงเช่น ใช้ในการผลิตโลหะผสม ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ ผลิตภัณฑ์ยาสำหรับใส่อาหารและเครื่องดื่ม นอกจากนี้ยังใช้ในสายไฟ ในท่อน้ำ ในการชุบเคลือบโลหะ เกลือของทองแดงยังนำไปใช้เป็นยาฆ่าเชื้อรา และกำจัดหอยและสาหร่ายที่เป็นศัตรูพืช

ความเป็นพิษของทองแดง

ทองแดงเป็นธาตุที่มีความจำเป็นต่อสิ่งมีชีวิต เนื่องจากมีส่วนช่วยในการเจริญเติบโตของเซลล์ เป็นองค์ประกอบของเอนไซม์และเป็นสารประกอบที่สำคัญในโครงสร้างต่างๆ ของร่างกาย แต่ถ้าได้รับในปริมาณที่มากเกินไปเกินความต้องการย่อมส่งผลกระทบ หรือก่อให้เกิดพิษได้ เช่น ทำให้เกิดอาการคลื่นเหียนอาเจียน ปวดท้อง เลือดออกในกระเพาะ ท้องร่วง หรือถ้าได้รับในปริมาณมาก จะทำให้เกิดโรคโลหิตจางและทำให้เกิดโรคชนิดหนึ่ง เรียกว่า “โรควิลสัน” โดยผู้ป่วยจะมีการสะสมทองแดงในตับมากกว่าปกติ เนื่องจากร่างกายไม่สามารถขับทองแดงออกทางท่อน้ำดีเข้าสู่ลำไส้ได้ และเมื่อตับมีทองแดงอึดอัด ทองแดงก็จะแทรกซึมเข้าสู่กระแสเลือด ทำให้ทองแดงไปพอกอยู่ตามอวัยวะต่างๆ ที่สำคัญ เช่น สมอง กระดูกตา และไต ซึ่งทำให้อวัยวะเหล่านี้พิการได้ (โชคชัย ยะชูศรี, 2536)

1.4.3 แคดเมียม

แคดเมียมมักถูกพบในธรรมชาติในพื้นที่ชั้นลิโทสเฟียร์ มักเจือปนกับปรอท ทองแดง สังกะสี และตะกั่ว แคดเมียมมีคุณสมบัติอ่อน งามได้ ตัดได้ง่ายและตีแผ่ได้ มีสีขาวปนน้ำเงิน ทนต่อการกัดกร่อน

การนำไปใช้ประโยชน์

แคดเมียมเกิดขึ้นในธรรมชาติร่วมกับสังกะสีเป็นส่วนมาก เพราะธาตุทั้งสองมีสมบัติทางเคมีและกายภาพคล้ายคลึงกัน แคดเมียมเป็นผลพลอยได้จากการถลุงสินแร่สังกะสี และตะกั่ว แต่ก็มีมีการนำแคดเมียมมาใช้ประโยชน์อย่างมหาศาล ดังจะสามารถแยกประเภทการใช้ประโยชน์ออกได้เป็น 2 ด้าน คือ ด้านเกษตรกรรม และด้านอุตสาหกรรม (ดลฤดี ยนต์สุวรรณ, 2547) ในด้านเกษตรกรรม แคดเมียมเป็นองค์ประกอบของสารเคมีกำจัดศัตรูพืช สารเคมีกำจัดเชื้อราและใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตปุ๋ยฟอสเฟต ส่วนในทางอุตสาหกรรม สารประกอบของแคดเมียมใช้เป็นส่วนประกอบของสีในอุตสาหกรรมสีทาบ้าน สีชุบโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อน สีย้อมในเชรามิกส์ เส้นใยแก้ว หมึกพิมพ์ ได้แก่ แคดเมียมซัลไฟด์และ แคดเมียมซัลโฟซิลิเกต นอกจากนี้มีการใช้แคดเมียมสเต็มเรดในการทำพลาสติกโพลีไวนิลคลอไรด์ โดยทำหน้าที่เป็น Stabilizer และแคดเมียมยังใช้ทำโลหะผสม หรือ alloy ซึ่งนำไปทำขั้วของ เครื่องป้องกันไฟ เบ้าหลอม ปืน ส่วนประกอบของรถยนต์ โลหะบัดกรี ทำลวดโทรศัพท์ แคดเมียมช่วยในการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า ในอุตสาหกรรมทำแบตเตอรี่ นอกจากนี้ยังใช้แคดเมียมในอุตสาหกรรมสารเคลือบต่างๆ

ความเป็นพิษของแคดเมียม

ความเป็นพิษของแคดเมียมโดยเฉพาะต่อมนุษย์จะมีผลทั้งเฉียบพลันและผลแบบเรื้อรังโดยแคดเมียมในอาหารจะถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายผ่านทางลำไส้ นอกจากนี้แคดเมียมที่ผ่านเข้าทางระบบทางเดินหายใจจะถูกดูดซึมและเป็นสาเหตุในเกิดมะเร็งปอดได้ โดยแคดเมียมมีค่าวงจรครึ่งชีวิต (half-life) ในร่างกายมนุษย์เป็นเวลานานระหว่าง 20-30 ปี โดยมักจะสะสมในตับและไต

ความเป็นพิษเฉียบพลันของแคดเมียม ถ้าได้รับแคดเมียมจากอาหารสูงถึง 326 mg จะมีอาการปวดหัว ปวดท้องอย่างแรง เสมหะมาก อาเจียน ท้องเดิน ถ้าได้รับแคดเมียมจากอาหารในปริมาณ 350 mg - 1 g จะทำให้เกิดอาการช็อกและล้มลงทันที อาจเสียชีวิตได้ภายใน 24 ชั่วโมง หรือภายใน 1 - 2 สัปดาห์ และในระหว่างนี้ตับและไตจะถูกทำลาย ถ้าได้รับแคดเมียมจากอากาศ 100 mg/m^3 นาน 30 นาที หรือ 8 mg/m^3 นาน 4 ชั่วโมง จะเจ็บหน้าอก หายใจไม่ออก เสมหะมาก อาเจียน และเสียชีวิตในที่สุด

ผลระยะยาว ถ้าได้รับแคดเมียมจากอากาศ 30 - 40 mg/day เป็นเวลานานๆจะมีผลเสียโดยตรงกับการสร้างกระดูก โดยจะไปลดการสะสมของธาตุแคลเซียม ขณะที่มีการสร้างและการซ่อมแซมกระดูก และไม่มี การสะสมของ Collagen ในกระดูก โดยแคดเมียมเป็นตัวการทำให้เอนไซม์หมดประสิทธิภาพ จึงทำให้กระดูก ผุกร่อนเสียรูปและทำให้เจ็บปวดมาก ดังตัวอย่าง โรคิโอไค-อ์ไคในประเทศญี่ปุ่น เกิดจากชาวญี่ปุ่นรับประทาน ปลา ดิบที่จับจากแหล่งน้ำบริเวณที่โรงงานอุตสาหกรรมปล่อยแคดเมียมลงไป ซึ่งทำให้ปริมาณแคดเมียมสูงมากกว่าปกติ ถ้าร่างกายได้รับแคดเมียมในระดับ 170 - 500 µg/day เป็นเวลานานจะก่อให้เกิดโรคโลหิตจาง ความดัน โลหิตสูง แคดเมียมมีผลเสียต่อการทำงานของร่างกายทุกระบบ เช่น ไต ปอด ตับ ตับอ่อน ระบบทางเดินอาหาร รวมถึงหากได้รับในปริมาณสูงในแต่ละวันจะทำลายระบบประสาทส่วนกลางได้เช่นกัน

1.4.4 นิกเกิล

นิกเกิลเป็นธาตุที่เป็นโลหะสีขาวคล้ายเงิน มีความอ่อนสามารถตัดหรือฉีกได้ ทนต่อการกัดกร่อนของ ต่างแต่ละละลายได้ช้าๆในกรดเจือจาง และละลายได้เร็วในกรดในดริก นิกเกิลมีอยู่ทั่วไปในเปลือกโลกในสภาพ สิ้นแร่ พบกระจายตามธรรมชาติทั่วไปบริเวณเปลือกโลก ในทะเลและมหาสมุทร รวมทั้งเป็นองค์ประกอบของ สิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์

การนำไปใช้ประโยชน์

โลหะนิกเกิลถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมสารเคมีและกลั่นน้ำมัน ซึ่งใช้ใน รูปของโลหะเจือในส่วนหนึ่งของอุปกรณ์ที่สัมผัสกับสารเคมีกัดกร่อน ใช้ในเครื่องบินและยานอวกาศ ใช้ในรูปโลหะ เจือพิเศษซึ่งต้านทานการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงในรถและอุปกรณ์เกี่ยวกับรถโดยใช้ในลักษณะเคลือบผิวเป็นส่วน ใหญ่ ใช้ในโรงงานชุบโลหะ ซึ่งจะทำให้โลหะทนต่อการผุกร่อน ทำให้โลหะผสมนั้นมีความเหนียว แข็งแกร่ง เบาท ทนต่อความร้อนสูงๆ ใช้ในการผลิตเหล็กไม่เป็นสนิม นอกจากนี้ยังนิยมใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกส์ ใช้ผลิต แบตเตอรี่ชนิดที่ใช้โลหะนิกเกิลและแคดเมียม และเนื่องจากนิกเกิลเป็นโลหะสีขาวคล้ายเงินดังนั้นการนำไปใช้ ประโยชน์บางอย่างจึงนำไปใช้แทนโลหะเงินเช่น ทำโลหะผสม ทำเครื่องประดับต่างๆซึ่งต้องมีการขัดเงาหรือการ ทำความสะอาด ลงยา นอกจากนี้ยังถูกนำมาใช้ในการชุบอย่างกว้างขวางเพื่อรักษาและป้องกันเนื้อโลหะที่ถูกชุบ ให้ทนอยู่ได้นานและสวยงามยิ่งขึ้น นิกเกิลเป็นโลหะที่นิยมทำโลหะผสมหลายชนิดเช่น โลหะผสมนิกเกิล- ทองแดง ใช้ในการทำเหรียญกษาปณ์

ความเป็นพิษของนิกเกิล

สารประกอบนิกเกิลที่เป็นพิษมากที่สุดคือ นิกเกิลคาร์บอนิล ซึ่งเป็นของเหลวไม่มีสี กลายเป็นไอได้ง่าย นิกเกิลคาร์บอนิลใช้ทำประโยชน์ในการทำปิโตรเลียมให้บริสุทธิ์ได้ดีเท่ากับทำนิกเกิลให้บริสุทธิ์ ความเข้มข้นที่อนุญาตให้มีได้ในอากาศคือ 1 ppm แต่ถ้าได้รับนิกเกิลในระดับความเข้มข้นต่ำ บ่อยๆ นานๆ เข้าอาจทำให้เกิดพิษ ซึ่งลักษณะความเป็นพิษของนิกเกิลมีอยู่ 2 ลักษณะดังนี้ ความเป็นพิษเฉียบพลัน จะมีอาการปวดศีรษะ คลื่นไส้ เจ็บหน้าอก ซึ่งเกิดอาการขึ้นภายใน 2 - 3 ชั่วโมงหลังจากเริ่มแสดงอาการแล้ว 12 - 23 ชั่วโมง หรือมากกว่า 5 วัน จะมีอาการของโรคเกี่ยวกับปอดอย่างรุนแรง หัวใจเต้นเร็ว อ่อนเพลียแล้วเสียชีวิตภายใน 4 - 13 วัน ส่วนความพิษแบบสะสม จะเป็นอาการที่เกิดขึ้นจากร่างกายที่มีการสะสมนิกเกิลเป็นระยะเวลานานๆ จนถึงระดับหนึ่งแล้วแสดงอาการเป็นพิษออกมา จากการตรวจสอบเนื้อเยื่อปรากฏรอยโรคในปอด สมอง ดับ ไต และ ม้าม ตลอดจนเป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจ

1.5 การกำจัดโลหะในน้ำเสียด้วยวิธีการดูดซับ

กระบวนการที่ใช้ในการกำจัดโลหะในน้ำเสียมียหลายวิธี การพิจารณาจะเลือกวิธีใดนั้น ขึ้นอยู่กับ ความเหมาะสมในหลายด้าน ดังนี้คือ คุณสมบัติของน้ำเสียก่อนบำบัด คุณภาพของน้ำที่ต้องการ พื้นที่ที่ต้องการใช้ในการบำบัด ค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสีย และ ความเป็นไปได้ในการนำของเสียกลับมาใช้ใหม่ ตัวอย่างของวิธีการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ การตกตะกอนทางเคมี เช่น ตกตะกอนไฮดรอกไซด์และซัลไฟด์ การแลกเปลี่ยนไอออน การสกัดกลับคืนด้วยไฟฟ้า และการดูดซับ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จะเน้นเกี่ยวกับการกำจัดโลหะหนักด้วยวิธีการดูดซับเป็นหลัก

การดูด (Sorption) เป็นกระบวนการที่สำคัญอย่างหนึ่งในทางวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อมและวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ช่วยให้เข้าใจถึงความเป็นไปและการเคลื่อนที่ของสารปนเปื้อนต่างๆในสิ่งแวดล้อม รวมทั้งยังนำไปใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อน โดยทั่วไปการดูดมี 2 ชนิด คือ การดูดซับ (adsorption) และการดูดซึม (absorption)

1. การดูดซับ เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าโดยจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส โดยมีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนโดยความร้อนที่เกิดขึ้นจะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของการดูดซับ
2. การดูดซึม เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งระบบโดยเกิดขึ้นทั่วทั้งวัฏภาคที่เกิดปฏิกิริยา เช่นการดูดซึมของ O_2 สู่ น้ำ และการดูดซึมของ DDT สู่ตัวทำละลายอินทรีย์เช่น เฮกเซน เป็นต้น

ระบบการดูดซับที่ประกอบไปด้วยวัฏภาคเดียวเรียกว่า ระบบเนื้อเดียว (Homogeneous system) และถ้าประกอบด้วยหลายวัฏภาคเรียกว่า ระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system) โดยมีขอบเขตระหว่างวัฏภาคเรียกว่า ผิวสัมผัส (Interface) โดยที่ระบบเนื้อผสมนี้อาจจะอยู่ในภาวะสมดุลหรือไม่สมดุลก็ได้ ในระบบเนื้อผสมที่ประกอบด้วยโมเลกุล อะตอม และไอออน ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคจะเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสก่อน โดยเวลาช่วงที่อยู่นบนพื้นผิวจะขึ้นกับธรรมชาติของพื้นผิวและโมเลกุล อุณหภูมิของพื้นผิวและพลังงานจลน์ของโมเลกุล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวสามารถพบได้ที่ผิวสัมผัสระหว่างของแข็ง – แก๊ส ของแข็ง – ของเหลว ของเหลว - ของเหลว ของเหลว - แก๊ส และ ของแข็ง - ของแข็ง ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสนี้จะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่ง (ปิยะพร บารมี, 2542)

1.5.1 หลักการดูดซับ

การดูดซับ เป็นปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของสารไปเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งหรือของเหลว สารที่ไปเกาะเรียกว่า สารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) และของแข็งหรือของเหลวที่พื้นผิวถูกสารนั้นเกาะเรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent) ซึ่งการดูดซับสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption) การดูดซับจะเกิดขึ้นทั้งทางกายภาพและทางเคมีเมื่อโมเลกุลในวัฏภาคแก๊ส หรือวัฏภาคของเหลวยึดติดกับผิวของของแข็ง เนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็ง

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

เกิดจากความแตกต่างของพลังงานหรือแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ ระหว่างโมเลกุลซึ่งเรียกว่าแรงวันเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) ซึ่งเกิดจากการรวมกันของแรง 2 ชนิด คือ แรงแผ่กระจาย (London dispersion force) ซึ่งเป็นแรงที่มีอยู่ทั่วไปในวัตถุทุกชนิด เกิดจากการดึงดูดระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ติดกัน และแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (dipole-dipole forces) และแรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำ ซึ่งเป็นแรงไฟฟ้าสถิตย์ ทำให้เกิดการเกาะหรือยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและโมเลกุลที่ผิวหน้าของสารดูดซับซึ่งจะทำให้เกิดการดูดซับหลายๆชั้นซ้อนทับกัน จำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร การดูดซับทางกายภาพนี้จะเกิดได้อย่างรวดเร็วและผันกลับได้ (reversible) การดูดซับทางกายภาพมักเป็นแบบไม่จำเพาะ กล่าวคือโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้จะไม่ถูกดูดติดกับเฉพาะบริเวณใดบริเวณหนึ่งบนผิวหน้าของของแข็ง แต่จะเป็นอิสระในการเคลื่อนที่อยู่เหนือบริเวณผิวนั้น (Sawyer et al., 1994) โดยกระบวนการที่เกิดขึ้นจะไม่ขึ้นตรง

กับอุณหภูมิและค่าไอออนิกสเตรงค์ (Ionic strength) ของสารละลาย แต่มักจะขึ้นอยู่กับค่าพีเอชและสารเชิงซ้อนที่ปะปนอยู่ในวัฏภาคของของเหลว ทั้งนี้การดูดซับทางกายภาพโดยทั่วไปจะสามารถผันกลับได้ การผันกลับของการดูดซับทางกายภาพจะขึ้นกับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับ ถ้าแรงดึงดูดมีค่าน้อยจะสามารถเกิดการปลดปล่อยสารที่ถูกดูดซับ (Desorption) ซึ่งอาจเป็นผลจากการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับหรือการเพิ่มอุณหภูมิเข้าไป ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางกายภาพจะทำให้เกิดการคายความร้อน โดยปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจะมีค่าใกล้เคียงกับความร้อนแฝงของการกลั่นตัวเป็นของเหลว (พลสาเททอง, 2518)

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและตัวดูดซับ หรือแรงดึงดูดทางเคมีซึ่งเป็นแรงที่แข็งแกร่งกว่าการดูดซับทางกายภาพและเป็นแรงที่ทำให้เกิดพันธะ ณ บริเวณเฉพาะใด ๆ บนพื้นผิวของวัฏภาคของแข็ง เกิดเป็นสารประกอบทางเคมีชนิดใหม่ที่ผิวสัมผัสของสารดูดซับ ทำให้ค่าความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงใกล้เคียงกับค่าของพลังงานพันธะเคมี อาจเกิดการดูดซับได้ช้าและผันกลับไม่ได้เป็นบางส่วน โดยทั่วไปสารที่ถูกดูดซับจะเกิดเป็นโมเลกุลชั้นเดียวเหนือผิวหน้าของสารดูดซับ โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระจากบริเวณผิวหน้านั้นไปยังบริเวณอื่น เมื่อผิวหน้าของสารดูดซับถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลหนึ่งชั้นแล้ว ความสามารถในการดูดซับจะลดลง จึงเกิดการผันกลับได้ยากนอกจากจะมีการให้ความร้อนถึงอุณหภูมิสูง ๆ แล้วสารที่ถูกดูดซับจึงจะแยกตัวออกมาจากสารดูดซับได้ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงและเกี่ยวข้องกับพลังงานกระตุ้น รวมทั้งยังมีการใช้พลังงานความร้อนในการผันกลับของปฏิกิริยาดังกล่าว ทั้งนี้การดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญต่าง ๆ ได้แก่ ส่วนประกอบของพื้นผิวของของแข็ง ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย pH และอุณหภูมิของสารละลาย

นอกจากนี้ยังมีการกล่าวถึงการดูดซับอีกประเภทหนึ่งคือการดูดซับแบบแลกเปลี่ยนซึ่งใช้ในการอธิบายถึงการดูดซับที่บอกลักษณะด้วยการดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับบริเวณผิวหน้าของสารดูดซับ โดยที่การแลกเปลี่ยนไอออนก็ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มนี้เช่นกัน กล่าวคือ ไอออนของสารที่ถูกดูดซับซึ่งมีอยู่เป็นจำนวนมากบริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับเป็นผลมาจากการดึงดูดทางศักย์ไฟฟ้าซึ่งดึงดูดไอออนสู่บริเวณที่มีประจุแบบตรงข้ามที่อยู่บนผิวหน้าของสารดูดซับ รวมทั้งไอออนของสารที่ถูกดูดซับที่มีอยู่ในสารละลายจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุแบบเดียวกันซึ่งเป็น counter ion ของหมู่ที่มีประจุของสารดูดซับ โดยทั่วไปนั้นไอออนที่มีประจุมากกว่า เช่น ไอออนแบบไตรวาเลนต์จะถูกดึงดูดสู่บริเวณที่มีประจุแบบตรงกันข้ามได้แรงกว่าไอออนที่มีประจุ

น้อยกว่า เช่น ไอออนแบบโมโนวาเลนต์ การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นปฏิกิริยาเคมีที่ผันกลับได้ นอกจากนี้ไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าจะถูกดึงดูดได้แรงกว่าไอออนที่มีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะมีความแตกต่างกันระหว่างการดูดซับทั้งสามประเภทที่กล่าวมาแต่ก็ยังเป็นการยากที่จะตัดสินว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นบนสารดูดซับชนิดหนึ่ง จะมีการดูดซับแบบใดแบบหนึ่งที่เกิดมาเกิดขึ้นเพียงแบบเดียวบนสารดูดซับนั้น

การดูดซับทางกายภาพจะต่างจากการดูดซับทางเคมีตามข้อกำหนดเหล่านี้ คือ

(1) การดูดซับทางกายภาพเป็นแรงที่เกี่ยวกับสารชนิดเดียวที่สามารถย้อนกลับได้ กล่าวคือสามารถเกิดการปลดปล่อยสารออก (desorption) ได้ที่อุณหภูมิเดียวกัน แม้กระบวนการที่เกิดขึ้นจะเป็นไปอย่างช้าๆ ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของการแพร่โดยไม่มี ความเกี่ยวข้องกับการแบ่งหรือการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ส่วนการดูดซับทางเคมี จะเกิดเฉพาะบริเวณที่สามารถเกิดพันธะเคมีได้เท่านั้นทำให้ไม่สามารถผันกลับได้

(2) การดูดซับทางกายภาพไม่เจาะจงบริเวณที่เกิดการดูดซับ ซึ่งโมเลกุลที่ถูกดูดซับ จะมีอิสระในการเคลื่อนย้ายได้ตลอดทั่วทั้งพื้นผิว ต่างกับการดูดซับทางเคมีที่การดูดซับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะเกิดได้เฉพาะที่ เฉพาะบริเวณที่สามารถเกิดพันธะเคมีได้เท่านั้นและโมเลกุลของตัวถูกดูดซับไม่สามารถเคลื่อนย้ายได้

(3) การดูดซับทางกายภาพเป็นการเกิดแบบ Multilayers กล่าวคือโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับที่เกาะอยู่บนผิวของตัวดูดซับสามารถเกิดได้หลายชั้น ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นสมบูรณ์เมื่อมีการเกิดขึ้นที่หนึ่ง (monolayer) แล้ว ซึ่งบางครั้งการดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวชั้นบนของการดูดซับทางเคมีได้อีก

(4) ความร้อนที่เกิดขึ้นของการดูดซับทางกายภาพจะต่ำกว่าที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางเคมี

(5) การดูดซับทางกายภาพจะเกิดขึ้นอย่างทันที เป็นการแพร่เข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับซึ่งต้องใช้เวลาพอสมควร ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นทันทีเช่นเดียวกันแต่ต้องอาศัยพลังงานกระตุ้นด้วย

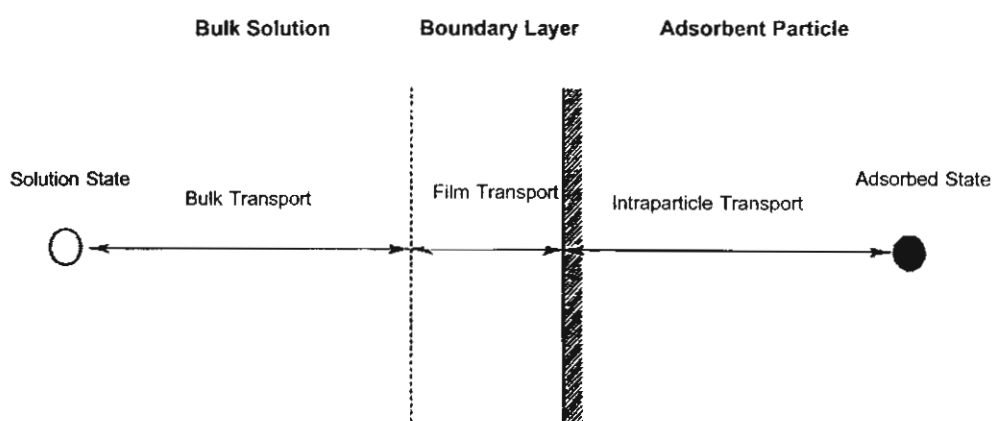
อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล

อัตราการดูดซับเป็นกลไกของการดูดซับที่เกี่ยวข้องกับอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุลที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากอัตราการดูดซับที่รวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น ซึ่งขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล จะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับทั้งหมดของสารละลายด้วยตัวดูดซับที่มีรูพรุน ดังรูปที่ 1.1

(1) การขนส่งทั้งก้อน (bulk transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลของตัวถูกละลายถูกส่งผ่านไปยังผิวหน้าของชั้นของเหลวที่ห่อหุ้มอยู่ที่ผิวของตัวดูดซับ และเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเร็วมาก

(2) การขนส่งชั้นฟิล์ม (film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลของตัวถูกละลายที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวแทรกตัวผ่านชั้นของเหลวบางๆ เข้าสู่ผิวหน้าของตัวดูดซับ ทำให้เกิดกระบวนการแพร่ผ่านฟิล์ม (film diffusion) หรือเรียกว่า การแพร่ภายนอก (external diffusion) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับขั้นตอนนี้

(3) การขนส่งภายในอนุภาค (intraparticle transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลของตัวถูกละลายซึ่งอยู่ที่ผิวหน้าของตัวดูดซับแพร่ผ่านเข้าสู่ช่องว่างหรือรูพรุนของตัวดูดซับ (pore diffusion) ทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายใน หรือเรียกว่า การแพร่ภายใน (internal diffusion) และเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับด้วยเช่นกัน



รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการดูดซับที่ผิวของตัวดูดซับที่มีรูพรุน (Eckenfelder, 1981)

1.5.2 สมดุลของการดูดซับ

ในกระบวนการดูดซับ ตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับมีแนวโน้มที่จะหลุดออกมาสู่สารละลายอีกครั้งก่อนจะถูกดูดซับเข้าไปใหม่ จนเมื่ออัตราการดูดซับและอัตราการปลดปล่อยสารเข้าสู่ภาวะคงที่ ซึ่งเป็นภาวะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนผิวของตัวดูดซับอีก เรียกว่า สมดุลของการดูดซับ (Adsorption equilibrium) หรือเรียกสมดุลการดูดซับที่อุณหภูมิของระบบคงที่ว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) โดยได้มีการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ขึ้นมาเพื่อใช้อธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับที่เกิดขึ้น แบบจำลองที่นิยมใช้ ได้แก่

ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของแลงเมียร์ ดังสมการที่ (1.1) เรียกว่า Ideal Localized Monolayer Model ใช้อธิบายการดูดซับที่มีสมมติฐาน ดังนี้

- (1) โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะถูกดูดติดอยู่บริเวณพื้นผิวที่จำกัดของตัวดูดซับ
- (2) บริเวณที่เกิดการดูดซับจะเกิดได้เพียงชั้นเดียว (monolayer)
- (3) พื้นที่ที่ถูกดูดซับมีจำนวนจำกัด ซึ่งกำหนดโดยลักษณะของพื้นผิวนั้นๆ
- (4) พลังงานในการดูดซับแต่ละบริเวณมีค่าเท่ากัน

$$q = \frac{(q_m b C_e)}{(1 + b C_e)} \quad (1.1)$$

โดย $q = x/m$ คือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ (x) ต่อหน่วยน้ำหนักของ

ตัวดูดซับ (m) มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อกรัมหรือโมลต่อกรัม

q_m = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับที่มากที่สุดต่อหน่วยน้ำหนักของ

ตัวดูดซับที่สามารถเกิดการดูดซับได้เพียงชั้นเดียว มีหน่วยเป็นมิลลิกรัม

ต่อกรัม หรือโมลต่อกรัม

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ภาวะสมดุลที่ยังเหลืออยู่ในสารละลาย

มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตรหรือโมลต่อลิตร

b = Langmuir constant

จากสมการที่ (1.1) เมื่อ q เข้าใกล้ q_m และ C_e เข้าสู่ ∞ (infinity) สามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{b q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad (1.2)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{b q_m} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (1.3)$$

และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง $1/q$ กับ $1/C_e$ จะได้สมการเส้นตรงที่มีความชัน $1/bq_m$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $1/q_m$

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Adsorption Isotherm)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของฟรอนด์ลิช ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับ ในระบบของเหลวที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ดังเป็นไปตามสมการที่ (1.4)

$$q = KC_e^{1/n} \quad (1.4)$$

โดย $q = x/m$ คือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ (x) ต่อหน่วยน้ำหนักของ

ตัวดูดซับ (m) มีหน่วยเป็น mg/g หรือ mol/g

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ภาวะสมดุลที่ยังเหลืออยู่ในสารละลาย

มีหน่วยเป็น mg/L หรือ mol/L

K = ค่าคงที่สัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับ

$1/n$ = ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ

จากสมการที่ (1.4) ซึ่งเป็นฟังก์ชันแบบเอกโปเนนเชียล (exponential) สามารถเขียนให้เป็นสมการเชิงเส้นที่อยู่ในรูปของ logarithmic ได้ดังนี้

$$\log q = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (1.5)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$ จะได้สมการเส้นตรงที่มีความชัน $1/n$ และ จุดตัดแกน y เท่ากับ $\log K$

1.5.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

(1) ขนาดและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ (size and surface area) ความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวจำเพาะและอัตราการดูดซับ เนื่องจากปฏิกิริยาที่พื้นผิวเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของพื้นที่ผิว อัตราการดูดซับจะเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของสารดูดซับเมื่อสารดูดซับนั้นไม่มีรูพรุน สำหรับสารดูดซับที่มีรูพรุนอัตราการเคลื่อนที่เข้าสู่พื้นที่ผิวภายในรูพรุนถูกควบคุมโดยความต้านทานภายนอกเรียกว่า การขนส่งชั้นฟิล์ม (film transport) ดังนั้นอัตราการดูดซับจะเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับเส้นผ่านศูนย์กลางของสารดูดซับ ในทางกลับกันถ้าการเคลื่อนที่ภายในอนุภาคเป็นตัวควบคุมอัตราการดูดซับ การดูดซับจะเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของสารดูดซับ (Diamadopoulos et al., 1992)

(2) ลักษณะของสารที่ถูกดูดซับ (nature of adsorbate) การดูดซับจะเกิดได้ดีเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกละลายมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อเกิดการดูดซับส่วนของโมเลกุลของตัวถูกละลายจะถูกแยกออกจากน้ำหรือตัวทำละลายและเกาะติดบนผิวของตัวดูดซับ ดังนั้นสารที่ละลายน้ำหรือแตกตัวเป็นไอออนได้ดีจะมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำสูงทำให้การดูดซับเกิดได้ไม่ดี ซึ่งโดยทั่วไปแล้วความสามารถในการละลายน้ำของสารประกอบอินทรีย์จะลดลง เมื่อขนาดสายไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น อย่างไรก็ตามเกณฑ์ข้างต้นไม่ได้เป็นจริงเสมอไปทั้งนี้เพราะมีสารที่ละลายน้ำได้น้อยหลายชนิดเกาะติดผิวสารดูดซับได้ยาก ด้วยเหตุนี้จึงไม่อาจกล่าวได้ว่ามีความสัมพันธ์อย่างแน่นนอนในเชิงปริมาณระหว่างความสามารถในการดูดซับและความสามารถในการละลายน้ำ (มันสิน ตันกุลเวศม์, 2538) นอกจากนี้ขนาดโมเลกุลของตัวถูกละลายยังแปรผกผันกับอัตราการดูดซับ เนื่องจากอัตราการเคลื่อนที่ภายในโพรงเป็นอัตราที่ควบคุมกลไกการดูดซับด้วยเช่นกัน

(3) pH ของสารละลาย ค่า pH เป็นปัจจัยหลักที่สำคัญในการกำหนดความสามารถของการดูดซับ เนื่องจาก pH หรือไฮโดรเจนไอออนมีอิทธิพลอย่างมากต่อการแตกตัวและการละลายน้ำของไอออนต่างๆ ประกอบกับค่า Zero point of charge (zpc), Point of zero charge (pzc) หรือ pH zero (pH_0) ซึ่งเป็นค่าที่ใช้แสดงผลรวมของประจุของพื้นผิวตัวดูดซับ เมื่อ pH ของสารละลายมีค่าสูงกว่า pH_0 ของตัวดูดซับ พื้นผิวของตัวดูดซับก็จะกลายเป็นประจุลบมากขึ้น และพื้นผิวของตัวดูดซับจะสามารถดูดซับประจุบวกได้ ในทางกลับกันหาก pH ของสารละลายมีค่าต่ำกว่า pH_0 ของตัวดูดซับ พื้นผิวของตัวดูดซับก็จะกลายเป็นประจุบวกมากขึ้นและสามารถดูดซับกับประจุลบได้เช่นกัน (Vanloon และ Duffy, 2000) นอกจากนี้สำหรับการดูดซับของไอออนบนพื้นผิวของ Hydrous metal oxides นอกจากจะขึ้นอยู่กับ pH แล้ว ประจุของไอออนบวกก็มีผลด้วย (David และ Marion, 1976) ดังนี้

ไอออนประจุบวกหนึ่ง (Monovalent cations) มีงานวิจัยหลายชิ้นได้ให้ความสำคัญของ pH เสมือนเป็นปัจจัยควบคุมความสามารถของการดูดซับไอออนบวกบน Hydrous metal oxides ส่วนใหญ่แล้วการดูดซับของไอออนประจุบวกหนึ่งอย่างเช่น ไอออนของโลหะอัลคาไลน์ จะขึ้นกับประจุที่ผิวของออกไซด์ที่เป็นตัวดูดซับโดยตรง โดยจะอธิบายสั้นๆได้ดังนี้ การดูดซับของไอออนบวกจะเกิดน้อยมากที่ pH เท่ากับ zpc แต่ถ้า pH มากกว่าค่า zpc ขึ้นไป ไอออนบวกจะถูกดูดซับในปริมาณที่เท่ากับประจุลบทั้งหมดที่พื้นผิว การดูดซับนอกจากจะขึ้นกับ pH แล้วยังขึ้นกับกลไกของการดูดซับด้วย แต่ในกรณีที่มีการดูดซับไม่เจาะจงว่าจะต้องเป็นไอออนประจุบวกเท่าใด การดูดซับของไอออนประจุบวกหนึ่งก็เกิดขึ้นไม่มากเท่ากับในกรณีของไอออนประจุบวกมากกว่าหนึ่ง (multivalent cations)

(2) ลักษณะของสารที่ถูกดูดซับ (nature of adsorbate) การดูดซับจะเกิดได้ดีเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกละลายมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อเกิดการดูดซับส่วนของโมเลกุลของตัวถูกละลายจะถูกแยกออกจากน้ำหรือตัวทำละลายและเกาะติดบนผิวของตัวดูดซับ ดังนั้นสารที่ละลายน้ำหรือแตกตัวเป็นไอออนได้ดี จะมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำสูงทำให้การดูดซับเกิดได้ไม่ดี ซึ่งโดยทั่วไปแล้วความสามารถในการละลายน้ำของสารประกอบอินทรีย์จะลดลง เมื่อขนาดสายไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น อย่างไรก็ตามเกณฑ์ข้างต้นไม่ได้เป็นจริงเสมอไปทั้งนี้เพราะมีสารที่ละลายน้ำได้น้อยหลายชนิดเกาะติดผิวสารดูดซับได้ยาก ด้วยเหตุนี้จึงไม่อาจกล่าวได้ว่ามีความสัมพันธ์อย่างแน่นนอนในเชิงปริมาณระหว่างความสามารถในการดูดซับและความสามารถในการละลายน้ำ (มันสิน ตันกุลเวศม์, 2538) นอกจากนี้ขนาดโมเลกุลของตัวถูกละลายยังแปรผกผันกับอัตราการดูดซับ เนื่องจากอัตราการเคลื่อนที่ภายในโพรงเป็นอัตราที่ควบคุมกลไกการดูดซับด้วยเช่นกัน

(3) pH ของสารละลาย ค่า pH เป็นปัจจัยหลักที่สำคัญในการกำหนดความสามารถของการดูดซับ เนื่องจาก pH หรือไฮโดรเจนไอออนมีอิทธิพลอย่างมากต่อการแตกตัวและการละลายน้ำของไอออนต่างๆ ประกอบกับค่า Zero point of charge (zpc), Point of zero charge (pzc) หรือ pH zero (pH_0) ซึ่งเป็นค่าที่ใช้แสดงผลรวมของประจุของพื้นผิวตัวดูดซับ เมื่อ pH ของสารละลายมีค่าสูงกว่า pH_0 ของตัวดูดซับ พื้นผิวของตัวดูดซับก็จะกลายเป็นประจุลบมากขึ้น และพื้นผิวของตัวดูดซับจะสามารถดูดซับประจุบวกได้ ในทางกลับกันหาก pH ของสารละลายมีค่าต่ำกว่า pH_0 ของตัวดูดซับ พื้นผิวของตัวดูดซับก็จะกลายเป็นประจุบวกมากขึ้นและสามารถดูดซับกับประจุลบได้เช่นกัน (Vanloon และ Duffy, 2000) นอกจากนี้สำหรับการดูดซับของไอออนบนพื้นผิวของ Hydrus metal oxides นอกจากจะขึ้นอยู่กับ pH แล้ว ประจุของไอออนบวกก็มีผลด้วย (David และ Marion, 1976) ดังนี้

ไอออนประจุบวกหนึ่ง (Monovalent cations) มีงานวิจัยหลายชิ้นได้ให้ความสำคัญของ pH เสมือนเป็นปัจจัยควบคุมความสามารถของการดูดซับไอออนบวกบน Hydrus metal oxides ส่วนใหญ่แล้วการดูดซับของไอออนประจุบวกหนึ่งอย่างเช่น ไอออนของโลหะอัลคาไลน์ จะขึ้นกับประจุที่ผิวของออกไซด์ที่เป็นตัวดูดซับโดยตรง โดยจะอธิบายสั้นๆได้ดังนี้ การดูดซับของไอออนบวกจะเกิดน้อยมากที่ pH เท่ากับ zpc แต่ถ้า pH มากกว่าค่า zpc ขึ้นไป ไอออนบวกจะถูกดูดซับในปริมาณที่เท่ากับประจุลบทั้งหมดที่พื้นผิว การดูดซับนอกจากจะขึ้นกับ pH แล้วยังขึ้นกับกลไกของการดูดซับด้วย แต่ในกรณีที่มีการดูดซับไม่เจาะจงว่าจะต้องเป็นไอออนประจุบวกเท่าใด การดูดซับของไอออนประจุบวกหนึ่งก็เกิดขึ้นไม่มากเท่ากับในกรณีของไอออนประจุบวกมากกว่าหนึ่ง (multivalent cations)

ไอออนประจุบวกสอง (Divalent cations) ส่วนใหญ่การดูดซับของไอออนประจุบวกสองบนผิวของแข็งที่เป็น Hydrus metal oxides พวกเหล็ก อลูมิเนียมและแมงกานีส ประสิทธิภาพการกำจัดไอออนจากสารละลายจะไม่แตกต่างกันมากนัก แต่จะขึ้นอยู่กับ pH เหมือนกัน การดูดซับของไอออนโลหะจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แม้จะเกิดในช่วง pH ที่แคบๆก็ตาม และอาจจะเกิดขึ้นจริงกับไอออนบวกที่ถูกไฮโดรไลซ์ การดูดซับผิวเหมือนเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนระหว่าง M^{2+} กับโปรตอนซึ่งได้มาจาก OH-group ที่ผิวตัวดูดซับ

ไอออนประจุบวกสามและประจุบวกสี่ (Tri and Quadivalent cations) ปกติแล้วการศึกษาปริมาณการดูดซับของไอออนบวกบน Hydrus metal oxides มักจะรวมถึงการดูดซับทั้งไอออนประจุ +1, +2, +3 และ +4 ซึ่งจะถูกดูดซับได้เกือบทั้งหมด นอกจากจะกล่าวถึงกระบวนการดูดซับแล้วยังมีกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนมาเกี่ยวข้องด้วย โดยจะขึ้นกับ pH เป็นส่วนใหญ่

(1) อุณหภูมิ ในส่วนของอุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราเร็วและขีดความสามารถในการดูดซับ กล่าวคืออัตราเร็วเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิและลดลงตามการลดของอุณหภูมิ แต่ขีดความสามารถในการดูดซับจะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิสูง และจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ

(2) ความเร็วในการเขย่า (mixing speed) เนื่องจากอัตราเร็วในการดูดซับขึ้นอยู่กับอัตราการชนของโมเลกุลของระบบ ซึ่งเกี่ยวข้องกับแพร่ภายนอกหรือการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มและการแพร่ภายในหรือการแพร่เข้าสู่โพรง ถ้าระบบเป็นของเหลว (เช่น น้ำ) และใช้ความเร็วในการเขย่าต่ำ ฟิล์มของน้ำที่ล้อมรอบตัวดูดซับจะมีความหนามาก และเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาตัวดูดซับ กรณีนี้การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มจึงเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางตรงกันข้ามถ้าการเขย่ามีความเร็วสูงขึ้น ความหนาของชั้นฟิล์มจะลดลงและทำให้โมเลกุลเคลื่อนเข้าหาตัวดูดซับได้เร็ว ดังนั้นการแพร่เข้าสู่โพรงจึงเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับแทนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม

1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยโลหะหนักมีหลายวิธีการด้วยกัน เช่น วิธีการตกตะกอน วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน และกระบวนการดูดซับ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้สนใจจะใช้กระบวนการดูดซับโลหะหนักมาใช้ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสีย โดยพัฒนาตัวดูดซับขึ้นมาจากขี้เถ้าจากโรงไฟฟ้าที่ใช้แล้ว ด้วยการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ เนื่องจากเหล็กออกไซด์มีคุณสมบัติพิเศษคือ มีพื้นที่ผิวและประจุบนพื้นผิวมาก ทำให้สามารถจับกับโลหะและสารอินทรีย์ต่างๆได้ดี โดยในกระบวนการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยโลหะหนัก มีการนำสารประกอบเหล็กออกไซด์ (Hydrus ferric (hydr)oxide) มาใช้ในกระบวนการ Coagulation อย่างแพร่หลาย

โดยอาศัยการดูดซับโลหะของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ยกตัวอย่างงานที่ศึกษาทางด้านนี้ เช่น งานของ Benjamin และ Leckie (1981) ที่ศึกษาการจับของโลหะ Cd, Cu, Pb, Zn ด้วยเหล็กออกไซด์ และ Schultz และ คณะ (1987) ได้รายงานถึงผลของ pH ในการจับ (sorption) และหลุด (desorption) ของ Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) และ Cr(III) บนสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก โดยโลหะจะถูกจับบนเหล็กออกไซด์ได้ที่ pH 9 และเริ่มหลุดจากตัวดูดซับที่ pH 4.5 ซึ่งปัญหาที่เกิดจากการนำเหล็กออกไซด์ไปใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำ คือ สารประกอบของเหล็กแยกออกจากน้ำได้ยาก รวมทั้งเหล็กออกไซด์เป็นสื่อให้น้ำผ่านได้ยาก จึงได้มีการพัฒนาใช้เหล็กออกไซด์เคลือบบนผิวตัวกลางของแข็งเพื่อความเหมาะสมในการใช้งาน โดยมีการเคลือบลงบนผิวตัวกลางที่เป็นของแข็งที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา เช่น ทราย, polymer, diatomite เป็นต้น

มีการศึกษาจำนวนมากได้นำเอาทรายมาใช้เป็นตัวกลางเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์เพื่อใช้ในการจับกับโลหะ โดยพบว่าตัวกลางที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จะมีความเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น (Scheidegger และ คณะ, 1993) และเพิ่มความสามารถในการจับกับโลหะ ตัวอย่างเช่น Cd, Ni, Cu, Pb และ Zn (Edward และ Benjamin, 1989; Benjamin และคณะ, 1996; Lo และ คณะ 1997) จากการศึกษาของ Lai และคณะ (Lai และ Chen, 2001; Lai และคณะ, 2002) พบว่าทรายที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ยังมีคุณสมบัติในการดูดซับกรดฮิวมิก ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่พบตามธรรมชาติและยังสามารถดูดซับตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม ได้พร้อมกันภายใต้สภาวะที่มีการแข่งขัน นอกจากนี้ได้มีการพัฒนาการใช้ตัวกลางประเภทอื่นเช่นกัน เช่น Katsoyiannis และ Zouboulis (2002) ได้ประยุกต์ใช้โพลีเมอร์ประเภทโพลีสไตรีน และ polyHIPE มาเป็นตัวกลางในการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ และพบว่าสามารถนำไปใช้ในการกำจัดอาร์ซีนิก ออกจากน้ำได้ และพบว่าตัวกลางที่เป็น polyHIPE ให้ประสิทธิภาพในการจับอาร์ซีนิกที่ดีกว่าโพลีสไตรีน

ส่วนการนำเอาซิลิกาเจลมาใช้ในการจับโลหะหนักนั้น งานวิจัยโดยส่วนใหญ่จะเป็นการดัดแปลงซิลิกาเจลให้มีหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่เฉพาะเจาะจงกับโลหะเฉพาะชนิด หรือหมู่ฟังก์ชันที่สามารถจับกับโลหะได้หลายชนิดพร้อมกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น dithizone, Eriochrome black-T หรือสารประกอบพวก Macrocyclic เป็นต้น ซึ่งมีการนำไปใช้ส่วนใหญ่เป็นตัวดูดซับสำหรับการทำการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid phase extraction) เพื่อเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) ของโลหะที่อยู่มีอยู่ในระดับต่ำในตัวอย่างในสิ่งแวดล้อม เพื่อให้สามารถวัดความเข้มข้นของโลหะหนักได้อย่างถูกต้องมากขึ้น (Camel, 2003) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยบางส่วนที่ศึกษาเกี่ยวกับตัวดูดซับโลหะที่ได้จากการการสังเคราะห์เป็นสารประกอบของเหล็กออกไซด์กับซิลิกาขึ้นมา เช่น Zeng (2003) ได้สังเคราะห์ตัวดูดซับประเภท binary oxide ของซิลิกาและเหล็กออกไซด์ขึ้นมาโดย

ผ่านกระบวนการ sol-gel เพื่อนำไปใช้ในการกำจัดอาร์ซีนีคออกจากน้ำ และพบว่าตัวดูดซับนี้สามารถกำจัดอาร์ซีนีคได้ดี ซึ่งในกระบวนการนี้ยังต้องผ่านการสังเคราะห์โดยไม่ได้ใช้ซิลิกาเจลเป็นวัสดุเริ่มต้น

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่ยังไม่มีการนำซิลิกาเจลที่ใช้แล้วมาเป็นตัวกลางในการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์เพื่อการจัดโลหะ ในงานวิจัยนี้จึงสนใจประยุกต์ใช้ซิลิกาเจลที่ใช้แล้วมาปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ เพื่อให้มีความสามารถในการจับกับโลหะได้มากขึ้น โดยจะศึกษาถึงภาวะการเตรียมตัวดูดซับ ประสิทธิภาพของการจับกับโลหะหนักของตัวดูดซับที่เตรียมขึ้น และภาวะที่เหมาะสมในการจับโลหะเพื่อนำไปใช้ในการบำบัดน้ำที่มีโลหะหนักปนเปื้อน

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมีและเครื่องมือ

ซิลิกาเจลที่ใช้แล้วที่นำมาใช้ในการทดลองครั้งนี้ มีขนาดอนุภาค 0.063 – 0.2 mm และเป็นตัวดูดซับที่ใช้แล้วจากห้องปฏิบัติการ organic synthesis โดยที่ซิลิกาเจลดังกล่าว จะถูกฝังไว้ในบรรยากาศที่อุณหภูมิห้อง เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่ตกค้างที่สามารถระเหยได้ ก่อนที่จะถูกเก็บตัวอย่างเพื่อมาเตรียมตัวดูดซับต่อไป สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ ได้แก่ Ferric nitrate nonahydrate (Carlo ERBA) และเกลือของโลหะที่ใช้ในการทดลองการดูดซับโลหะ ได้แก่ Nickel (II) nitrate hexahydrate (Merck), Copper (II) nitrate trihydrate (Merck), Cadmium nitrate (Carlo ERBA) และ Lead nitrate (M&B) โดยสารละลายมาตรฐานของโลหะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ เตรียมได้จากการเจือจางสารละลายมาตรฐานของ Nickel nitrate, Cadmium nitrate (Fisher), Iron nitrate (Merck), Lead nitrate (BDH) และ Copper nitrate (BDH) เข้มข้น 1000 mg/L โดยในการปรับ pH ของสารละลายให้ได้ตามค่าที่ต้องการได้ใช้ Nitric Acid 65% (Merck), Hydrochloric acid 37% (Merck) และ Sodium hydroxide (Merck) สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นสารเคมีสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical Reagent Grade) และนำมาใช้โดยไม่ได้มีการทำให้บริสุทธิ์อีกครั้ง สารละลายทุกชนิดเตรียมและเจือจางด้วยน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนแล้ว (น้ำ DI หรือ De-ionized water)

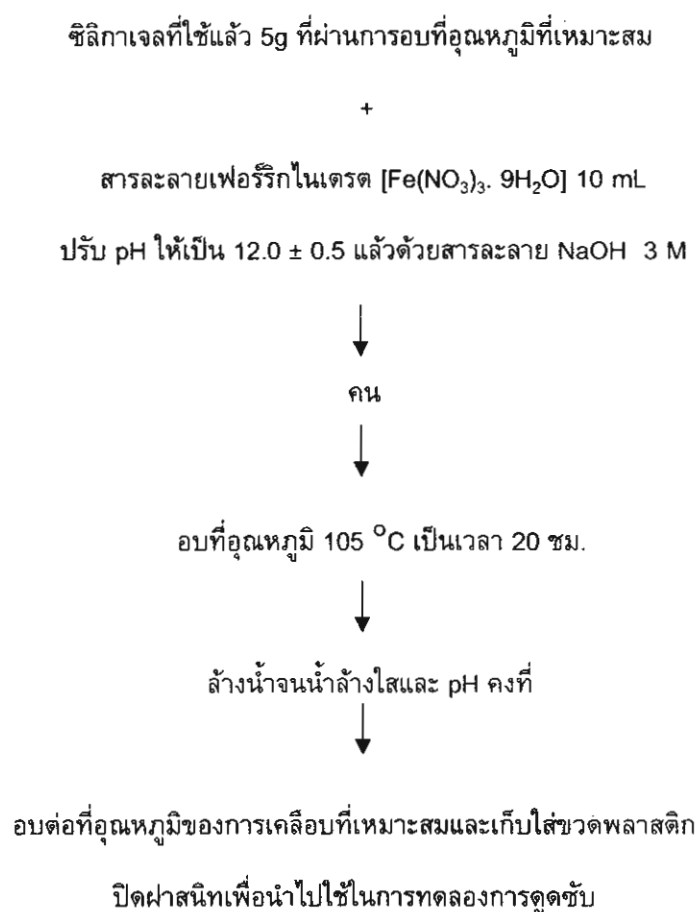
การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวดูดซับที่เตรียมได้ ทำได้โดย วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) โดยใช้เครื่อง surface area analyzer (Thermo Finnigan, Sorptomatic 1990) และการดูลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับทำได้โดยใช้ Scanning Electron Microscope (SEM) (Jeol : JSM 6400) นอกจากนี้การพิสูจน์ว่ามีเหล็กบนพื้นผิวของตัวดูดซับทำได้โดยใช้ X-ray fluorescence spectrometer (Philips, PW 2400) นอกจากนี้ยังสามารถหาปริมาณเหล็กในตัวดูดซับโดยการย่อยตัวดูดซับด้วยกรด Hydrofluoric และวิเคราะห์ปริมาณเหล็กด้วย Flame Atomic Absorption Spectrometer (FAAS) (Perkin Elmer : AAnalyst 100) โดยทำการย่อย โดยนำซิลิกา 0.04 g ใส่ในกรด HCl เข้มข้น 10 mL ก่อนที่จะเติมกรด HF เข้มข้น 10 mL นำของผสมที่ได้ไปให้ความร้อนจนแห้ง จากนั้นเติม HF อีกและอุ่นจนแห้ง และเติมกรดผสมระหว่าง HCl และ HNO₃ (อัตราส่วน 6:1 v/v) อุ่นจนแห้ง เพื่อให้ซิลิกาถูกย่อยจนหมดและละลายของแข็งที่ได้โดยใช้กรด HCl (6M) 5 mL และปรับปริมาตรเป็น 50 mL ด้วยน้ำ DI สารละลายที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วย FAAS ที่ความยาวคลื่น 248.3 nm เพื่อหาปริมาณเหล็ก

2.2 การเตรียมซิลิกาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ จะศึกษาโดยใช้วิธีการเคลือบ 2 แบบ ซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมและปัจจัยที่ใช้ศึกษา ดังนี้

การเคลือบแบบ Modified Adsorption Method

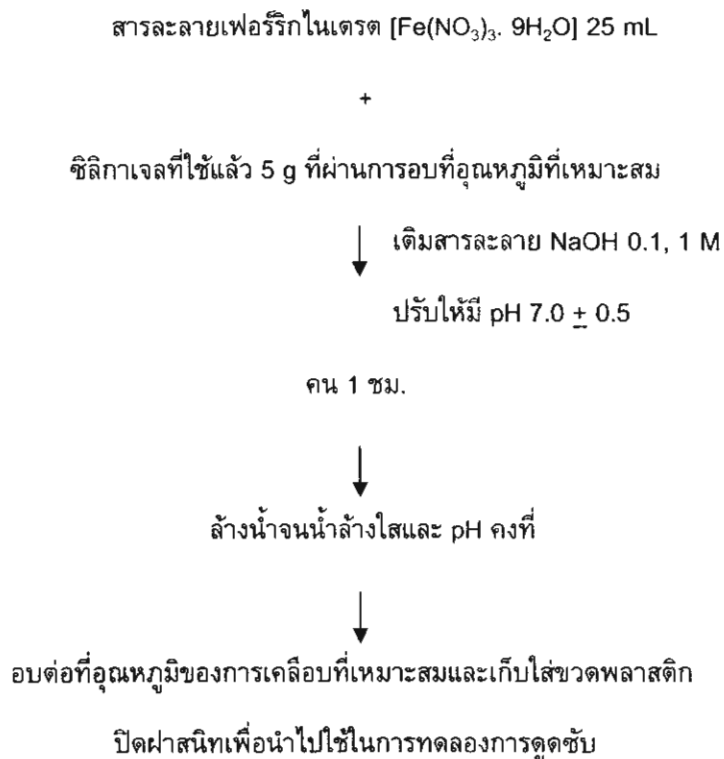
วิธีการเคลือบนี้ได้ดัดแปลงมาจากวิธีที่เสนอโดย Edwards และ Benjamin (1989) และ Szecsody และคณะ (1994) โดยการเคลือบแบบนี้เป็นการเคลือบเหล็กออกไซด์บนซิลิกาเจล โดยการทำให้อนุภาคเหล็กตกตะกอนที่ pH สูง ก่อนนำไปเคลือบบนซิลิกาเจล โดยใช้อุณหภูมิในการเคลือบต่ำ ซึ่งมีขั้นตอนในการเคลือบดังแผนผังในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนผังขั้นตอนการเตรียมซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Modified Adsorption Method

การเคลือบแบบ Modified Precipitation Method

วิธีการเคลือบนี้ได้ดัดแปลงมาจากวิธีที่เสนอโดย Meng และ Letterman (1993) และ Schluter และคณะ (1995) โดยวิธีการนี้เป็นการเคลือบเหล็กออกไซด์บนซิลิกาเจลโดยการทำให้สารละลายเหล็กตกตะกอนไปพร้อมๆ กับ เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกาเจลที่ pH เป็นกลาง ซึ่งมีขั้นตอนในการเคลือบ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนผังขั้นตอนการเตรียมซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์

แบบ Modified Precipitation Method

ตัวแปรที่ศึกษาในขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับทั้งสองวิธี ได้แก่ อุณหภูมิและระยะเวลาในการบำบัดซิลิกาใช้แล้วก่อนนำมาเคลือบ ปริมาณเหล็กที่ใช้เคลือบ และ อุณหภูมิของการเคลือบ โดยเปรียบเทียบผลของตัวแปรที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับโดยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการจับ $\text{Cu}(\text{II})$ ของตัวดูดซับที่เตรียมได้ที่ภาวะต่างๆ นอกจากนี้ได้ทดลองเตรียมตัวดูดซับจากของเสียซิลิกาเจล จากต่างห้องปฏิบัติการ เพื่อทดสอบดูว่าวิธีการเคลือบสามารถนำไปใช้ได้กับของเสียซิลิกาได้จริง

นอกจากนี้ มีการพิสูจน์ลักษณะ (Characterization) ตัวดูดซับที่เตรียมได้ที่ภาวะที่เลือกแล้ว โดยการหาพื้นที่ผิวจำเพาะ หาปริมาตรรูพรุน (pore volume) ขนาดของรูพรุน (pore size) เปรียบเทียบกับซิลิกาใช้แล้วที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ

2.3 การทดลองการดูดซับโลหะ

การทดลองการดูดซับโลหะทำได้โดยวิธี Batch โดยใช้ตัวดูดซับ 0.25 g ในการดูดซับโลหะ Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) ในสารละลาย 25 mL และในกรณีของ Pb(II) จะใช้ตัวดูดซับ 0.10 g โดยความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะคือ 50 mg/L และในการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ ที่อุณหภูมิ 25 °C ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะอยู่ที่ 20 – 80 mg/L ในการทดลองทำการดูดซับทั้งหมดไม่มีการปรับ Ionic strength ของสารละลายโลหะ ของผสมระหว่างสารละลายโลหะและตัวดูดซับจะถูกเขย่าเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเร็วรอบ 160 รอบ/นาที จากนั้นแยกของแข็งออกจากสารละลาย และวัดหาความเข้มข้นของโลหะที่เหลือในสารละลายด้วยเครื่อง FAAS โดยจะทำการวิเคราะห์ Cd, Cu, Pb และ Ni ที่ความยาวคลื่น 228.2, 324.8, 283.3 และ 232.0 nm ตามลำดับ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะจะอยู่ในช่วง 5.5 – 5.7 ยกเว้นในการทดลองผลของ pH เริ่มต้นของโลหะ และค่า pH ของสารละลายหลังจากสัมผัสกับตัวดูดซับจะอยู่ในช่วง 6.0 – 7.0 ซึ่งในช่วง pH ดังกล่าวจะไม่มีการตกตะกอนไฮดรอกไซด์ของโลหะที่ทำการศึกษา การทดลองการดูดซับโลหะทั้งหมดเป็นการทำซ้ำ 3 ครั้ง

ในการหาภาวะการดูดซับที่เหมาะสม ได้ศึกษาตัวแปรในการดูดซับได้แก่ ระยะเวลาสัมผัสของตัวดูดซับกับสารละลายโลหะ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะ ผลของไอออนร่วมในสารละลาย นอกจากนี้ยังศึกษาผลของ pH ต่อการชะหลุดของเหล็กออกไซด์ที่เป็นตัวเคลือบ และตัวดูดซับที่เตรียมได้ถูกนำไปใช้ทดสอบการกำจัดโลหะจากน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริงจากห้องปฏิบัติการ

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

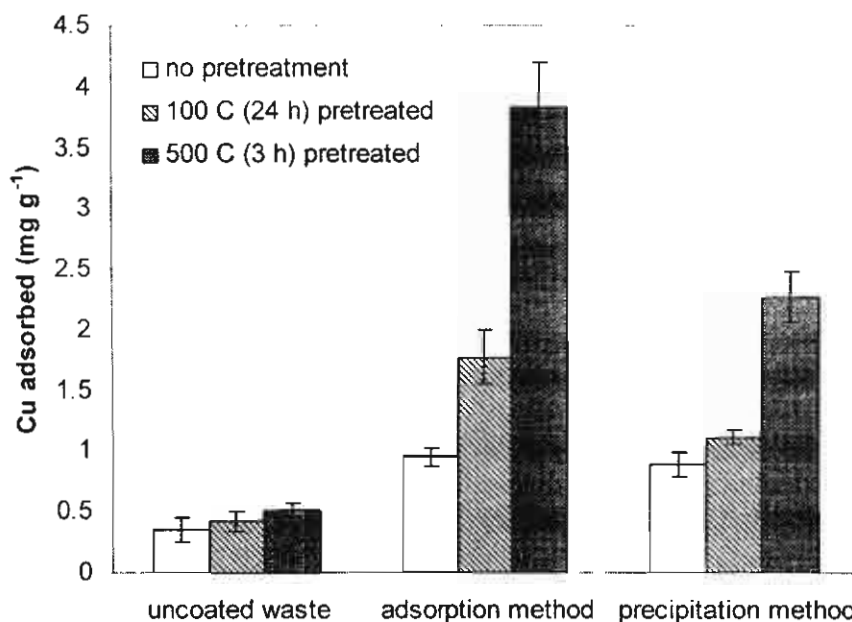
ในส่วนผลการทดลองและวิจารณ์ผล เป็นการนำเสนอผลการทดลองในส่วนของการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับจากของเสียซิลิกาเจล ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการบำบัดของเสียซิลิกา ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวดูดซับ (Waste pretreatment) ผลของอุณหภูมิของการเคลือบ (Coating temperature) และผลของปริมาณเหล็กเริ่มต้นที่ใช้ในการเคลือบซิลิกา โดยเปรียบเทียบผลของตัวแปรต่างๆในการเตรียมตัวดูดซับ ด้วยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับ Cu(II) ของตัวดูดซับที่เตรียมได้ที่ภาวะต่างๆ เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับแล้ว จึงศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่จะนำตัวดูดซับไปใช้ในการดูดซับโลหะ ได้แก่ ระยะเวลาในการสัมผัส pH เริ่มต้นของสารละลาย ผลของเกลือและ co-ions ที่พบในสารละลาย นอกจากนี้ยังศึกษา Isotherm ของการดูดซับ และสุดท้ายตัวดูดซับถูกนำไปใช้กับน้ำเสียจริงที่เกิดขึ้นในห้องปฏิบัติการ ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลโดยละเอียดนำเสนอตามหัวข้อถัดไปจากนี้

3.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการบำบัดซิลิกาที่ใช้แล้วก่อนนำมาเคลือบ

ในการทดลองครั้งนี้ ได้นำซิลิกาที่ใช้แล้วมาบำบัด (pretreatment) ที่อุณหภูมิต่างๆกันดังนี้ ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือ ที่ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำมาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ โดยใช้วิธีการเคลือบทั้งแบบ Adsorption และ Precipitation method โดยตัวดูดซับที่เตรียมได้ที่ภาวะต่างๆ ทั้งที่ผ่านการเคลือบและไม่ได้เคลือบเหล็กออกไซด์ ถูกนำไปหาประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะ Cu และผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1

จากรูปที่ 3.1 พบว่า ซิลิกาที่ผ่านการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จะมีประสิทธิภาพในการจับโลหะทองแดงได้มากกว่าซิลิกาที่ไม่ได้เคลือบ และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการบำบัดซิลิกาใช้แล้ว พบว่าเมื่อไม่มีการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ การอบซิลิกาใช้แล้วที่ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะทำให้ซิลิกาเองมีประสิทธิภาพในการจับกับ Cu ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับซิลิกาใช้แล้วที่ไม่ได้ผ่านการอบ และเมื่อมีการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์พบว่า เมื่อมีการบำบัดซิลิกาใช้แล้วก่อนนำมาเคลือบโดยการอบที่อุณหภูมิสูง จะทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่ได้สูงขึ้น และเมื่อใช้อุณหภูมิที่ใช้บำบัดสูงขึ้น ประสิทธิภาพของตัวดูดซับก็จะสูงขึ้นด้วย ซึ่งพบว่าผลที่ได้จากวิธีการเคลือบทั้งสองแบบเป็นไปในทางเดียวกัน นั่นคือ ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่

เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ที่เตรียมจากซิลิกาที่บำบัดที่ 500 °C จะมีประสิทธิภาพในการจับ Cu ได้ดีกว่าที่ 100 °C และที่ไม่ได้ผ่านการบำบัด



รูปที่ 3.1 ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการบำบัดซิลิกาใช้แล้ว

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการบำบัดซิลิกาเจลด้วยการอบที่อุณหภูมิสูง อาจจะช่วยกำจัดสิ่งเจือปนที่ระเหยได้ง่ายที่ตกค้างอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาที่ใช้แล้ว จึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเคลือบเหล็กออกไซด์ ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับสูงขึ้นด้วย ในการทดลองครั้งต่อไป จึงใช้ซิลิกาเจลที่ผ่านการบำบัดที่ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มาเป็นวัสดุเริ่มต้นในการเคลือบเหล็กออกไซด์

3.2 ผลของอุณหภูมิของการเคลือบ (Coating temperature)

เหล็กออกไซด์สามารถเกิดได้ในฟอร์มที่แตกต่างกัน (เช่น goethite, hematite) ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียม ในการทดลองครั้งนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบที่มีต่อประสิทธิภาพในการจับโลหะของตัวดูดซับที่เตรียมได้ โดยอุณหภูมิในการเคลือบที่ใช้คือ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือ 550 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการทดลองที่ได้ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ประสิทธิภาพในการจับ Cu ของตัวดูดซับที่เตรียมที่อุณหภูมิของการเคลือบต่างกัน

Coating temperature	Cu adsorbed (mg/g) ^a	
	Adsorption method	Precipitation method
105 °C	3.83 ± 0.92	2.29 ± 0.30
550 °C	0.70 ± 0.17	2.38 ± 0.37

Fe concentration : 0.35% (w/v) Fe for adsorption method, 0.14 % (w/v) Fe for precipitation method

The initial concentration of Cu was 40 mg L⁻¹. pH of metal solutions was 5.5 -6.0.

^a Mean value ± confidence interval at 95% , n = 3

เมื่อใช้วิธีการเคลือบแบบ Precipitation method การเปลี่ยนอุณหภูมิการเคลือบจาก 105°C ไปเป็น 550°C ไม่ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับ Cu เปลี่ยนไปอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่เมื่อเคลือบซิลิกาด้วยวิธี Adsorption method พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับ Cu ของตัวดูดซับที่ผ่านการเคลือบที่ 550 °C นั้นลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่เคลือบที่ 105 °C ตัวดูดซับทั้งหมดได้ถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ผลของอุณหภูมิของการเคลือบต่อคุณสมบัติของตัวดูดซับที่เตรียมได้

Wastes	Coating temperature (°C)	Specific surface area (m ² g ⁻¹) ^a	Pore specific volume (cm ³ g ⁻¹)	Median pore width (Å)
Uncoated waste	-	353.54	0.56	36-48
Coated waste using modified adsorption method	105	188.77	0.56	104
	550	182.65	0.53	108
Coated waste using modified precipitation method	105	322.11	0.54	57
	550	286.45	0.50	59

Fe concentration : 0.35% (w/v) Fe for adsorption method, 0.14 % (w/v) Fe for precipitation method

^a measured by multipoint BET

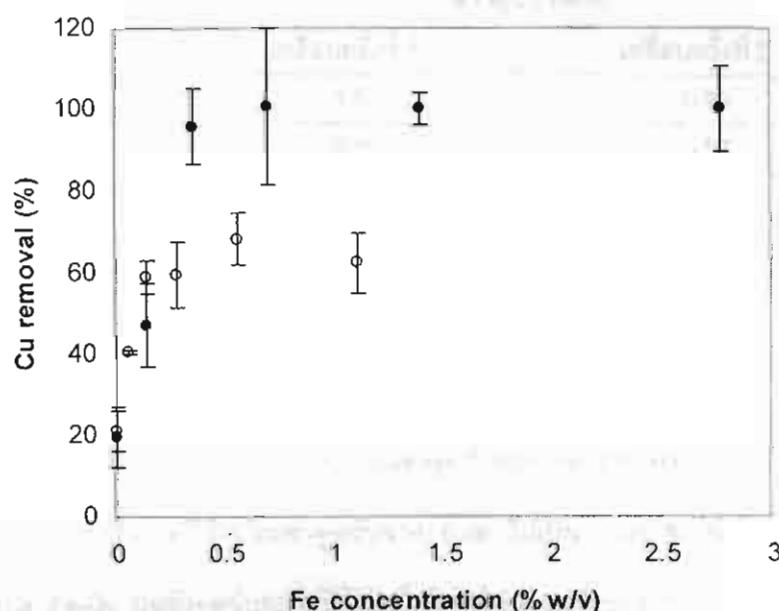
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของซิลิกาที่เคลือบและไม่ได้เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์พบว่า การเคลือบซิลิกาด้วยเหล็กออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนของตัวดูดซับเปลี่ยนไป ในขณะที่ Pore specific volume ไม่ได้เปลี่ยนไปอย่างชัดเจน โดยพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกาที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จะน้อยกว่าซิลิกาที่ไม่ได้เคลือบ ในขณะที่ประสิทธิภาพในการจับโลหะ Cu นั้นสูงกว่า ประสิทธิภาพในการจับโลหะที่เพิ่มขึ้นนั้นเชื่อว่าสืบเนื่องมาจากการมีเหล็กออกไซด์ที่พื้นผิวนั่นเอง เมื่อใช้อุณหภูมิในการเคลือบที่ต่างกัน ตัวดูดซับที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีทั้งสองจะมีการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเพียงเล็กน้อย เมื่อใช้อุณหภูมิในการเคลือบสูง (550°C) จะพบว่า ขนาดของรูพรุนของตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงด้วย

นอกจากนี้ตัวดูดซับที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectrometry (XRD) ผลการทดลองพบว่า ตรวจพบแค่ broad peak ของ silica ที่ $20-30^{\circ} 2\theta$ และไม่พบพีคของเหล็กออกไซด์ จึงไม่สามารถระบุฟอर्मของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบซิลิกาได้ เพื่อเป็นการพยายามพิสูจน์ฟอर्मของเหล็กออกไซด์บนซิลิกา จึงได้มีการทดลองสังเคราะห์เหล็กออกไซด์ด้วยวิธีการเดียวกันกับการเตรียมตัวดูดซับ แต่ไม่มีการเติมซิลิกาลงไป จากนั้นจึงนำเหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลการทดลองพบว่า เมื่อนำเหล็กออกไซด์ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิการเคลือบ 105°C ไปวิเคราะห์ จะตรวจพบ $\text{FeO}(\text{OH})$ phase ใน XRD pattern ที่ 21.2° , 33.2° , 34.6° , 36.6° และ $41.2^{\circ} 2\theta$ และพบว่าฟอर्मของเหล็กออกไซด์ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 550°C จะเป็น Hematite (Fe_2O_3) เนื่องจากมีพีคแสดงที่ 24.1° , 33.1° , 35.6° , 40.8° , 49.4° และ $54.0^{\circ} 2\theta$ นอกจากนี้ยังพบว่าผลการทดลองเป็นไปในทางเดียวกันเมื่อใช้วิธีการเตรียมเหล็กออกไซด์ทั้งแบบ Precipitation และ Adsorption method ดังนั้นเป็นไปได้ว่าการที่ขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับที่เตรียมได้เมื่อใช้อุณหภูมิของการเคลือบต่างกันั้น เนื่องมาจากการที่ฟอर्मของเหล็กออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นต่างกัน

คุณสมบัติที่มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของตัวดูดซับที่เตรียมโดยวิธี Precipitation method ที่อุณหภูมิต่างกัน สอดคล้องกับประสิทธิภาพการดูดซับที่ไม่แตกต่างกันของตัวดูดซับที่เตรียมได้จากภาวะดังกล่าว ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับที่ลดลงของตัวดูดซับที่เตรียมได้ด้วยวิธี Adsorption method ที่ใช้อุณหภูมิในการเคลือบต่างกัน อาจจะเนื่องมาจากการที่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งในการทดลองต่อจากนี้จะเลือกใช้อุณหภูมิของการเคลือบที่ 105°C สำหรับ Adsorption method และ 550°C สำหรับ Precipitation method

3.3 ผลของความเข้มข้นของเหล็กในเตรทเริ่มต้น

ในการทดลองนี้มีการเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของเหล็กในเตรทที่ใช้ในการเคลือบซิลิกาเจล โดยสารละลายเหล็กจะเตรียมขึ้นจาก 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 และ 2.0 กรัมของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (ในสารละลาย 10 mL สำหรับ adsorption method และในสารละลาย 25 mL สำหรับ precipitation method) โดยสารละลายดังกล่าวจะถูกนำไปใช้ในการเตรียมตัวดูดซับจากซิลิกาใช้แล้ว 5 g ดังนั้นความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe จึงอยู่ในช่วง 0.14 – 2.77 % (w/v) และ 0.06 – 1.11 % (w/v) สำหรับ adsorption และ precipitation methods ตามลำดับ โดยของเสียซิลิกาจะถูกบำบัดที่ 500 °C ก่อนที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ และตัวดูดซับที่เตรียมได้ถูกนำไปศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัด Cu จากสารละลายเข้มข้น 40 mg/L ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe ต่อประสิทธิภาพของการกำจัดโลหะ Cu ของตัวดูดซับที่เตรียมได้
สัญลักษณ์ปิด คือ ตัวดูดซับที่เตรียมโดย Precipitation method และสัญลักษณ์เปิด คือ ตัวดูดซับที่เตรียมโดย

Adsorption method: ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Cu คือ 40 mg/L (pH 5.5) และ pH สุดท้ายเป็น 5.5 – 6.4

ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe ที่ใช้ในช่วง 0.06 – 0.28 % (w/v) สำหรับ precipitation method และในช่วง 0.14 – 0.69 % (w/v) สำหรับ adsorption method จะทำให้ความสามารถในการกำจัดโลหะของตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นได้เพิ่มสูงขึ้น และประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะจะคงที่ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงกว่าช่วงดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมีการใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe เป็น 1.39 และ 2.77 %

ในวิธีการเตรียมแบบ Adsorption method พบว่า เมื่อนำตัวดูดซับที่เตรียมได้ไปสัมผัสกับสารละลายโลหะ ค่า pH ของสารละลายโลหะ Cu เพิ่มขึ้นและมีค่ามากกว่า pH 6 ซึ่งที่ค่า pH นี้ Cu ในช่วงความเข้มข้นที่ใช้สามารถ ตกตะกอนไฮดรอกไซด์ได้ ดังนั้นประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะ Cu ออกจากสารละลายโดยตัวดูดซับที่เตรียมได้ในช่วงนี้ จะเป็นผลของทั้งการตกตะกอนไฮดรอกไซด์และการดูดซับ Cu ที่ละลายอยู่ด้วยตัวดูดซับ

นอกจากนี้ ยังได้นำตัวดูดซับที่เตรียมได้โดยวิธี Precipitation method ไปทำการหาปริมาณเหล็ก ออกไซด์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ผลการวิเคราะห์ % Fe_2O_3 ด้วยเครื่อง X – Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) ของ ซิลิกา เจลเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Precipitation Method เมื่อใช้ปริมาณ Fe เริ่มต้นต่างกัน

ความเข้มข้นของเหล็ก (%w/v)	% Fe_2O_3 (w/w)	
	เคลือบครั้งที่ 1	เคลือบครั้งที่ 2
0	0.03	0.03
0.06	0.68	0.58
0.14	1.48	1.26
0.28	2.03	2.02
0.55	2.15	2.02
1.11	2.02	2.48

จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณ Fe_2O_3 บนตัวดูดซับจะเพิ่มขึ้นจาก 0.63 เป็น 2.02 % (w/w) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Fe เริ่มต้นที่ใช้เตรียมตัวดูดซับจาก 0.06 ไปเป็น 0.28 % (w/v) และไม่พบว่ามี การเปลี่ยนแปลงปริมาณ Fe_2O_3 บนตัวดูดซับอย่างชัดเจนเมื่อมีการใช้ความเข้มข้นของ Fe เริ่มต้นสูงขึ้น ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากพื้นผิวของซิลิกานั้นจำกัด จึงสามารถถูกเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ได้เพียงจำนวนหนึ่งเท่านั้น ซึ่งเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการกำจัด Cu ของตัวดูดซับที่เตรียมได้ ก็พบว่า ประสิทธิภาพของตัวดูดซับก็คงที่ ที่ความเข้มข้นของ Fe สูงๆเช่นกัน ดังนั้นประสิทธิภาพในการกำจัด Cu ของตัวดูดซับนั้นมีความสัมพันธ์กับ ปริมาณของเหล็กออกไซด์ที่อยู่บนตัวดูดซับนั่นเอง

ในการทดลองครั้งนี้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe ที่เลือกใช้ในการเคลือบซิลิกาเจลคือ 0.69 % และ 0.28 % (w/v) สำหรับการเคลือบแบบ Adsorption และ Precipitation method ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับงานของ Xu และ Axe (2005) ที่ได้ศึกษาการเคลือบเหล็กออกไซด์บนซิลิกาเจลบริสุทธิ์ นักวิจัยดังกล่าวได้ เสนอภาวะความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสมคือ 3 % (w/v) สำหรับการเคลือบซิลิกาที่มีขนาดอนุภาค 0.2 μm ที่

pH 7.5 ในขณะที่ในการทดลองนี้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe สามารถลดลงไปเป็น 0.69 % และ 0.28 % (w/v) สำหรับการเคลือบแบบ Adsorption และ Precipitation ตามลำดับ

3.4 การพิสูจน์คุณลักษณะของตัวดูดซับที่เตรียมจากซิลิกาใช้แล้ว

ซิลิกาเจลใช้แล้วที่นำมาศึกษาในครั้งนี้เป็นซิลิกาเจลที่มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 0.063 – 0.2 มิลลิเมตร มีองค์ประกอบหลักคือ SiO_2 โดยซิลิกาเจลใช้แล้วที่นำมาศึกษาเป็นซิลิกาเจลที่มีสีและกลิ่นของสารเจือปน แต่เมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชม.แล้ว สีของซิลิกาเจลจะขาวขึ้นและกลิ่นจางหายไป และเมื่อนำไปผ่านขั้นตอนการเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์พบว่าสีของซิลิกาเจลหลังจากเคลือบจะกลายเป็นสีแดงอิฐ ได้ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและคุณสมบัติของซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ที่ได้จากการใช้ปริมาณเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ 0.5 g ในการเคลือบทั้งแบบ Adsorption และแบบ Precipitation method ซึ่งเป็นปริมาณเหล็กที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับทั้งสองวิธี

การวิเคราะห์หาคุณสมบัติของซิลิกาเจลที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์มีดังต่อไปนี้ พื้นที่ผิวสัมพัทธ์ ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และปริมาณเหล็ก โดยเปรียบเทียบกับซิลิกาเจลใช้แล้วที่ผ่านการบำบัดที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชม. และยังไม่เคลือบ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และปริมาณเหล็ก ของซิลิกาเจลที่ไม่ได้เคลือบและที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

ประเภทของซิลิกา เจล	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ขนาดรูพรุน ($^\circ\text{A}$)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ปริมาณเหล็ก (mg Fe/g) ^a
ซิลิกาเจลที่ผ่านการอบ แต่ไม่ได้เคลือบ	353.54	36 – 48	0.56	0.20
ซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ แบบ Adsorption method	112.88	146 – 192	0.47	16.50
ซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ แบบ Precipitation method	272.20	36 – 48	0.50	14.17

^a วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRF

ผลการทดลองจากตารางที่ 3.4 พบว่า พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของซิลิกาเจลหลังจากเคลือบเหล็กออกไซด์ลดลงจากเดิมก่อนเคลือบทั้งสองแบบ อาจเนื่องมาจากการมีเหล็กออกไซด์ที่เพิ่มเข้ามา โดยพื้นที่ผิวของเหล็กออกไซด์อาจมีน้อยกว่าพื้นที่ผิวเดิมของซิลิกาเจลที่มีอยู่ ประกอบกับเหล็กออกไซด์อาจจะเข้าไปแทรกในรูพรุนของซิลิกาเจล ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของซิลิกาเจลหลังจากเคลือบเหล็กออกไซด์ลดลงจากเดิม เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของซิลิกาเจลที่ผ่านการเคลือบแบบ Adsorption method และแบบ Precipitation method พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของซิลิกาเจลในการเคลือบในแบบ Adsorption น้อยกว่าแบบ Precipitation ในขณะที่ขนาดรูพรุนในการเคลือบแบบ Precipitation ยังอยู่ในช่วงเดิม คือ $36 - 48 \text{ }^{\circ}\text{A}$ และขนาดรูพรุนในการเคลือบแบบ Adsorption ที่ใหญ่ขึ้นคือ $146 - 192 \text{ }^{\circ}\text{A}$ การที่ขนาดรูพรุนของตัวดูดซับที่ได้จากการเคลือบแบบ Precipitation มีขนาดเล็กกว่าแบบ Adsorption ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวดูดซับแบบ Precipitation สูงกว่าตัวดูดซับที่ผ่านการเคลือบแบบ Adsorption นอกจากนี้ขนาดรูพรุนที่ต่างกันอาจเนื่องมาจากรูปแบบในการก่อตัวเป็นเหล็กออกไซด์และลักษณะในการเคลือบบนพื้นผิวของซิลิกาเจลมีความแตกต่างกัน เพราะภาวะในการก่อตัวที่ต่างกัน โดยซิลิกาเจลในเคลือบแบบ Adsorption เป็นการทำให้สารละลายเหล็กตกตะกอนที่ pH สูง คือ 12.0 ± 0.3 และใช้อุณหภูมิในการเคลือบต่ำที่ 105°C (อุณหภูมิต่ำกว่า 150°C) ซึ่งจะชักนำให้เกิดเหล็กออกไซด์ในรูปของเกอร์ไทต์ (FeOOH) ในขณะที่ซิลิกาเจลเคลือบแบบ Precipitation เป็นการทำให้สารละลายเหล็กตกตะกอนที่ pH เป็นกลาง คือ 7.0 ± 0.5 และใช้อุณหภูมิในการเคลือบสูง คือที่ 550°C (อุณหภูมิสูงกว่า 300°C) จะชักนำให้เกิดเหล็กออกไซด์ในรูปของฮีมาไทต์ (Fe_2O_3) (Lo และคณะ, 1997; Schuth และคณะ, 2000) จากคุณสมบัติทั้งหมดดังกล่าวรวมทั้งปริมาณเหล็กที่พบในซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Adsorption และแบบ Precipitation มีปริมาณต่างกัน จึงส่งผลให้ความสามารถในการกำจัดโลหะของตัวดูดซับที่ผ่านการเคลือบทั้งสองแบบต่างกัน

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Xu และ Axe (2005) ซึ่งได้ศึกษาการเคลือบซิลิกาเจลด้วยเหล็กออกไซด์ ในปี 2004 ได้ผลดังตารางที่ 3.5 และ 3.6

ตารางที่ 3.5 ปริมาณเหล็กและพื้นที่ผิวของซิลิกาเจลก่อนและหลังเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Adsorption

คุณสมบัติ	งานวิจัยนี้		งานวิจัยของ Xu และ Axe	
	ซิลิกาเจล ที่ใช้แล้ว	ซิลิกาเจลที่ใช้แล้ว เคลือบเหล็กออกไซด์	ซิลิกาเจลใหม่	ซิลิกาเจลใหม่เคลือบ เหล็กออกไซด์
ปริมาณเหล็ก (mg Fe/g)	0.20	16.50	0.31	17.64
พื้นที่ผิว (m ² /g)	353.54	112.88	0.0757	1.2092

ตารางที่ 3.6 ปริมาณเหล็กและพื้นที่ผิวของซิลิกาเจลก่อนและหลังเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Precipitation

คุณสมบัติ	งานวิจัยนี้		งานวิจัยของ Xu และ Axe	
	ซิลิกาเจล ที่ใช้แล้ว	ซิลิกาเจลที่ใช้แล้ว เคลือบเหล็กออกไซด์	ซิลิกาเจลใหม่	ซิลิกาเจลใหม่เคลือบ เหล็กออกไซด์
ปริมาณเหล็ก (mg Fe/g)	0.20	14.17	0.31	3.43
พื้นที่ผิว (m ² /g)	353.54	272.20	0.0757	0.5021

ในงานวิจัยของ Xu และ Axe ในปี 2005 ใช้ซิลิกาเจลที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย 900 μm ซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่าซิลิกาเจลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ใน ช่วง 0.063 – 0.2 mm ทำให้พื้นที่ผิวของตัวดูดซับในงานวิจัยนี้มีมากกว่าในงานวิจัยของ Xu และ Axe โดยจากการเปรียบเทียบปริมาณเหล็กและพื้นที่ผิวดังตารางที่ 3.5 และ 3.6 พบว่าการเคลือบ ทั้งสองวิธีของ Xu และ Axe ตัวดูดซับที่ได้มีปริมาณเหล็กและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่งานวิจัยนี้ตัวดูดซับมีปริมาณเหล็กเพิ่มขึ้นแต่มีพื้นที่ผิวน้อยลง เนื่องจากซิลิกาเจลที่นำมาใช้มีขนาดเล็กมากอยู่แล้วและมีพื้นที่ผิวที่สูงมาก การเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จึงไม่น่าจะทำให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น โดยเหล็กออกไซด์ยังอาจเข้าไปแทรกหรือปิดรูพรุนของซิลิกาเจลที่มีอยู่ ส่งผลให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวที่น้อยลงได้ และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณเหล็กในการเคลือบแบบ ตกตะกอนจากทั้งสองงานวิจัยพบว่า ตัวดูดซับที่ได้มีปริมาณเหล็กที่ใกล้เคียงกัน คือ 16.50 mgFe/g สำหรับในงานวิจัยนี้ และ 17.64 mg Fe/g สำหรับงานวิจัยของ Xu และ Axe ซึ่งการเคลือบในแบบดูดซับงานวิจัยนี้มีปริมาณเหล็กที่พบถึง 14.17 mgFe/g ซึ่งมากกว่าในงานวิจัยของ Xu และ Axe ที่มีปริมาณเหล็กที่พบเพียง 3.43 mgFe/g

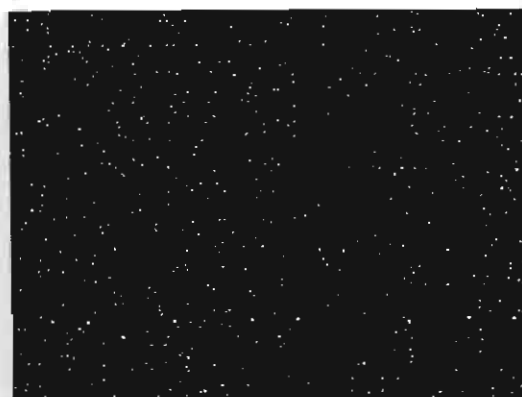
นอกจากนี้ได้ศึกษาลักษณะของพื้นผิวของซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) และวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่มีด้วยเทคนิค SEM/EDX (Scanning Electron Microscope / Energy Dispersive X – ray Spectrometer) พร้อมการทำ mapping เพื่อดูการกระจายตัวของเหล็กที่เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกาเจล เทียบกับซิลิกาเจลที่ผ่านการอบแต่ไม่ได้เคลือบ ดังแสดงผลในรูปที่ 3.3 – 3.6



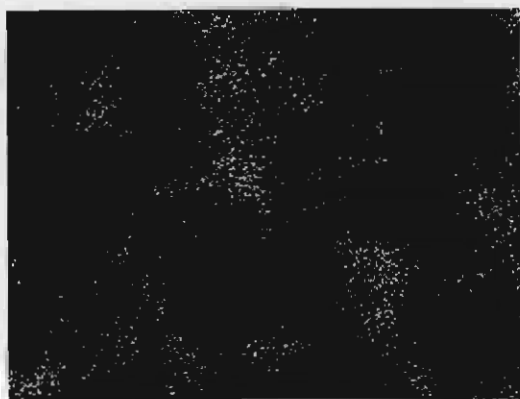
รูปที่ 3.3 พื้นผิวของซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Adsorption (กำลังขยาย 1,500 เท่า)



รูปที่ 3.4 พื้นผิวของซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์แบบ Precipitation (กำลังขยาย 12,000 เท่า)



(A)

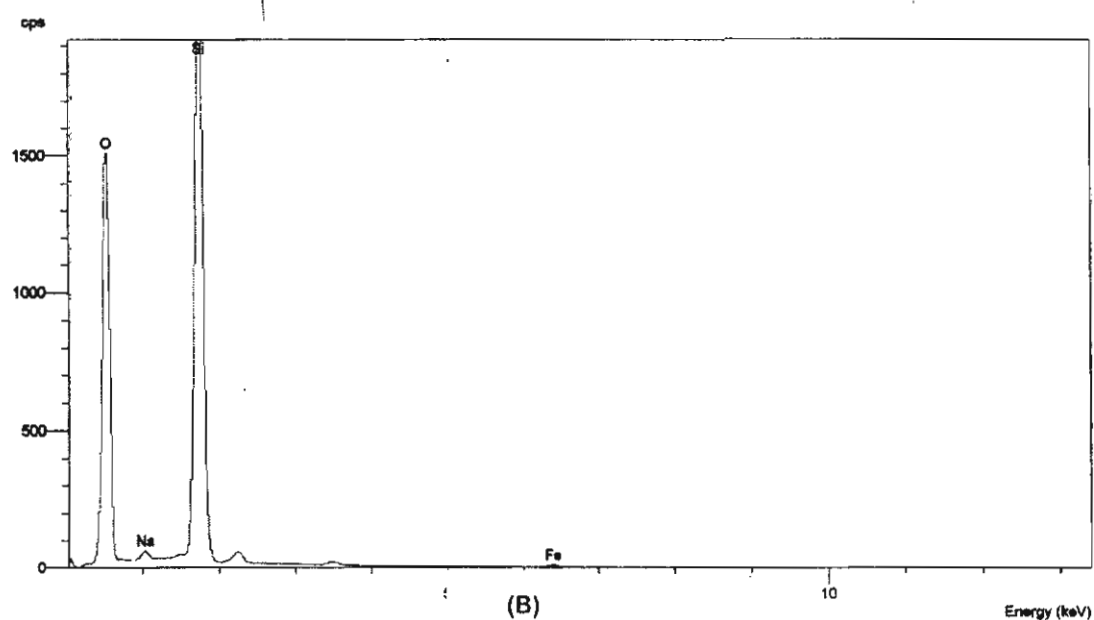
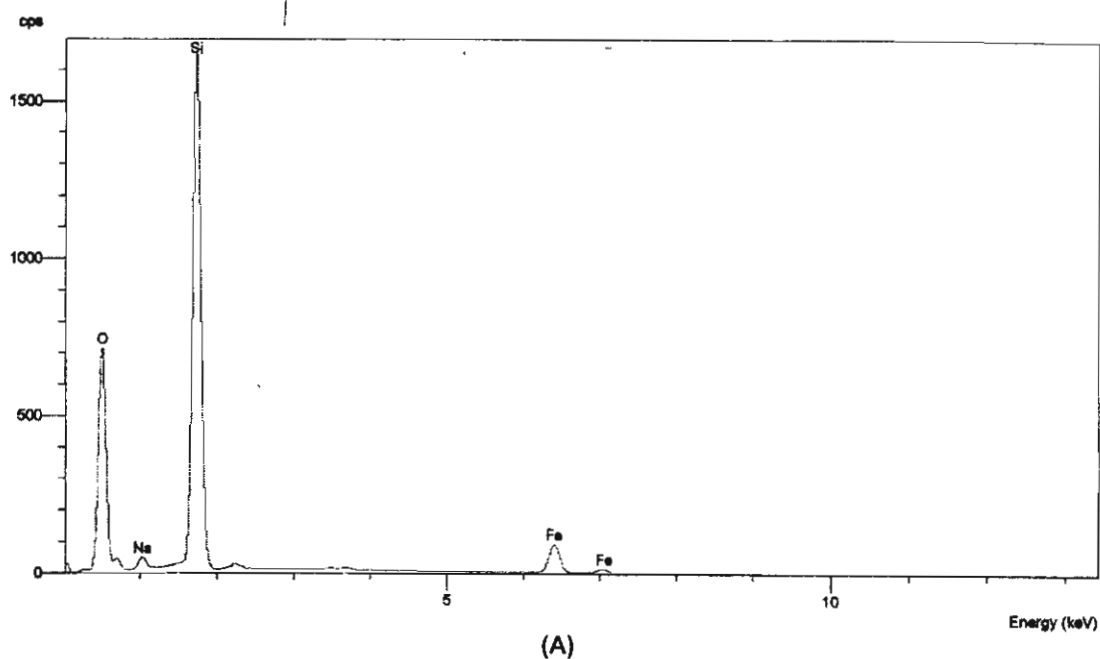


(B)



(C)

รูปที่ 3.5 ผลของ mapping แสดงการกระจายตัวของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของซิลิกาเจลที่ไม่ได้เคลือบ (A) และที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์แบบ Adsorption (B) และแบบ Precipitation (C) ที่กำลังขยาย 1,000x



รูปที่ 3.6 ผลของ SEM/EDX แสดงองค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวของซิลิกาเจลเคลือบ
เหล็กออกไซด์แบบ Adsorption (A) และแบบ Precipitation (B)

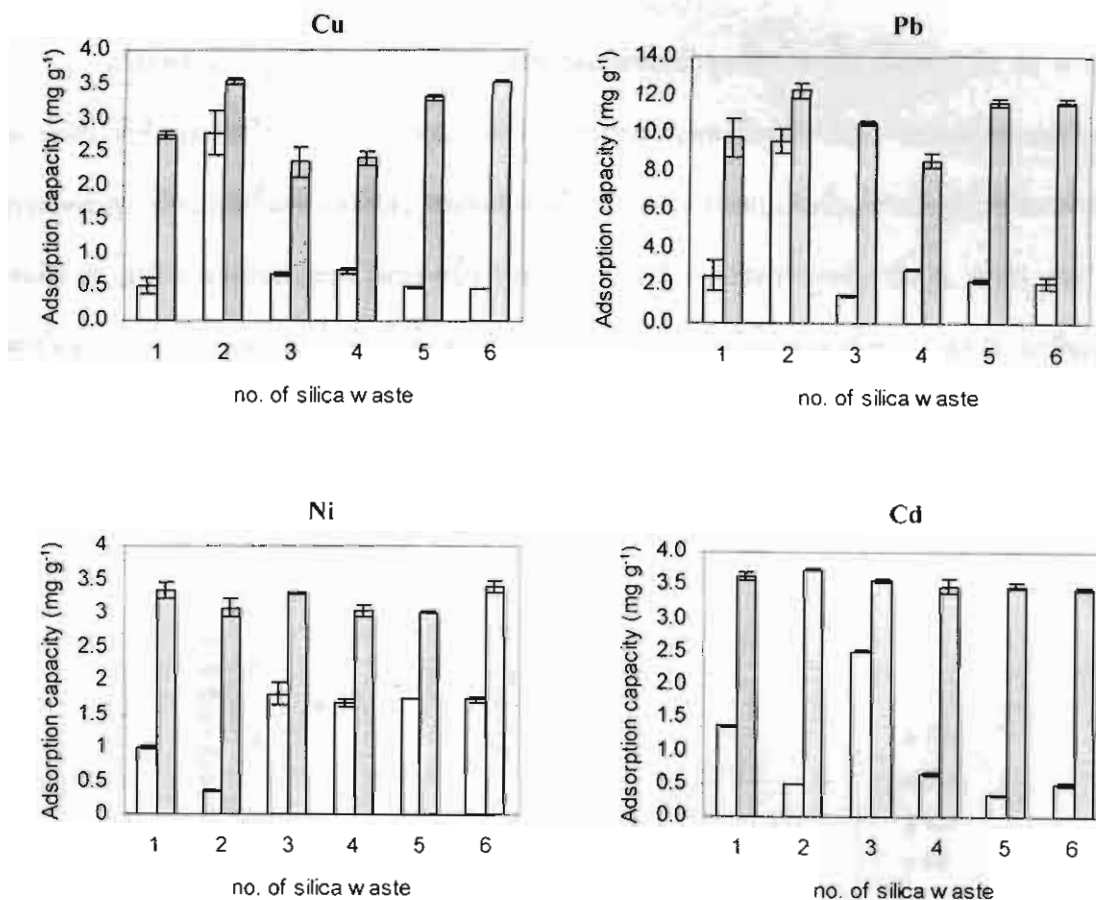
จากภาพถ่ายด้วยเครื่อง SEM ประกอบกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค SEM/EDX พร้อมทั้งการทำ mapping เพื่อดูการกระจายตัวของเหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของซิลิกา เจล ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ถึง 3.6 สามารถพิสูจน์ได้ว่าพื้นผิวของซิลิกาเจลที่ใช้แล้วมีเหล็กออกไซด์เคลือบอยู่จริง โดยการเคลือบในแบบ

Adsorption method ดังรูปที่ 3.3 ที่กำลังขยายของภาพ 1,500 เท่า และผลของ mapping ดังรูปที่ 3.5 (B) พบว่าพื้นผิวของตัวดูดซับมีการกระจายของเหล็กออกไซด์ไม่สม่ำเสมอและมีรอยแตกของเหล็กออกไซด์ปรากฏอยู่ เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมที่ต้องทำให้เหล็กตกตะกอนเป็นหลัก ไฮดรอกไซด์อยู่ก่อนแล้วก่อนนำไปสัมผัสกับซิลิกาเจล ดังนั้นลักษณะการเคลือบและการเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ที่ได้จึงไม่ทั่วถึง โดยเหล็กออกไซด์จะรวมตัวอยู่เป็นกลุ่มๆ บนผิวของซิลิกาเจล ส่วนการเคลือบในแบบ Precipitation ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งใช้กำลังขยายของภาพที่ 12,000 เท่า เพื่อให้สามารถมองเห็นลักษณะของการเคลือบของเหล็กออกไซด์ได้อย่างชัดเจน รวมทั้งผลของ mapping ดังรูปที่ 3.5 (C) แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของตัวดูดซับมีการกระจายตัวของเหล็กออกไซด์ที่สม่ำเสมอ โดยมีลักษณะในการยึดเกาะที่แน่นกว่าการเคลือบในแบบ Adsorption method เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียม เหล็กจะจับกับผิวของซิลิกาเจลก่อนได้อย่างทั่วถึงเพราะเหล็กยังอยู่ในรูปของสารละลาย (Fe^{3+}) ก่อนที่จะตกตะกอนและเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ในภายหลัง ดังนั้นเหล็กออกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอขึ้นดังกล่าว

โดยในการศึกษาต่อไปจะนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้จากภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบแบบ Precipitation มาศึกษาเป็นหลัก เนื่องจากความเหมาะสมในการเตรียมที่ต้องคำนึงถึงตัวกลางที่นำมาใช้ อันได้แก่ซิลิกาเจลที่ใช้แล้ว ซึ่งวิธีการเคลือบ Adsorption method เป็นการทำให้สารละลายเหล็กตกตะกอนที่ pH สูง ก่อนนำมาสัมผัสกับซิลิกาเจลอาจส่งผลทำให้ซิลิกาเจลละลายได้ (Xu และ Axe, 2005) รวมทั้งเมื่อทำการเคลือบซ้ำประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักที่ได้จะไม่เท่าเดิม ประกอบกับการศึกษาของ Scheidegger และคณะ ในปี 1993 รวมทั้ง Lo และคณะ ในปี 1997 พบว่าตัวกลางที่เป็นทรายเมื่อเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์ที่ pH 12 ด้วยวิธีการเคลือบในลักษณะเดียวกับการเคลือบแบบ Adsorption method ในงานวิจัยนี้ จะได้ตัวดูดซับที่มีความสามารถในการต้านทานกรดได้น้อยมาก จึงไม่เหมาะในการนำไปใช้กำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย นอกจากนี้การศึกษาของ Zeng ในปี 2003 ยังพบว่าการเตรียมตัวดูดซับโดยวิธีการเคลือบในแบบ Adsorption method ที่ใช้อุณหภูมิในการเคลือบสูงกว่า $250^{\circ}C$ เหล็กออกไซด์จะเกิดการยึดเกาะกับพื้นผิวของตัวดูดซับได้แข็งแรงกว่า (adsorbent strength) ตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นโดยใช้อุณหภูมิในการเคลือบที่ต่ำกว่า $250^{\circ}C$ ดังนั้นจากข้อมูลทั้งหมดดังกล่าวข้างต้น จึงทำให้เลือกใช้ซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์จากแบบ Precipitation มาใช้ในการศึกษาในตอนต่อไปทั้งหมด

3.5 การนำของเสียซิลิกาจากต่างแหล่งกันมาใช้เป็นตัวกลางเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

เพื่อเป็นการทดสอบว่าวิธีการดูดซับที่นำเสนอสามารถที่จะใช้ในการเคลือบของเสียซิลิกาอื่นๆได้ จึงได้ทดลองเก็บตัวอย่างซิลิกาเจลที่ใช้แล้วจากต่างห้องปฏิบัติการมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ โดยซิลิกาใช้แล้วนั้นต้องมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.063 – 0.2 mm และถูกอบแห้งที่ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนนำมาใช้ในการเคลือบ วิธีการเคลือบที่เลือกใช้คือ Precipitation method และใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe เป็น 0.28 % (w/v) และใช้อุณหภูมิในการเคลือบ 550°C ตัวดูดซับที่เตรียมได้ ถูกนำไปหาประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะ Cu (II), Cd(II), Ni(II) และ Pb(II) ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.7



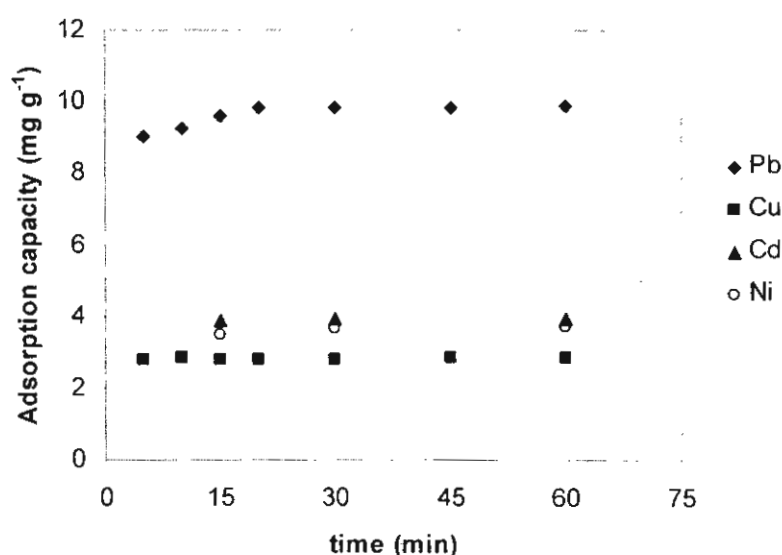
รูปที่ 3.7 ประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะของตัวดูดซับที่เตรียมจากของเสียซิลิกาเจลต่างแหล่ง

แหล่งสีขาวคือ ซิลิกาเจลที่ไม่ได้เคลือบ และสีเทา คือ ซิลิกาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเคลือบซิลิกาใช้แล้วด้วยเหล็กออกไซด์ ตามวิธีที่เสนอในงานวิจัยนี้จะทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่ได้ในการจับกับโลหะทั้ง 4 ชนิดสูงขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพมากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของของเสียซิลิกาและชนิดของโลหะ โดยพบว่าประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะของตัวดูดซับที่เตรียมจากของเสียซิลิกาจาก 6 แหล่งสำหรับการดูดซับ Cu(II), Pb(II), Cd(II) และ Ni(II) อยู่ในช่วง 2.37 – 3.54, 8.57 – 12.24, 3.45 – 3.73 และ 3.01 – 3.39 mg/g ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าของเสียซิลิกาจากแหล่งต่างๆมีความสามารถในการเป็นตัวรองรับสำหรับเหล็กออกไซด์ เพื่อที่จะเตรียมตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะออกจากน้ำ โดยตัวแปรสำหรับการดูดซับโลหะนั้นจะมีความสำคัญต่อไป

3.6 ผลของระยะเวลาสัมผัสในการดูดซับโลหะ

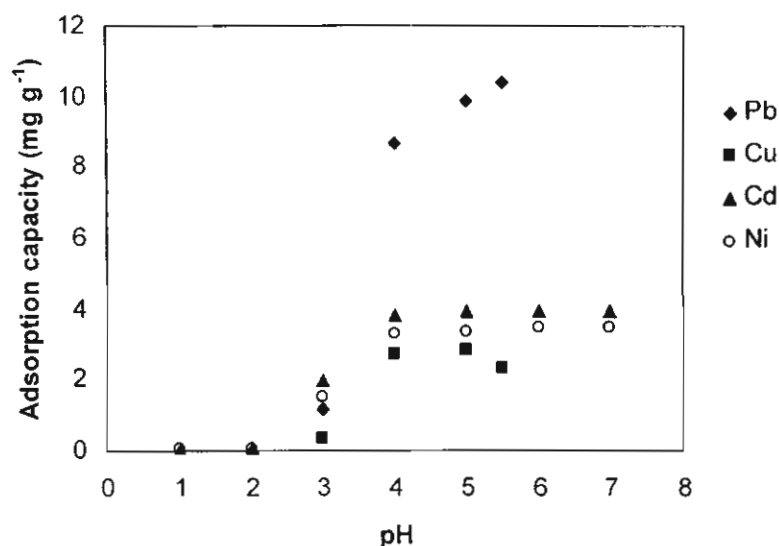
การทดลองการดูดซับได้ทดลองขึ้นที่ระยะเวลาสัมผัสของตัวดูดซับต่างกัน ตั้งแต่ 5 ถึง 60 นาที เพื่อหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำการดูดซับโลหะ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.8 จากผลการทดลองพบว่า การดูดซับของโลหะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ประสิทธิภาพในการดูดซับ Pb(II) เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเมื่อเพิ่มเวลาสัมผัสจนถึง 30 นาที และคงที่เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น ในขณะที่ประสิทธิภาพของการดูดซับ Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) คงที่ตลอดระยะเวลา 15 – 60 นาที ดังนั้นสำหรับการทดลองการดูดซับโลหะเหล่านี้ ระยะเวลา 30 นาทีจะถูกใช้เป็นระยะเวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับ (Equilibrium time)



รูปที่ 3.8 ผลของระยะเวลาสัมผัสต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะ

3.7 ผลของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะต่อการดูดซับและการชะหลุดของเหล็ก

เพื่อศึกษาผลของ pH ของสารละลายโลหะต่อการดูดซับ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะถูกปรับให้อยู่ในช่วง 1 – 7 และผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.9 นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการชะหลุดของเหล็กจากตัวเคลือบ โดยการตรวจวัดหาปริมาณเหล็กที่ถูกชะหลุดลงสู่สารละลายโลหะที่ pH ต่างๆ หลังจากที่น่าไปทำการทดลองการดูดซับโลหะแล้ว



รูปที่ 3.9 ผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายโลหะต่อประสิทธิภาพการดูดซับโลหะ

จากผลการทดลองพบว่า ที่ pH ที่เป็นกรดมากๆ คือ pH 1-2 จะไม่ตรวจพบการดูดซับ Pb(II), Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) ของตัวดูดซับ ในขณะที่เมื่อเพิ่ม pH ขึ้นไปเป็น 3 และ 4 ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะดังกล่าวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และพบว่าที่ pH 4-7 ประสิทธิภาพการดูดซับ Cu(II), Cd(II) และ Ni(II) นั้นจะไม่มี การเปลี่ยนแปลง ในขณะที่การดูดซับ Pb(II) เพิ่มขึ้นอีกอย่างช้าๆในช่วง pH ดังกล่าว การเพิ่มขึ้นของ ประสิทธิภาพการดูดซับเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของ pH นั้น เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่เหมาะสมกับการจับกับโลหะได้มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับปริมาณและฟอร์มของไอออนของโลหะที่ถูกไฮโดรไลซิสด้วยเช่นกัน (Sen และคณะ, 2002) การเพิ่มขึ้นของ pH ของสารละลาย จะทำให้ประจุบนพื้นผิว มีความเป็นประจุลบมากขึ้นและดึงดูดไอออนบวกของโลหะได้ดีขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงขึ้น

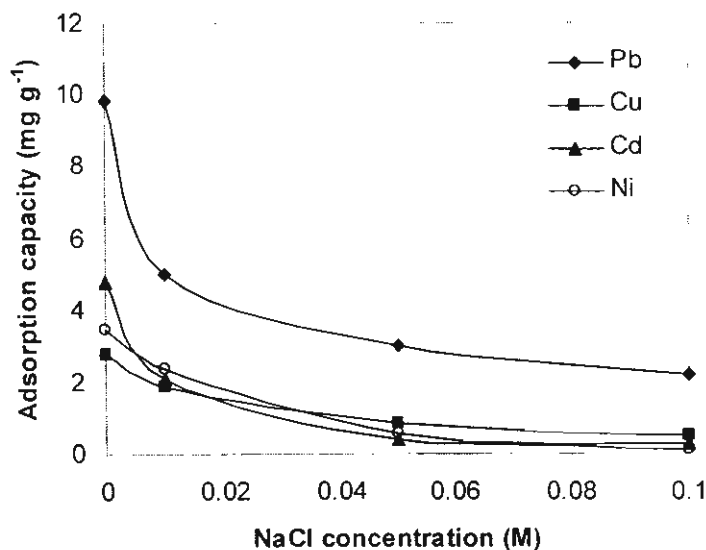
ค่า pH ของสารละลายนอกจากจะมีผลต่อความสามารถในการกำจัดโลหะหนักแล้ว ยังมีผลต่อการชะละลายของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกาเจลอีกด้วย พบว่า ในสารละลายโลหะที่ pH 3 เหล็กที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาเจลจะถูกชะออกมาในสารละลาย โดยสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของเหล็กใน

สารละลาย Pb ได้เท่ากับ 0.20 mg/L และในสารละลาย Cu ตรวจพบในปริมาณที่น้อยกว่า 0.18 mg/L ผลการทดลองเป็นไปในทางเดียวกันเมื่อทำการวิเคราะห์สารละลาย Cd และ Ni ที่ pH 1-8 โดยพบการชะละลายของเหล็กที่ pH ต่ำกว่า 3 เท่านั้น ส่วนที่ pH 2 เริ่มพบการชะหลุดของเหล็กโดยพบเหล็กเข้มข้น 12.29 mg/L ในน้ำเสียสังเคราะห์ Ni และ 11.79 mg/L ในน้ำเสียสังเคราะห์ Cd และมีการชะละลายออกมาเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เป็นกรดมากขึ้น ส่วนสารละลายที่ pH สูงกว่า 3 ไม่พบว่ามีเหล็กอยู่ในสารละลายโลหะที่ผ่านการบำบัดหรือมีอยู่ในระดับความเข้มข้นที่น้อยกว่า 0.18 mg/L ซึ่งเป็น Limit of Detection ของการวิเคราะห์เหล็กด้วยเทคนิค FAAS

การชะละลายของเหล็กออกไซด์จากพื้นผิวตัวดูดซับ ยังส่งผลให้มีการดูดซับโลหะหนักในระดับต่ำลงมากด้วยที่ pH 1 และ 2 และนอกจากนี้ที่ pH ที่เป็นกรดมากๆ พื้นผิวของเหล็กออกไซด์และซิลิกาอาจจะถูก Protonated ($pH_{pzc} \text{ silica} = 2.85$, Xu และ Axe, 2005) ทำให้ไอออนของโลหะไม่สามารถที่จะเกิด Interaction กับพื้นผิวผ่านทางแรงดึงดูดระหว่างประจุได้ ดังนั้นช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับโลหะที่ศึกษาคือ pH 4-7

3.8. ผลของความเข้มข้นของเกลือต่อการดูดซับโลหะ

เกลือจะถูกพบได้ทั่วไปในน้ำโดยจะมีความเข้มข้นอยู่ในช่วงที่กว้าง ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของน้ำนั้นและคุณภาพของน้ำดังกล่าว การที่มีเกลือหรือ co-ions อยู่ในสารละลายสามารถที่จะส่งผลกระทบต่อไอออนของโลหะบนพื้นผิวที่มีประจุได้ ในการทดลองครั้งนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของเกลือต่อประสิทธิภาพการดูดซับ โดยเลือกใช้เกลือ NaCl และเติมเกลื่อดังกล่าวลงในสารละลายโลหะในความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.10 M ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.10



รูปที่ 3.10 ผลของความเข้มข้นของเกลือต่อประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะด้วยซิลิกาเคลือบเหล็กออกไซด์

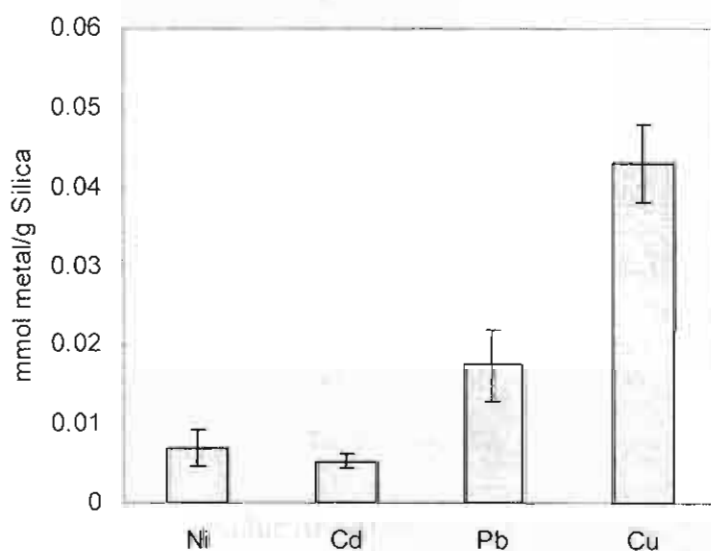
ผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของเกลือ NaCl ที่เติมลงไปจะมีผลทำให้ซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถกำจัดโลหะหนักได้ลดลงอย่างมาก แม้กระทั่งความเข้มข้นของ NaCl 0.01 M และประสิทธิภาพการดูดซับโลหะจะลดลงเรื่อยๆเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นของ NaCl สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากไอออนบวกของเกลือที่เติมลงไปจะไปแข่งขันกับไอออนบวกของโลหะในการเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้ตัวดูดซับมีตำแหน่งหรือพื้นที่ว่างที่จะใช้จับกับไอออนของโลหะได้น้อยลง นอกจากนี้เหล็กออกไซด์ไม่ได้มีความจำเพาะในการเลือกจับกับโลหะ ดังนั้นในสารละลายโลหะที่มีเกลือ NaCl ละลายอยู่ในปริมาณมาก จึงทำให้ตัวดูดซับสามารถจับกับโลหะหนักได้น้อยลง

ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lo และคณะ ในปี 1997 ที่ใช้ทรายเคลือบเหล็กออกไซด์ในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสีย และพบว่าการดูดซับโลหะหนักจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อในสารละลายมี ionic strength ในระดับต่ำ โดยจากการทดลองเติม NaNO_3 ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 M และพบว่าตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะได้สูงกว่าที่ความเข้มข้นของ NaNO_3 เท่ากับ 0.10 M จากผลการทดลองที่ได้เป็นตัวอย่างชี้ว่าตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นจากซิลิกาเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์เหมาะที่จะนำไปใช้ในการกำจัดโลหะในน้ำที่มีเกลืออยู่ในระดับต่ำ เช่น น้ำในแหล่งน้ำธรรมชาติ

3.9 การศึกษาพฤติกรรมการกำจัดโลหะหนักโดยซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์จากน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีโลหะหนักหลายชนิด

การศึกษามลของโลหะหนักหลายชนิดที่มีในน้ำเสีย เนื่องมาจากการนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ไปใช้กำจัดโลหะนั้นต้องคำนึงถึงภาวะของน้ำเสียจริงที่มีอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปในน้ำเสียจริงอาจจะมีโลหะปะปนอยู่มากกว่า 1 ชนิด โดยในการศึกษาได้ทำการใช้น้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 50 mL ที่มีโลหะผสมได้แก่ แคดเมียม ตะกั่ว ทองแดง และนิกเกิลเข้มข้นอย่างละ 50 mg/L และใช้ตัวดูดซับ 0.50 g จากการทดลองพบว่าซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์สามารถจับโลหะทั้ง 4 ชนิดได้ โดยพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดแคดเมียม นิกเกิล ตะกั่ว และทองแดงเป็น 0.005, 0.007, 0.018, 0.043 mmol/g silica ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.11

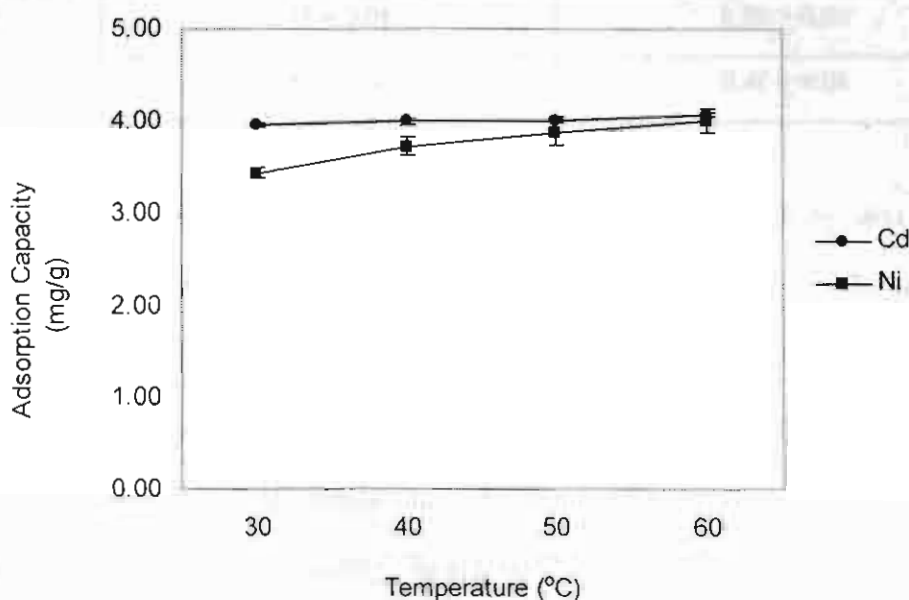
จากการทดลองพบว่าเมื่อมีโลหะหนักผสมกันหลายชนิดในน้ำเสีย ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะจะแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดของโลหะหนักในน้ำเสีย ซึ่งในการทดลองนี้ซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์สามารถกำจัดทองแดงได้มากกว่าตะกั่ว นิกเกิล และแคดเมียมตามลำดับ



รูปที่ 3.11 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโลหะในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีโลหะผสมโดยซิลิกาเจลที่ใช้แล้วเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์

3.10 ผลของอุณหภูมิของสารละลายต่อการดูดซับแคดเมียมและนิกเกิล

ในการทดลองนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะ เนื่องจากในน้ำเสียจากกระบวนการอุตสาหกรรมมักมีอุณหภูมิสูง โดยในการทดลองนี้จึงทำการศึกษาความสามารถในการกำจัด Cd และ Ni ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 °C ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.12 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของความสามารถในการกำจัด Cd โดยที่อุณหภูมิ 30°C ถึง 60°C มีความสามารถในการกำจัดแคดเมียมอยู่ในช่วง 3.96 - 4.07 mg/g Silica ส่วนการกำจัด Ni เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 30°C ถึง 40°C ความสามารถในการกำจัด Ni จะเพิ่มขึ้นมากจาก 3.44 mg/g Silica เป็น 3.72 mg/g Silica และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนเมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 60°C จะมีความสามารถกำจัด Ni มากที่สุดคือ 4.00 mg/g Silica



รูปที่ 3.12 ความสามารถในการกำจัดแคดเมียมและนิกเกิลที่อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นการนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ไปกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียที่มีอุณหภูมิสูง จะทำให้ประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนัก ที่ได้จะไม่ลดลงไปกว่าในน้ำเสียที่มีอุณหภูมิต่ำ

3.11 ผลการนำซิลิกาเจลเคลือบด้วยเหล็กออกไซด์กลับมาใช้ใหม่

ในการทดลองนี้ศึกษาการนำเอาตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ โดยทำการ Regeneration ตัวดูดซับด้วยกรด HNO_3 0.001 M pH เท่ากับ 3.02 เพื่อชะโลหะที่ถูกดูดซับออกจากซิลิกาเจล แล้วนำตัวดูดซับกลับมาใช้กำจัด โลหะใหม่ โดยได้ทำการทดลองกับโลหะ Cd และ Ni ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ความสามารถในการกำจัดแคดเมียมและนิกเกิลเมื่อนำซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์กลับมาใช้ใหม่

ครั้งที่	Cd	Ni
	Adsorption Capacity (mg metal/g Silica $\pm$ SD)	Adsorption Capacity (mg metal/g Silica $\pm$ SD)
1	4.51 $\pm$ 0.01	3.58 $\pm$ 0.00
2	2.17 $\pm$ 0.01	0.83 $\pm$ 0.03
3	0.44 $\pm$ 0.05	0.47 $\pm$ 0.04

ในการทำ Regeneration พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การชะออกของ Cd จากตัวดูดซับอยู่ในช่วง 12.30 – 54.78 % ของแคดเมียมที่ถูกจับไว้ ส่วนในการทำ Regeneration เพื่อนำตัวดูดซับมาใช้กำจัด Ni พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การชะออกอยู่ในช่วง 6.42 – 44.18 % ของ Ni ที่ถูกจับไว้ และเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำในรอบที่ 2 พบว่าประสิทธิภาพการกำจัด Cd และ Ni เหลือ 2.17 และ 0.83 mg/g Silica ตามลำดับ ส่วนการนำกลับมาใช้ในรอบที่ 3 จะให้ประสิทธิภาพการกำจัดที่ต่ำลงอีก และในแต่ละครั้งของการชะละลาย Cd และ Ni ออกจากซิลิกาเจลเคลือบเหล็กออกไซด์ที่ใช้ในการดูดซับโลหะแล้ว ไม่ตรวจพบเหล็กที่หลุดจากพื้นผิวของตัวดูดซับหรือมีอยู่ในระดับความเข้มข้นน้อยกว่า 0.18 mg/L ซึ่งเป็น Limit of Detection ของการวิเคราะห์เหล็กด้วยเทคนิค FAAS

ผลการทดลองบ่งชี้ว่าเมื่อทำ Regeneration ตัวดูดซับด้วยกรด HNO_3 0.001 M นั้นสามารถชะโลหะที่ติดไปแค่บางส่วนเท่านั้นและส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่นำกลับมาใช้ใหม่ลดลง ดังนั้นจึงสมควรหาตัวชะที่เหมาะสมกว่า HNO_3 0.001 M มาใช้ในการทำ Regeneration หรือนำตัวดูดซับกลับไปใช้กับน้ำที่มีโลหะปนเปื้อนอยู่ในระดับต่ำ (trace level)

3.12 Adsorption Isotherm

การกระจายตัวของไอออนของโลหะระหว่างสารละลายและตัวดูดซับที่ภาวะสมดุลสามารถที่จะแสดงได้ด้วย Adsorption Isotherm ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองการดูดซับของโลหะ Cu, Pb, Cd และ Ni ที่อุณหภูมิ 25 °C และนำข้อมูลที่ได้มาพิจารณาตามความสัมพันธ์สองแบบคือ Langmuir และ Freundlich Isotherm โดยผลการทดลองแสดงดังรูป 3.13 ความสัมพันธ์แบบ Langmuir เป็นการตั้งสมมติฐานว่าการดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียว (Monolayer sorption) บนพื้นผิวที่มีคุณสมบัติที่เหมือนกันตลอดทั้งพื้นผิวและมีจำนวน active site สำหรับการดูดซับในจำนวนที่จำกัด โดยสามารถแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{bq_m} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (3.1)$$

เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของตัวที่วิเคราะห์ที่สมดุล (mg/L)

q คือ ประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวดูดซับที่สมดุล
(Adsorption capacity at equilibrium, mg/g)

q_m คือประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับ (maximum adsorption capacity, mg/g)

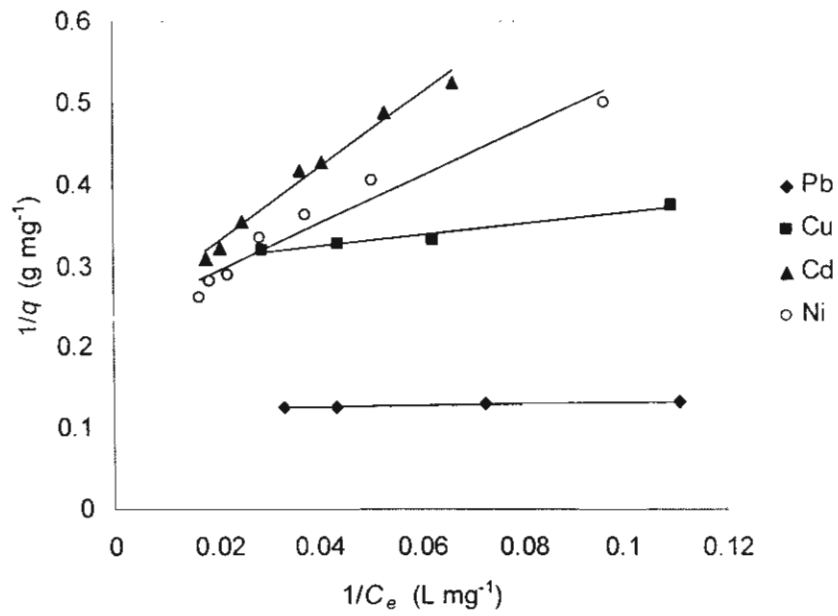
b คือ Langmuir constant

โดยค่า q_m และ b เป็นค่าคงที่ที่สามารถคำนวณได้จาก Intercept และ Slope ของกราฟเส้นตรงที่ได้จากการพล็อตระหว่าง $1/q$ และ $1/C_e$ ตามลำดับ ค่าคงที่ของ Langmuir แสดงไว้ดังตาราง 3.8

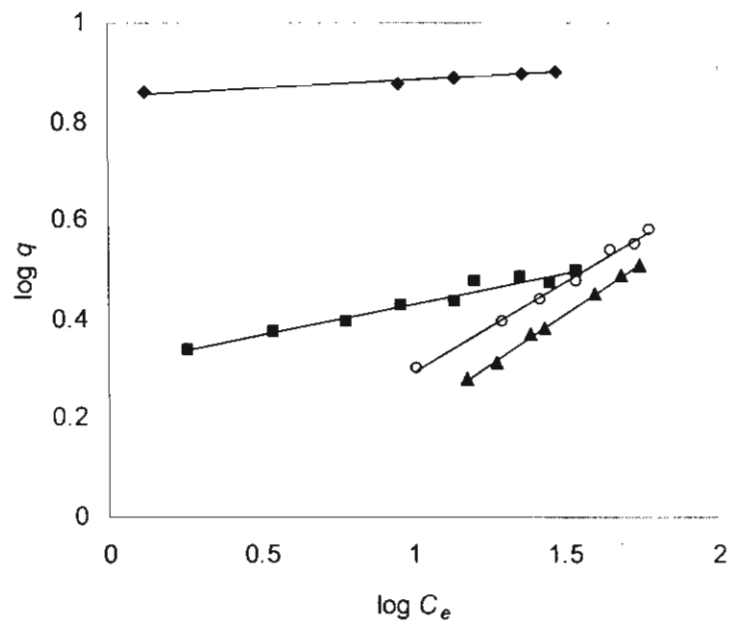
Freundlich Isotherm เป็นความสัมพันธ์ที่แสดงถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer sorption) และมีความสัมพันธ์ดังสมการต่อไปนี้

$$\log q = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (3.2)$$

โดย n และ K_f คือ ค่าคงที่ของ Freundlich (Freundlich constants) และค่า $1/n$ และ K_f (ดังตาราง 3.8) หาได้จากการคำนวณค่า Slope และ Intercept ของกราฟเส้นตรงที่พล็อตระหว่าง $\log q$ และ $\log C_e$ ตามลำดับ



(a)



(b)

รูปที่ 3.13 Langmuir (a) และ Freundlich (b) adsorption isotherms สำหรับการดูดซับโลหะ (25 °C)

ตาราง 3.8 ค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich สำหรับการดูดซับโลหะด้วยของเสียซิลิกาเคลือบเหล็กออกไซด์ ที่ 25 °C

Metal	Langmuir constants			Freundlich constants		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	N	R^2
Pb	8.18	1.33	0.9929	7.12	30.95	0.9682
Cu	3.39	0.37	0.9670	2.01	7.94	0.9564
Cd	4.23	0.05	0.9851	0.62	2.43	0.9980
Ni	4.25	0.08	0.9557	0.84	2.75	0.9936

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการดูดซับโลหะที่ทำการศึกษา สามารถเป็นไปได้ตามความสัมพันธ์ของทั้ง Langmuir และ Freundlich Isotherm ($R^2 > 0.95$) มีความเป็นไปได้ว่าช่วงความเข้มข้นที่ใช้ในการทดลองนี้คือ 20 – 80 mg/L เป็นช่วงความเข้มข้นที่ยังทำให้เกิดการดูดซับแบบ Monolayer ซึ่งถึงแม้ว่าการดูดซับของโลหะบนตัวดูดซับจะสามารถเกิดเป็น Multilayer ได้ แต่หากความเข้มข้นไม่สูงพอ การดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ Monolayer ก่อนในขั้นแรก การใช้ความเข้มข้นที่สูงขึ้นจะช่วยให้มีการชี้ชัดผลได้มากขึ้นว่าการดูดซับของโลหะบนซิลิกาเจลที่เคลือบด้วยเหล็กออกไซด์เป็นแบบใด อย่างไรก็ตาม จากค่าคงที่ของ Langmuir และ Freundlich ที่ได้เมื่อนำผลการทดลองไปพล็อต แสดงให้เห็นว่า การดูดซับของ Pb บนตัวดูดซับนั้นเกิดได้ดีกว่า Cu, Ni และ Cd ในขณะที่ค่า Maximum capacity ของโลหะทั้งสี่ชนิดมีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าเท่ากับ 0.043, 0.053, 0.038 และ 0.072 mmol/g silica สำหรับ Pb, Cu, Cd และ Ni ตามลำดับ

3.13 การนำตัวดูดซับไปใช้กับน้ำเสียจริง

ตัวดูดซับที่เตรียมขึ้นได้ ถูกนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะเจือปน โดยได้เก็บตัวอย่างน้ำเสียที่เกิดขึ้นจริงจากห้องปฏิบัติการมาทำการทดลองและน้ำเสียที่เลือกใช้มีแคโลหะแต่ละตัวเท่านั้น น้ำเสียที่นำมาทดลองมีลักษณะใส กรองแยกตะกอนโลหะออกไปในกรณีที่มีตะกอน และ pH เริ่มต้นของน้ำเสียอยู่ในช่วง 2.2 – 2.5 ค่า pH ของน้ำเสียถูกปรับให้อยู่ในช่วง 5.5 – 7 ด้วย NaOH ก่อนที่จะนำมาทำการทดลองการดูดซับ และวิเคราะห์หาความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นสุดท้ายของน้ำเสียด้วย FAAS ผลการทดลองแสดงดังตาราง

ตาราง 3.9 การกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียจริงด้วยของเสียซิลิกาเคลือบเหล็กออกไซด์

Metal	Initial concentration (mg/L)	Final concentration (mg/L)	% Removal
Pb	22.7	2.4	89.4
Cu	13.1	2.2	83.2
Cd	35.2	5.5	84.4
Ni	42.5	16.3	61.6

Conditions: adsorbent dose 0.25 g for Cu(II), Cd(II), Ni(II) removal and 0.10 g for Pb(II) removal (25 mL of solution), contact time 30 min. at room temperature.

จากผลการทดลองพบว่า ตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะได้ในช่วง 62 – 89 % ออกจากน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ และพบว่าประสิทธิภาพของการดูดซับมีค่าเป็น 4.41, 1.05, 2.98 และ 2.61 mg/g สำหรับ Pb, Cu, Cd และ Ni ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าประสิทธิภาพสูงสุดที่ตัวดูดซับสามารถกำจัดโลหะดังกล่าวได้ (q_m จากตาราง 3.8) พบว่าค่าประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงมาก ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการมีไอออนร่วม เช่น Na^+ อยู่ในน้ำเสียจริง รวมทั้งไอออนบวกที่เพิ่มขึ้นในสารละลายอันเนื่องมาจากขั้นตอนการปรับ pH ดังนั้นเพื่อให้ประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดังกล่าวสูงมากขึ้นในกรณีที่ใช้บำบัดน้ำเสียจริง จำเป็นต้องใช้ปริมาณตัวดูดซับที่มากขึ้นกว่าที่เคยใช้ในการทดลองที่นำเสนอไปข้างต้น

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

จากงานวิจัยพบว่า สามารถนำของเสียซิลิกามาใช้เตรียมตัวดูดซับสำหรับโลหะหนักได้ โดยการปรับปรุงคุณสมบัติของพื้นผิวด้วยเหล็กออกไซด์ โดยวิธีการเตรียมที่เลือกใช้คือ Modified Adsorption Method และ Modified Precipitation Method และได้ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวดูดซับ ได้แก่ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการบำบัดของเสียก่อนนำมาใช้ อุณหภูมิของการเคลือบ และความเข้มข้นของเหล็กที่เหมาะสมในการเคลือบ ตัวดูดซับที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม และ นิกเกิล สูงกว่าของเสียซิลิกาที่ไม่ได้เคลือบ และพบว่าเมื่อนำวิธีการเคลือบไปใช้กับของเสียซิลิกาที่เกิดขึ้นจากต่างห้องปฏิบัติการพบว่าสามารถเตรียมตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะดีเช่นกัน

ได้มีการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ ระยะเวลาในการสัมผัสของตัวดูดซับและ สารละลายโลหะ pH ของสารละลาย ผลของเกลืออื่นๆที่อยู่ในสารละลายโลหะ และผลของอุณหภูมิ และได้นำ ภาวะที่เหมาะสมไปทดลองใช้ในการศึกษาการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียจริงจากห้องปฏิบัติการ พบว่าตัวดูดซับ ที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดโลหะออกจากน้ำเสียในระดับที่น่าพึงพอใจ (ประสิทธิภาพในการกำจัด 62 – 89%)

ผลการวิจัยพบว่าของเสียซิลิกาเหมาะที่จะนำมาใช้ในการเตรียมตัวดูดซับสำหรับกำจัดโลหะในน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในธรรมชาติที่มีการปนเปื้อน

เอกสารอ้างอิง

- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interfac Sci.* 79, 209-221.
- Benjamin, M.M., Sletten, R.S., Bailey, R.P., Bennett, T., 1996. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Wat. Res.* 30, 2609-2620.
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements : review. *Spectrochimica Acta Part B* 58, 1177-1233.
- Edward, M., Benjamin, MM., 1989. Adsorption filtration using coated sand : new approach for treatment of metal-bearing waste. *J Water Pollut. Control Fed.* 6d1, 1523-1533.
- Eckenfelder, W.W., 1981. Application of adsorption to wastewater treatment. Tennessee: Enviropress.
- David, G.K., Marion, L.J., 1976. Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clay. in *Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interface*. Ann Arbor Science Publisher Inc.
- Diamadopoulos, E., Ioannidis, S., Sakellariopoulos, G.P., 1993. As(V) Removal from aqueous solution by fly ash. *Wat. Res.* 27, 1773-1777.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2002. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Wat. Res.*, 36, 5141-5155.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., 2001. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere* 44, 1177-1184.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., Wei, B.L., Yeh, S.H., 2002. Cadmium adsorption on goethite-coated and in the presence of humic acid. *Wat. Res.* 36, 4943-4950.
- Lo, S.L., Jeng, H.T., Lai, C.H., 1997. Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. *Water Science and Technology* 35, 63-70.
- Meng, X., Letterman, R.D., 1993. Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides. *Environ. Sci. Technol.* 27, 970 – 975.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., 1994. Chemistry for environmental engineering. 4ed, McGraw – Hill, New York.

- Scheidegger, A., Borkovec, M., Sticher, H., 1993. Coating of silica sand with goethite – preparation and analytical identification. *Geoderma* 58, 43-65.
- Schluter, T., Berg, I., Dorger, M., Gercken, G., 1995. Effect of heavy metal ions on the release of reactive oxygen intermediates by bovine alveolar macrophages. *Toxicology* 98, 47 – 55.
- Schuth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J., 2000. Handbook of porous solids. Vol. 3 and 5., Wiley-VCH., USA.
- Schultz, M.F., Benjamin, M.M., Ferguson, J.F., 1987. Desorption of metals from ferrihydrite: Desorption kinetics and properties of the regenerated solid. *Environ. Sci. Technol.* 21, 863-869.
- Sen, T.K., Mahajan, S.P., Khilar, K.C., 2002. Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 211, 91-102.
- Szecsody, J.E., Zachara, J.M., Bruckhart P.L., 1994. Adsorption – dissolution reactions affecting the distribution and stability of Co^{II} EDTA in iron oxide – coated sand. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1706 – 1716.
- Vanloon, G.W., Duffy, S.J., 2000. Environmental chemistry: a globe perspective. Oxford University Press, New York.
- Wright, D.A., Welbourn, P., 2002. Environmental toxicology. Cambridge University Press.
- Xu, Y., Axe, L., 2005. Synthesis and characterization of iron oxide – coated silica and its effect on metal adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 282, 11-19.
- Zeng, L., 2003. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbent for arsenic removal. *Wat. Res.*, 37, 4351-4358.
- โชคชัย ยะชูศรี, 2536. พืชรองเงียบพลันของแคดเมียม ทองแดง และสังกะสี ในสภาพสารละลาย เตี้ยวต่อไร่น้ำแดง (*Moina macrocopa* Straus). วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชลฤดี ยนต์สุวรรณ, 2547. การดูดซับแคดเมียมและนิกเกิลในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยดินลูกรัง. โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ปิยะพร บารมี, 2547. การเตรียมถ่านกัมมันต์จากยางเหลือทิ้งโดยการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์. วิทยานิพนธ์

ปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

มันสิน ตัณฑุเวศม์, 2538. คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ. โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ภาคผนวก ก.

บทคัดย่อของการไปเสนอผลงาน (Oral Presentation)

ใน The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

(Pacifichem 2005)

ณ เมือง Honolulu ประเทศสหรัฐอเมริกา วันที่ 15 ธันวาคม ถึง 24 ธันวาคม 2548

Abstract สำหรับ Pacifichem 2005

Preparation and use of waste silica gel modified with iron oxide for heavy metal removal

Silica gel is widely used in laboratories, especially for purifying the mixtures. Consequently, waste silica gel is produced in an increasing amount. In this work, the waste was modified by coating its surface with iron oxide. The obtained products were used as adsorbent for heavy metals removal. Two methods of preparation are proposed: modified adsorption method and modified precipitation method. Three coating parameters were investigated: pH of ferric solution, Fe concentration and the coating temperature. Waste treatment at 500 °C is required before coating. The adsorption experiments using batch method were carried out to investigate the metal adsorption capacity of the obtained adsorbent and to compare the effect of each coating parameter on metal adsorption. The coated wastes were characterized for BET surface area and iron content. The results show that the iron oxide coated waste silica gel has higher capacity for heavy metal adsorption than the uncoated waste.

The removal of Cu(II), Pb(II), Ni(II) and Cd(II) by the iron oxide coated waste silica gel was investigated using batch experiments. The metals could be effectively adsorbed on the adsorbent. The conditions in metal removal: pH of solution, contact time and the presence of salt were studied. The adsorbents prepared from waste silica gel from different laboratories can remove heavy metals within the range of 8.6 – 12.2 mg/g silica for Pb(II), 2.4 – 3.5 mg/g silica for Cu(II), 3.1 – 3.3 mg/g silica for Ni(II) and 3.8 – 4.1 mg/g silica for Cd(II) at pH 5-6. The presence of NaCl in solution in the level of 0.01 M or higher can reduce the adsorption capacity for heavy metals. The adsorbent was also used to remove the metals from real wastewater. The results show a potential of using the coated waste silica gel for wastewater treatment and water purification.

ภาคผนวก ข.
Manuscript

Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by modifying with iron oxide

Fuangfa Unob^{1,*}, Benjawan Wongsiri¹, Nuchnich Phaeon¹, Mahitti Puanngam¹,
Juwadee Shiowatana²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Payathai Road,
Bangkok, 10330, Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama VI Road,
Bangkok, 10400, Thailand

*Corresponding author. Tel.: +66 2 218 7609; fax: +66 2 254 1309.

E-mail address: Fuangfa.U@chula.ac.th (F. Unob)

Abstract

Silica gel is widely used in research laboratories, especially for the purification of organic compounds. Consequently, waste silica gel is generated in increasing amounts. In this work, waste silica was modified by coating its surface with iron oxide aiming to obtain an effective adsorbent for metal removal from wastewater. In the preparation of the adsorbent, the optimum pretreatment temperature and iron concentration were investigated. The coated waste silica was characterized for BET surface area, pore size, specific pore volume and iron content. Iron oxide coated waste silica was tested for the adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) from solutions in a batch system. The effect of contact time, pH and salt concentration on metal adsorption was investigated. It was found that the adsorption of metals occurred rapidly and reached equilibrium within 30 min. The pH range suitable for metal adsorption was between 4 and 7 and leaching of iron from the coating was observed only at pH 3 or lower. The presence of salt in water reduced the adsorption efficiency of the adsorbent. The adsorption behavior followed both Langmuir and Freundlich isotherms (25 °C). Finally, the efficacy of the adsorbents was investigated using the aqueous lab waste where removal efficiencies ranging from 62 to 89% were achieved when the initial metal concentrations ranged from 13 – 42 mg L⁻¹.

Keywords: waste silica gel, iron oxide, metals, adsorption

1. Introduction

Following the growing activities of research and education, the amount of waste generated from laboratories has been increasing, especially chemical wastes *e.g.* organic solvents, toxic metal waste and solid waste. These waste products are often hazardous and need to be treated before disposal. To reduce waste treatment expenses, certain waste products can be recycled or reused. In this study, waste silica gel from chemical laboratories was

reused to produce a low-cost adsorbent for metal adsorption. In general, many adsorbents can be used for metal removal from water. In particular, low-cost adsorbents have drawn much attention and a significant amount of research has been carried out using such materials [1]. In this study, we are interested in modifying waste silica gel with iron oxide for use in metal adsorption.

Iron oxide precipitates have relatively high surface area and surface charge. They have been used in water treatment as flocculants for organic compounds and in metal removal, often in the form of hydroxide compounds [2]. The use of iron oxide powder for metal removal has also been investigated [3-5]. However, the use of iron oxide powder is limited by difficulties in solid/liquid separation. The oxides alone are not suitable for use as a filter medium due to their low hydraulic conductivity. To overcome these problems, different media have been used as supports for iron oxide coating such as sand [6-12], polymeric materials [13] and cement [14]. These research investigations demonstrated that iron oxide coated media were able to remove metals from water. Recently, high surface area materials (*e.g.* clay, zeolites and activated carbon) were also used for iron oxide coating [15-17].

Silica gel is an adsorbent widely used in the purification and separation of organic mixtures due to its adsorption properties, high surface area and porosity. Relatively little research has been carried out using silica gel as a support for iron-oxide. Recently, Zeng [18] proposed a method for preparing a silica-containing iron(III) oxide adsorbent. Their synthesis was based on the *in situ* generation of a hydrous ferric oxide sol and silica sol, and the resulting adsorbent was used to remove arsenic from water. Xu and Axe [19] have also studied conditions for preparing iron oxide coated silica. In this case, the silica supported adsorbent showed a greater affinity for Ni(II) compared to uncoated silica. To our knowledge, waste silica gel has never been used as a support for iron oxide for metal removal from wastewater.

In this work, waste silica coated with iron oxide was prepared and characterized. The prepared adsorbents were tested in adsorption studies of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Ni(II). The effect of contact time, initial pH and the presence of salt on metal adsorption were investigated. Finally, the adsorbents were studied for their ability to remove metals from aqueous lab waste.

2. Materials and methods

Waste silica gel (0.063 – 0.2 mm in diameter) was collected from synthetic organic laboratories. The waste was dried at room temperature to remove residual organic solvents before sampling. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was purchased from Carlo Erba Reagenti (Rodano). $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were obtained from Merck (Germany). The metal solutions used for adsorption experiments were prepared by dissolving the appropriate metal salt in de-ionized water without adjusting pH. The analytical standard solutions for metal determination by atomic absorption spectrometry were prepared by stepwise dilution of 1000 mg L⁻¹ stock standard solutions from BDH Laboratory Supplies (England). The pH of the solutions was adjusted to the desired value using either NaOH or HCl solutions. All reagents were analytical grade and used without further purification. The iron oxide coated silica was characterized for specific surface area by using a surface area analyzer (Thermo Finnigan, Sorptomatic 1990). An X-ray fluorescence spectrometer (Philips, PW 2400) was used to demonstrate the presence of iron on the surface of the silica. The iron content on adsorbent was also determined by acid digestion followed by determination the concentration of iron by flame atomic absorption spectrometer (FAAS) (Perkin Elmer, Analyst 100). Silica (0.04 g) was added to 10 mL concentrated HCl before adding 10 mL concentrated HF. The mixture was heated to dryness. Then, HF was added to ensure a complete dissolution of silica and the mixture was heated to dryness. Ten milliliters of solution HCl and HNO_3 (6:1 v/v) were added to the residue and the mixture was heated to

dryness. Finally, the residue was dissolved in 5 mL HCl (6 M) and the volume was adjusted to 50 mL with de-ionized water. The final solution was analyzed by FAAS at analytical wavelength of 248.3 nm.

2.1. Preparation of iron oxide-coated waste silica

The adsorbent preparation method used in this study was based on the coating method proposed by Meng and Letterman [20]. Waste silica was collected from synthetic organic laboratories and treated at the specified pretreatment temperature before coating. The coating was performed by adding 5 g of waste silica to 25 mL of solution containing 0.5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.28 % w/v Fe). The pH of the mixture was increased to 7.0 ± 0.5 with NaOH. The mixture was stirred for 1 h and the solid was separated and washed with de-ionized water until the pH of the runoff was constant. The resulting solid was dried at 80 °C for 10 h prior to treatment at a coating temperature of 550 °C for 6 h. The solid was finally stored in a closed plastic bottle for further use.

2.3. Adsorption experiments

The adsorption experiments were carried out using a batch method. 0.25 g of coated silica gel was added to 25 mL of solution containing metal ions (Cu(II), Cd(II), Ni(II)). In the case of Pb(II) adsorption, an adsorbent dose of 0.10 g was used. The initial concentration of metal was 50 mg L⁻¹. In the adsorption isotherm study, a concentration range of 20 – 80 mg L⁻¹ and temperature of 25°C were used. Ionic strength was not adjusted in all experiments. The mixtures were shaken at 160 rpm for 30 min at room temperature and the solid was then separated by centrifugation. The solutions were analyzed using a flame atomic absorption spectrometer (FAAS) (Perkin Elmer, Analyst 100) to determine the residual metal concentration. The analytical wavelengths of Cd, Cu, Pb and Ni were 228.8, 324.8, 283.3 and 232.0 nm, respectively. The pH of the solutions was monitored before and after adsorption.

The initial pH of the metal solutions ranged from 5.5 to 5.7, except for the study of the effect of pH. It was observed that the pH of the solutions after addition of the adsorbent was between 6.0 and 7.0. In this pH range, precipitation of metal hydroxides is unlikely. Detachment of the iron oxide coating was not observed during adsorption experiments. All adsorption experiments were carried out in triplicate.

3. Results and discussion

3.1. Preparation of iron oxide coated waste silica

In the preparation of adsorbents, the effect of waste pretreatment and initial iron concentration was investigated. Waste silica from a synthetic organic laboratory was pretreated in an oven under different conditions: 100 °C for 24 h or 500 °C for 3 h. Furthermore, different initial concentrations of Fe were used in the coating process. The initial concentration was varied within the range of 0.06 – 1.11 % (w/v). The effect of coating parameters was evaluated by comparing adsorption capacities for Cu(II) solution and the results are shown in Table 1.

It was found that the iron oxide-coated waste silica can adsorb Cu(II) to a larger extent than the uncoated silica. Regarding the pretreatment, a slight increase in metal adsorption of the uncoated waste was observed in the silica pretreated at both 100 °C and 500 °C compared to silica without high temperature pretreatment. Moreover, when the waste silica was coated with iron oxide, its adsorption efficiency for Cu(II) increased significantly with increasing treatment temperature. The adsorbent obtained from coating the waste silica pretreated at 500 °C had higher adsorption efficiency than the waste silica pretreated at 100 °C and untreated waste silica. It is believed that the thermal pretreatment removes volatile substances on the waste silica gel thus increasing the available active sites for coating. To obtain higher adsorption efficiencies, the thermal pretreatment of waste silica was desirable and pretreatment at 500 °C for 3 h was chosen for the remaining studies.

An increasing concentration of Fe within the range of 0.06 to 0.28 % (w/v) leads to an increase in adsorption efficiency and the efficiency remains constant at higher initial Fe concentrations. The adsorbents prepared by using different concentrations of ferric nitrate were analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) for iron oxide content. It was found that the % Fe_2O_3 on the adsorbent increased from 0.63 to 2.02 % (w/w) with increasing Fe concentrations from 0.06 to 0.28 % (w/v) and no significant change in % Fe_2O_3 was observed at higher Fe concentrations. The adsorption capacity is also relatively constant when these concentrations of ferric nitrate were used. Therefore, it was concluded that the adsorption efficiency of Cu is likely related to the iron oxide content on the adsorbents.

3.2. Properties of iron oxide coated waste silica

The chosen conditions for the coating were 0.28 % (w/v) Fe (pH 7.0 ± 0.5) and the waste silica was pretreated at 500 °C before use. The properties of the resulting coated silica are summarized in Table 2.

The properties of the coated waste silica are clearly different from the uncoated waste silica. The coating leads to a change in specific surface area and pore size while no significant difference in pore specific volume was observed. The coated silica had an average pore size larger than that of the uncoated silica and thus, its specific surface area was smaller. The waste silica used in this study had a high specific surface area due to its small particle and pore size. When the silica was coated with iron oxide, the specific surface area of the obtained product was reduced. A pore size change was probably associated with the coating process. On the other hand, Xu and Axe [19] reported that the coating of iron oxide on the surface of pure silica gel of larger particle size (0.9 mm) leading to an increase in specific surface area. The change in surface area as a result of the coating is likely related to the initial particle size of the silica. Moreover, it was found that the adsorption efficiency of the coated waste silica

for metals was higher than that of the uncoated waste silica. The increase in adsorption efficiency is believed to be due to the presence of iron oxide on the adsorbent surface.

3.3. Coating of waste silica gel from different sources

In order to investigate the consistency of the coating method, waste silica from different organic chemistry laboratories was collected and used to prepare adsorbents. The particle size of the silica gel was in the range of 0.063 – 0.2 mm in diameter. The metal adsorption capacity of coated waste silica from different sources is presented in Fig 1.

The results show that the coating helps increase the adsorption efficiency of silica gel. Moreover, the degree of increasing capacity seems to be dependent on the source of waste silica and type of metal ion. The coated waste silica from six sources had adsorption capacities for Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Ni(II) in the range of 2.37 – 3.54, 8.57 – 12.24, 3.45 – 3.73 and 3.01 – 3.39 mg g⁻¹, respectively. The results suggest that waste silica can potentially be used in metal removal from water. The parameters of metal adsorption were investigated further and described below.

3.4. Effect of contact time on metal adsorption

The adsorption experiments were carried out using contact times ranging from 5 to 60 min. and the results are shown in Fig 2. It was observed that metal adsorption occurred rapidly. The adsorption efficiency of Pb(II) increased gradually with increasing contact time up to 30 min and reached a plateau afterwards. On the other hand, there was no change in adsorption efficiency for Cu(II), Cd(II) and Ni(II) between 15 and 60 min of contact time. Thus, for the adsorption study of these metal ions, a contact time of 30 min was used as the equilibrium time.

3.5. Effect of initial pH on metal adsorption and iron leaching

To study the effect of initial pH on metal adsorption, the pH of metal solutions was varied from 1 to 7 and the results are shown in Fig 3. The leaching of iron from the coating into the solution was also investigated by measuring dissolved iron concentration in the metal solution after contact with the adsorbent.

The adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) was not observed at very low pH (1 – 2). On the other hand, the adsorption efficiency increased rapidly upon increasing the pH from 3 to 4. There was no difference in adsorption capacity when the pH was in the range of 4 – 7 for Cu(II), Cd(II) and Ni(II) while the adsorption capacity for Pb(II) increased gradually in this pH range. An increase in adsorption efficiency observed as the pH increases can be attributed to the favorable change in surface charge and to the extent of hydrolysis of metal ions [5]. Upon increasing the pH of the solution, the surface charge becomes more negative and attracts metal cations for adsorption resulting in higher adsorption efficiencies.

The leaching of Fe from the coating was observed at pH 3 and lower. An Fe concentration of 0.20 mg L^{-1} was observed in Cu(II) and Pb(II) solution at pH 3. When the initial pH of the metal solution was 2 and 1, the concentration of Fe found in solution was 12 and 24 mg L^{-1} , respectively. A major leaching of Fe at pH 1 and 2 explains the low adsorption of metal ions at these pH values. Moreover, at these pH values, the surface of the iron oxide and silica gel would probably be protonated ($\text{pH}_{\text{PZC silica}} = 2.85$, [19]). Therefore, metal ions are less likely to interact with the surface *via* electrostatic interactions. Thus, the working pH range suitable for metal adsorption was between 4 and 7.

3.6. Effect of salt concentration on adsorption capacity

In water, salt is present in a wide range of concentrations depending on the source and the quality of the water. The presence of salt or co-ions in solution can affect the adsorption of metal ions onto a charged surface. In this study, the effect of salt concentration on adsorption

capacity was also investigated. NaCl was chosen and added to the metal solutions at concentrations of 0.01, 0.05 and 0.10 M. The results are shown in Fig 4.

Metal adsorption capacity decreased markedly in the presence of 0.01 M NaCl. The higher the salt concentration, the greater the decrease in adsorption capacity of the adsorbent. Na^+ ions present at a high concentration compared to metal ions probably compete with metal cations for adsorption sites on the surface. This results in a decrease in metal removal from solution. The results reveal that this adsorbent is suitable for metal removal from water containing low salt concentrations such as those found in natural water.

3.7. Adsorption isotherms

The distribution of metal ions between the liquid and solid phase at equilibrium can be expressed by adsorption isotherms. In this study, Langmuir and Freundlich isotherms were implemented. The Langmuir and Freundlich plots are displayed in Fig 5. The Langmuir relation assumes monolayer sorption onto the homogeneous surface with a specific number of equivalent sites and can be expressed as:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{bq_m} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (1)$$

where C_e is the solute concentration at equilibrium (mg L^{-1}), q is the adsorption capacity at equilibrium (mg g^{-1}), q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) and b is the Langmuir constant related to binding energy of the sorption system. The values of q_m and b can be calculated from the intercept and the slope of the linear plot of $1/q$ versus $1/C_e$, respectively. The Langmuir constants are presented in Table 3.

The Freundlich isotherm represents multilayer sorption and can be expressed as:

$$\log q = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (2)$$

where n and K_f are Freundlich constants. The values of $1/n$ and K_f (Table 3) were obtained from the slope and the intercept of the linear plot of $\log q$ versus $\log C_e$, respectively.

The results show that the adsorption of metals can be described by both Langmuir and Freundlich isotherms ($R^2 > 0.95$). It is possible that the concentration range used in this study (20 -80 mg L⁻¹) is in the monolayer regime. A higher concentration range could be used to differentiate both adsorption models. However, both Langmuir and Freundlich constants indicate that the adsorption of Pb(II) onto the adsorbent is more favorable than Cu(II), Ni(II) and Cd(II).

3.8. Application to water treatment

The prepared adsorbents were tested for the treatment of aqueous waste containing each metal ion from a laboratory. The pH of the aqueous waste was between 2.2 and 2.5 and was raised to approximately 5.5 – 7 prior to the adsorption experiments. The initial metal concentrations and the residual metal concentrations were determined by using FAAS. The percent metal removal is summarized in Table 4.

The results show that 62 – 89% of metals were removed from the aqueous lab waste. The adsorption capacity was found to be 4.41, 1.05, 2.98 and 2.61 mg g⁻¹ for Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II), respectively. These are significantly lower than the values q_m found in Table 3. This is probably because of the presence of co-ions (*e.g.* Na⁺) which are present in the wastewater and from the pH adjustment step. To obtain better removal efficiencies, higher adsorbent doses are recommended.

4. Conclusion

This research demonstrates a preparation method for coating waste silica gel with iron oxide for use in metal removal. The preparation parameters studied included the silica waste pretreatment temperature and the initial concentration of Fe. The results show that the coated

waste silica had higher adsorption efficiencies for metals (Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Ni(II)) than the uncoated waste silica. Moreover, the parameters of metal adsorption were investigated. It was found that the pH suitable for metal removal is in the range of 4 to 7 and the presence of salt decreases the removal efficiency. The adsorption isotherm study indicates that the adsorption of metals follows both Langmuir and Freundlich isotherms. Preliminary tests of the adsorbent towards real wastewater treatment were carried out. This work shows a potential to use modified waste silica gel for metal removal from water, especially water with low salt content such as natural water. We are currently optimizing adsorption conditions for further improvement and investigating the morphology of the coated silica to gain better insight on the mechanism of metal adsorption.

Acknowledgement

The authors would like to thank The Thailand Research Fund (TRF) for financial support.

References

- [1] S. Babel, T.A. Kurniawan, J. Hazard. Mater. B97 (2003) 219.
- [2] W.W. Eckenfelder, Industrial water pollution control, McGraw-Hill, Boston, 2000.
- [3] M.M. Benjamin, J.O. Leckie, J. Colloid Interface Sci. 79 (1981) 209.
- [4] M.F. Schultz, M.M. Benjamin, J.F. Ferguson, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 863.
- [5] T.K. Sen, S.P. Mahajan, K.C. Khilar, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 211 (2002) 91.
- [6] M. Edwards, M.M. Benjamin, J. Water Pollut. Control Fed. 61 (1989) 1523.
- [7] A. Scheidegger, M. Borkovec, H. Sticher, Geoderma 58 (1993) 43.
- [8] M.M. Benjamin, R.S. Sletten, R.P. Bailey, T. Bennett, Water Res. 30 (1996) 2609.
- [9] S.L. Lo, H.T. Jeng, C.H. Lai, Water Sci. Technol. 35 (1997) 63.
- [10] C.H. Lai, S.L. Lo, H.L. Chiang, Chemosphere 41 (2000) 1249.
- [11] C.H. Lai, C.Y. Chen Chemosphere 44 (2001) 1177.
- [12] C.H. Lai, C.Y. Chen, B.L. Wei, S.H. Yeh, Water Res. 36 (2002) 4943.
- [13] I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis. Water Res. 36 (2002) 5141.
- [14] S. Kundu, A.K. Gupta, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 273 (2006) 121.
- [15] L.C.A. Oliveiraa, R.V.R.A. Riosa, J.D. Fabrisa, K. Sapagb, V. K. Gargc, R.M. Lagoa, Applied Clay Science 22 (2003) 169.
- [16] L.C.A. Oliveiraa, D.I. Petkowiczb. A. Smaniotto, S.B.C. Pergher, Water Res. 38 (2004) 3699.
- [17] R.L. Vaughan Jr., B.E. Reed, Water Res. 39 (2005) 1005.
- [18] L. Zeng, Water Res. 37 (2003) 4351.
- [19] Y. Xu, L. Axe, J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 11.
- [20] X. Meng, R.D. Letterman, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 970.

Figures

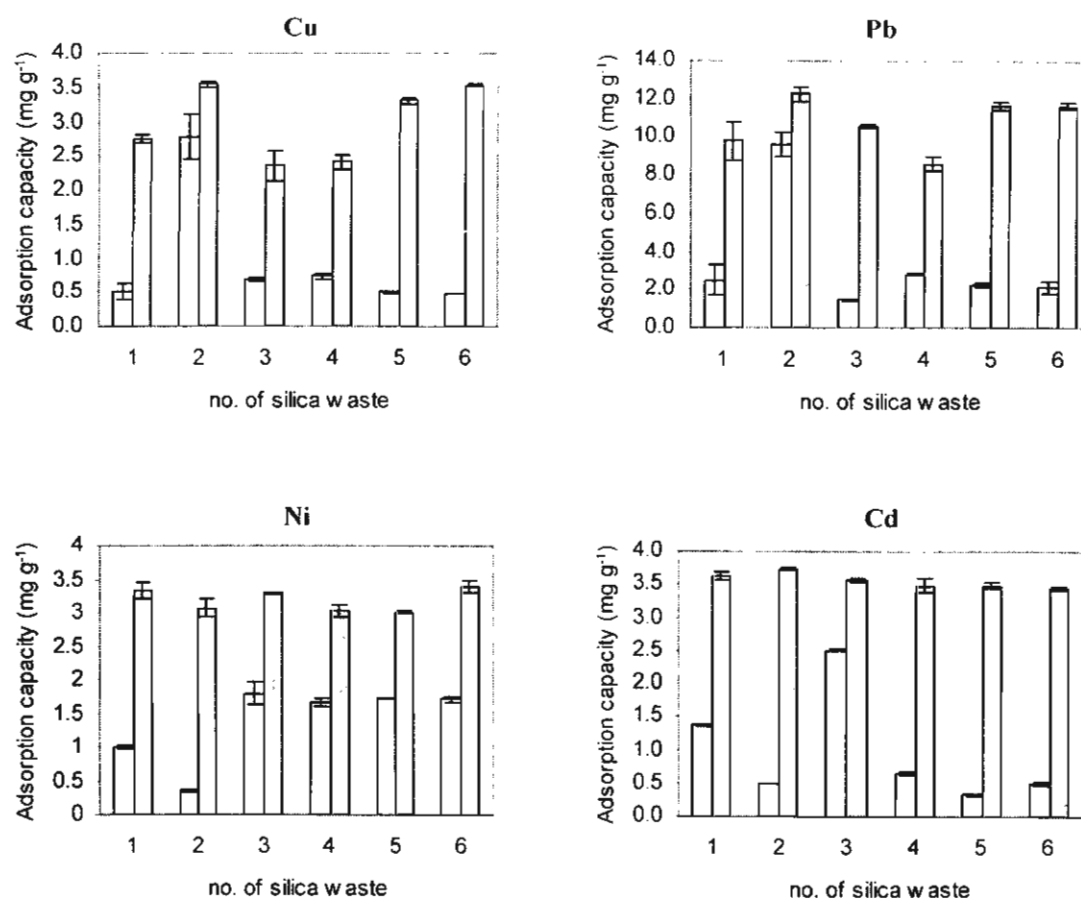


Fig 1. Adsorption capacity of uncoated (white bar) and coated (grey bar) silica waste from different laboratories.

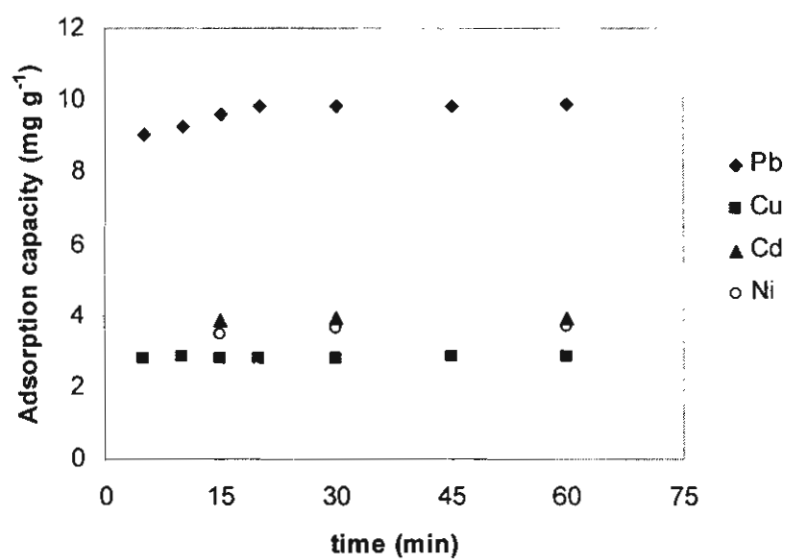


Fig 2. Effect of contact time on metal adsorption

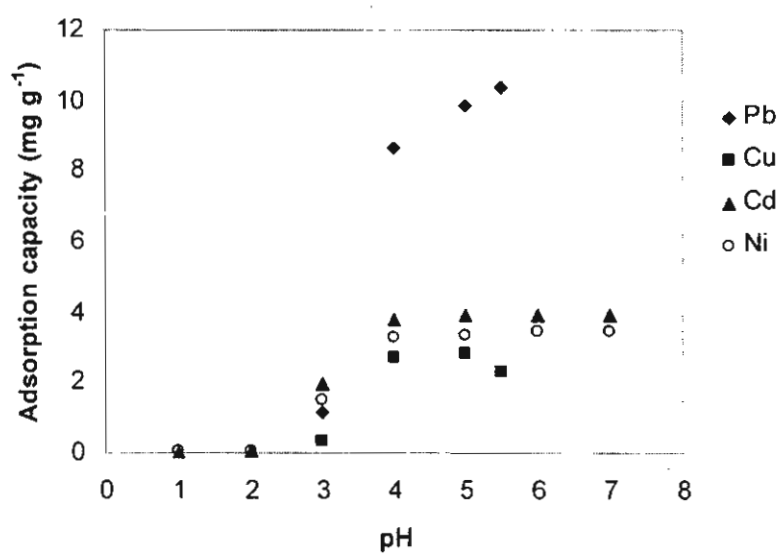


Fig 3. Effect of initial pH on metal adsorption capacity.

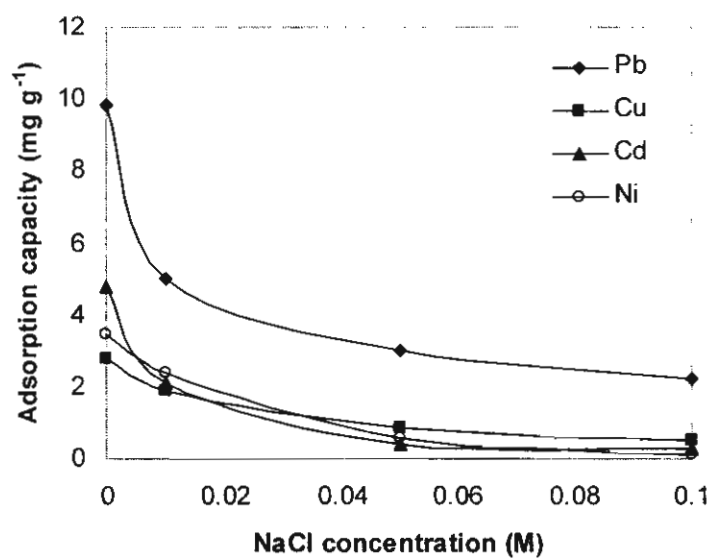
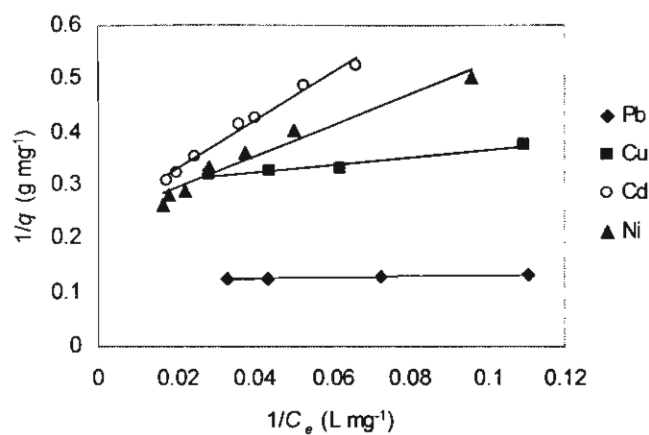
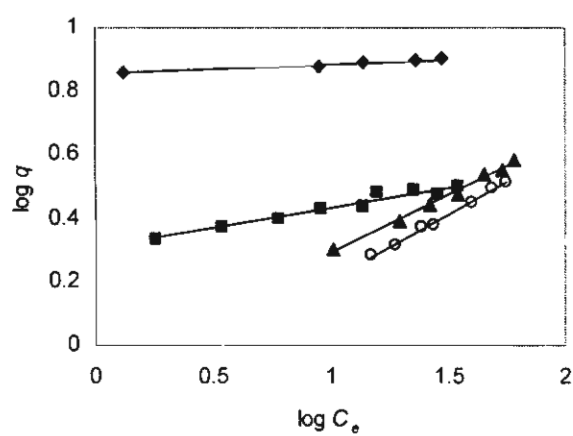


Fig 4. Effect of salt concentration on metal adsorption of iron oxide coated waste silica.



(a)



(b)

Fig 5. Langmuir (a), and Freundlich (b), adsorption isotherms for adsorption of metals by iron oxide coated waste silica (25 °C).

Tables

Table 1 Effect of silica waste pretreatment and initial concentration of Fe on adsorption capacity for Cu(II)

Parameters	Adsorption capacity for Cu(II) (mg g ⁻¹) ^c	
	Uncoated waste silica	Coated waste silica
(a) Waste pretreatment ^a		
No pretreatment	0.36 ± 0.10	0.89 ± 0.10
Pretreatment at 100 °C (24 h)	0.42 ± 0.08	1.11 ± 0.06
Pretreatment at 500 °C (3 h)	0.51 ± 0.06	2.27 ± 0.21
(b) Initial Fe concentration (%w/v) ^b		
0.00		0.84 ± 0.20
0.06		1.62 ± 0.03
0.14		2.36 ± 0.15
0.28		2.38 ± 0.32
0.55		2.73 ± 0.25
1.11		2.50 ± 0.29

^a 0.28 % (w/v) Fe was used in the coating.

^b waste silica was pretreated at 500 °C for 3 h before coating.

^c mean ± S.D. (n = 3)

Table 2 Properties of uncoated and coated waste silica

	Uncoated waste silica	Coated waste silica
Fe (mgFe g ⁻¹)	0.2 ^a	8.91 ^b
Specific surface area (m ² g ⁻¹) ^c	353	236
Pore specific volume (cm ³ g ⁻¹)	0.56	0.62
Pore range (Å)	48	86

^a measured by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)^b obtained by acid digestion followed by determination the concentration of Fe by FAAS^c measured by multipoint BET

Table 3 Langmuir and Freundlich constants for adsorption of metals by iron oxide coated waste silica (25 °C)

Metal	Langmuir constants			Freundlich constants		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f	N	R^2
Pb	8.18	1.33	0.9929	7.12	30.95	0.9682
Cu	3.39	0.37	0.9670	2.01	7.94	0.9564
Cd	4.23	0.05	0.9851	0.62	2.43	0.9980
Ni	4.25	0.08	0.9557	0.84	2.75	0.9936

Table 4 Removal of metal ions from water

Metal	Initial concentration (mg L ⁻¹)	Final concentration (mg L ⁻¹)	% Removal
Pb	22.7	2.4	89.4
Cu	13.1	2.2	83.2
Cd	35.2	5.5	84.4
Ni	42.5	16.3	61.6

Conditions: adsorbent dose 0.25 g for Cu(II), Cd(II), Ni(II) removal and 0.10 g for Pb(II) removal (25 mL of solution), contact time 30 min. at room temperature.