



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การบำบัดน้ำเสียโดยใช้วัสดุธรรมชาติที่มีราคาต่ำ

โดย ไพรัตน์ แก้วสาร

มิถุนายน 2545

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การบำบัดน้ำเสียโดยใช้วัสดุธรรมชาติที่มีราคาต่ำ

ผู้วิจัย

ไพรัตน์ แก้วสาร

สังกัด

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract

Biosorption of heavy metals, the process of metal ions binding to biomass, may be used for purification of metal-bearing effluents. This work investigated the binding of work copper to biosorbents derived from 7 types of low cost, natural biomass (mangos teen, pineapple, durian, sugar cane, cassava, corn and marine algae). The comparison among these biomass used to adsorb copper from aqueous solution showed that marine algae have the highest uptake capacity (0.80 mmol/g). The study of adsorption and some effects to the copper uptake used the marine algae as the biosorbent have been conducted. In addition, binary system of copper and cadmium biosorption by the biosorbent has been also included. On the basis of the present study, *Padina* sp considered to have potential as biosorbents for future industrial use for the treatment of heavy metal-containing wastewater streams.

บทคัดย่อ

การดูดซับโลหะหนัก โดยวัสดุธรรมชาติหรือชีวมวลที่มีราคาต่ำเป็นขบวนการที่อ่อนของโลหะยึดติดกับชีวมวล อาจจะถูกใช้สำหรับการทำให้น้ำทิ้งที่มีโลหะหนักปนเปื้อนอยู่สะอาดขึ้นได้ โดยงานในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการค้นคว้า และศึกษาเกี่ยวกับ การยึดเกาะของทองแดงบนชีวมวลที่ได้มาจากธรรมชาติและมีราคาต่ำ 7 ชนิดคือ เปลือกมังคุด เปลือกสับปะรด กากฮ้อย มันสำปะหลัง ชังข้าวโพด เปลือกทุเรียน และสาหร่ายทะเล ซึ่งพบว่าสาหร่ายทะเลที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ให้ค่าความสามารถในการดูดซับทองแดงสูงที่สุดเมื่อเทียบกับชีวมวลอื่น ๆ (0.80 มิลลิโมล/กรัม) ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาถึงการดูดซับทองแดงของสาหร่ายทะเลโดยละเอียด อาทิ ผลของค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในระบบองค์ประกอบเดียว และการทดลองยังรวมถึงระบบสององค์ประกอบอีกด้วย และจากผลการศึกษาและวิเคราะห์ผลแล้วกล่าวโดยสรุปบนพื้นฐานของการศึกษาของงานวิจัยครั้งนี้สาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp มีความเป็นไปได้สูงมากที่จะถูกนำมาใช้เป็นสารดูดซับ สำหรับอุตสาหกรรมในอนาคตอันใกล้นี้ สำหรับการบำบัดน้ำเสียมีโลหะปนเปื้อนอยู่

Executive Summary

การดูดซึมโลหะหนัก โดยวัสดุสรธรรมชาติหรือขบวนการที่อื้อนของโลหะยึดติดกับชีวมวล อาจจะถูกใช้สำหรับการทำให้น้ำทิ้งที่มีโลหะหนักปนเปื้อนอยู่สะอาดขึ้น งานนี้ได้ทำการศึกษการดูดจับโลหะหนัก (ทองแดง) ของสารดูดซึมทั้งสิ้น 7 ชนิดจากชีวมวลที่มีราคาต่ำซึ่งพบว่าชีวมวล ซึ่งเตรียมมาจากชีวมวลของสาหร่ายทะเลที่มีชื่อว่า *Padina* sp ให้ค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุด จึงได้ทำการวิจัยครบวงจรต่อและพบว่าคุณสมบัติการดูดซึมของชีวมวลที่ได้จากสาหร่ายทะเล *Padina* sp สามารถดูดซึมทองแดงได้ในระบบที่มีโลหะหนักชนิดเดียวและพบว่าคุณสมบัติการดูดซึมโลหะหนักขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย และค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุดของการดูดซึม ณ ค่า pH 5 โดยใช้สาหร่ายทะเล *Padina* sp มีค่าเท่ากับ 0.80 มิลลิโมลต่อกรัม เมื่อใช้ชีวมวลดูดซึมทองแดง ปฏิกริยาในการดูดซึมพบว่าค่อนข้างเร็วโดย 90 % ของสมดุลเกิดขึ้นในช่วงเวลาเพียงประมาณ 15 นาที ในระบบการดูดซึม และการที่มีโลหะเบาบางชนิดปนเปื้อนในระบบการดูดซึม จะไม่ปรากฏผลกระทบที่มากนัก การศึกษาในระบบที่มีโลหะชนิดเดียวนี้ยังได้ทำการศึกษในระบบ Fixed bed ด้วย และสามารถอ่านค่า Breakthrough ได้

ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของสารดูดซึมจากสารละลายที่มีอื้อนอื่นปนอยู่ เช่นอื้อนโลหะเบา (โปแตสเซียม โซเดียม แคลเซียมและแมกนีเซียม) อื้อนโลหะหนัก (เงิน แมงกานีส โคบอลต์ นิกเกิล สังกะสี เหล็ก แคดเมียม และตะกั่ว) และกลุ่มอื้อนที่มีประจุลบ (EDTA คาร์บอเนต ซัลเฟต และ ฟอสเฟต) ได้ทำการศึกษพบว่า การดูดซึมทองแดงของสารดูดซึมมีผลกระทบโดยตรงจากอื้อนของโลหะหนักทุกชนิดที่ศึกษาและ EDTA (โดยมีการลดลงประมาณ 1.5 – 100 %) แต่จะมีผลกระทบน้อยมากในกรณีของอื้อนของโลหะเบาและกลุ่มอื้อนที่มีประจุลบชนิดอื่นปนอยู่

การทดสอบการดูดคายในแบบ Batch พบว่า สารละลายของกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 M ก็สามารถใช้เป็นสารตัวเร่งให้มีการคายกลับของโลหะหนักที่เกาะติดกับชีวมวลได้ดีมาก เส้นโค้งการดูดคายแบบ Batch ก็สามารถหาได้ตามทฤษฎีแล้วยังพบอีกว่า เมื่อมีการใช้สารดูดซึมหลาย ๆ ครั้ง ติดต่อกันก็สามารถใช้ได้และได้ทำการทดสอบจนถึง 5 รอบ ของการใช้งานและการใช้สารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 M ผสมกับแคลเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.5 M สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในแง่ความคงทนของสารดูดซึมได้เป็นอย่างดีในการใช้งานในลักษณะต่อเนื่องกัน ปฏิกริยาในการดูดคายก็ค่อนข้างเร็วและคล้ายคลึงกับขบวนการดูดซึมและอุณหภูมิก็นไม่มีผลใด ๆ ต่อขบวนการดูดคายเช่นกัน

กล่าวโดยสรุปบนพื้นฐานของการศึกษาของงานวิจัยครั้งนี้สาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp มีความเป็นไปได้สูงมากที่จะถูกนำมาใช้เป็นสารดูดซึม สำหรับอุตสาหกรรมในอนาคตอันใกล้นี้ สำหรับการบำบัดน้ำเสียมีโลหะปนเปื้อนอยู่

สารบัญ

Abstract	3
Executive Summary	4
บทที่ 1 บทนำ	6
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 บทนำ	7
2.2 โลหะหนักในแหล่งน้ำต่าง ๆ	7
2.3 เทคโนโลยีที่ใช้บำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน	12
2.4 การดูดซับโลหะโดยอาศัยชีวมวล	14
2.5 กลไกการดูดซับโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวล	16
2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวล	16
2.7 สรุปการสำรวจวรรณกรรม	17
บทที่ 3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของโครงการ	18
3.1 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	18
3.2 ขอบเขตของโครงการ	18
3.3 ข้อจำกัดของโครงการ	19
บทที่ 4 วิธีทำการทดลอง	20
4.1 เหตุผลสำหรับสภาวะการทดลองที่เลือก	20
4.2 วัสดุ อุปกรณ์ และชีวมวล	20
4.3 วิธีทำการทดลอง	21
บทที่ 5 ผลการทดลองและบทวิจารณ์	23
5.1 บทนำ	23
5.2 การศึกษาหาชีวมวลที่เหมาะสม	23
5.3 การดูดซับทองแดงจากสารละลายโดยอาศัยชีวมวลจากสาหร่ายทะเล	24
5.4 การละลายทองแดงออกจากชีวมวล	33
5.5 การดูดซับโลหะหนักโดยชีวมวลในระบบสององค์ประกอบ	40
บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง	46
บทที่ 7 การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ	47
บทที่ 8 เอกสารอ้างอิง	65

บทที่ 1

บทนำ

การปลดปล่อยน้ำเสียอุตสาหกรรมที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักลงสู่แม่น้ำธรรมชาติก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมมากมาย ซึ่งโรงงานอุตสาหกรรมที่เป็นแหล่งก่อกำเนิด น้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยโลหะหนักส่วนใหญ่จะเป็นอุตสาหกรรมประเภทการอบชุบโลหะ การผลิตพลาสติก การทำเหมืองแร่ หรือกระบวนการทางโลหะวิทยาต่าง ๆ เป็นต้น ในปัจจุบันนี้มีเทคโนโลยีหลายชนิดที่นำมาใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนัก (Chang และคณะ, 1977; Volesky, 1990) อาทิเช่น การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี การระเหยน้ำเสีย การสกัดโดยใช้สารเคมีและขบวนการใช้แผ่นฟิล์มบาง แต่อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีเหล่านี้ส่วนใหญ่จะมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้บำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักที่มีความเข้มข้นสูง หากนำมาใช้กับน้ำเสียที่มีปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักที่ปนเปื้อนในปริมาณต่ำ หรือแม้รวมกระทั่ง ถ้าข้อกำหนดให้การบำบัดน้ำเสีย ให้มีปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักต่ำ ๆ แล้วส่วนใหญ่จะไม่ค่อยมีประสิทธิภาพมากนักในแง่เศรษฐศาสตร์

ดังนั้นเทคโนโลยีอื่น ๆ ที่เป็นทางเลือกสำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ นั้นได้มีการศึกษาพัฒนาและวิจัยอย่างกว้างขวางในรอบ 20 ปีที่ผ่านมา (Fourest และคณะ, 1994; Holan และคณะ, 1993; Matheickal และคณะ, 1991; Tsezos, 1990; Volesky, 1994) เทคโนโลยีการดูดซับโดยชีวมวล (Biosorption) เป็นอีกหนึ่งเทคโนโลยีที่มีการพัฒนาและศึกษาสำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักที่มีความเข้มข้นต่ำ (Crist และคณะ, 1981; Kaewsam และ Yu, 2000; Tobin และคณะ, 1984; Volesky และคณะ, 1993; Yu และ Kaewsam, 1999 a-c, 2000; Yu และคณะ, 1999, 2000) เทคโนโลยีการดูดซับโดยชีวมวลเป็นการใช้ความสามารถของชีวมวลในการสะสมโลหะหนักจากน้ำเสียโดยการดูดซับหรือการดูดเกาะโดยทางเคมีและกายภาพของชีวมวลกับโลหะหนัก ชีวมวลที่นำมาใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับโลหะหนักนั้น อาทิ ฟังไจ แบคทีเรีย ยีสต์ สาหร่ายทะเล และอื่น ๆ (Deshkar และ คณะ, 1990; Huang และคณะ, 1990, 1991; Ozer และคณะ, 1994; Strardberg และคณะ, 1981; Tobin และคณะ, 1984) ชีวมวลเหล่านี้ส่วนใหญ่จะได้มาจากผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมหรือจากธรรมชาติซึ่งจะมีราคาต่ำ

การค้นหาชีวมวลที่มีราคาต่ำที่มีความเหมาะสมต่อการดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสียนั้นนับว่ามีความสำคัญมากและในประเทศไทยเองก็มีจำนวนของชีวมวลเป็นจำนวนมากซึ่งยังไม่มีการศึกษาอย่างเป็นระบบและครบวงจรในการนำมาใช้ในการดูดซับโลหะหนัก ดังนั้นโครงการศึกษาวิจัยในครั้งนี้จึงเป็นความจำเป็นอย่างเร่งด่วนในการค้นหาชีวมวลรวมทั้งศึกษาคุณสมบัติให้เข้าใจอย่างถ่องแท้ เพื่อที่จะได้พัฒนาใช้ชีวมวลที่มีอยู่ให้เกิดประโยชน์ต่อประเทศชาติต่อไป

บทที่ 2

วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

ในเนื้อหาบทนี้จะเป็นการค้นคว้าเกี่ยวกับองค์ความรู้ที่มีนักวิจัยอื่น ๆ ได้ทำการวิจัยที่เกี่ยวข้องหรือใกล้เคียงกับงานวิจัยโครงการนี้ เพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงการทำงานที่ซ้ำซ้อนกับนักวิจัยอื่นและใช้องค์ความรู้ที่มีอยู่แล้วให้เกิดประโยชน์สูงสุดจึงจำเป็นที่จะต้องทำการสำรวจวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องให้ถ่องแท้ชัดเจนซึ่งในการสำรวจวรรณกรรมครั้งนี้จะเริ่มตั้งแต่แหล่งกำเนิดน้ำเสียและผลกระทบหรือความมีพิษของโลหะหนักที่มีต่อสิ่งมีชีวิต การสำรวจวรรณกรรมยังให้ความสำคัญถึงเทคโนโลยีที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักอีกด้วย เพื่อจะให้เห็นภาพที่ชัดเจนเกี่ยวกับเทคโนโลยีที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน สำหรับการบำบัดน้ำเสีย อนึ่งการสำรวจวรรณกรรมจะแสดงให้เห็นถึงความจำเป็นที่ต้องนำเอาเทคโนโลยีการดูดซึมโดยอาศัยชีวมวลมาใช้ด้วย โดยจะอธิบายถึงการนำมาใช้การเตรียมและการนำกลับเอาชีวมวลมาใช้หลายๆ ครั้ง ในระบบบำบัดน้ำเสียซึ่งการสำรวจวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องจะพยายามแสดงให้เห็นภาพถึงประโยชน์ที่นำเอาเทคโนโลยีการดูดซึมโดยอาศัยชีวมวลมาใช้อย่างจริงจังในระบบอุตสาหกรรมต่าง ๆ

2.2 โลหะหนักในแหล่งน้ำต่าง ๆ

โลหะหนักก็คือกลุ่มของธาตุที่อยู่ในหมู่ 1B ถึง หมู่ 7B ในตารางธาตุและมีเลขอะตอมอยู่ระหว่าง 21-24 โดยไม่นับเอาแลนทาไนด์ (Lanthanides) โดยโลหะหนักที่เห็นกันและคุ้นเคยก็คือโครเมียม เหล็ก นิกเกิล ทองแดง สังกะสี เงิน แคดเมียม แพลตินัม ทอง พรอท ตะกั่ว และสารหนู (Connel, 1974; Friberg และคณะ, 1979; Phillips, 1977) และยักรวมถึงโลหะหนักที่มีชื่อที่ไม่คุ้นเคยหรือเป็นที่รู้จักน้อยกว่ากลุ่มแรกคือ เซเลเนียม ทอลเลียม อินเดียม พลวง บิสมัท และ เทลลูเรียม ซึ่งอาจพบได้ในชีวิตประจำวันแต่ค่อนข้างพบได้ยากมาก

ภายใต้สภาวะของสิ่งแวดล้อมทั่ว ๆ ไป อาจจะพบโลหะหนักที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทั้งสองกลุ่มในหลายรูปแบบทางเคมีโดยบางครั้งอาจจะละลายอยู่ในน้ำ หรือสิ่งมีชีวิตโดยคุณสมบัติทางชีววิทยาและความมีอยู่ปรากฏอยู่และพิษภัยต่อสิ่งมีชีวิตก็ขึ้นกับรูปแบบและสภาวะในด้านเคมีด้วย (Krenkel, 1975) ซึ่งรูปแบบที่พบก็อาจจะเป็นไอออนอิสระ โครงสร้างที่ซับซ้อนแบบอนินทรีย์หรือแบบอินทรีย์ ของผสมหรือปนเปื้อนกับก้อนฝุ่นดิน เป็นต้น

อย่างไรก็ตามไม่ว่าโลหะหนักจะอยู่ในรูปแบบใด เมื่อถูกปลดปล่อยลงสู่สายน้ำจำเป็นที่จะต้องเข้าใจถึงวงจรการเปลี่ยนไปรวมทั้งผลกระทบซึ่งเกิดจากโลหะหนักเหล่านี้โดยให้ความสำคัญต่อระบบทางสิ่งแวดล้อมด้วยว่า ปัจจัยใดส่งเสริมหรือเร่งให้เกิดความมีพิษต่อสิ่งมีชีวิต อาทิ pH ความเป็นเกลือ รวมทั้งการมีอยู่ของโลหะหนักอื่น ๆ อาจจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงขึ้นกว่าเดิมก็เป็นได้ (Forster และ Wase, 1993)

2.2.1 แหล่งกำเนิดโลหะหนัก

โลหะหนักหรือส่วนผสมของโลหะได้ถูกนำมาใช้ในขบวนการผลิตของผลิตภัณฑ์หลักหลายชนิดในระบบอุตสาหกรรม ดังนั้นอุตสาหกรรมเหล่านั้นก็เป็นแหล่งกำเนิดของโลหะหนักที่จะปนเปื้อนออกมาสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ (McKay, 1995) ในเนื้อหาในหัวข้อนี้จะอธิบายเกี่ยวกับของเสียที่มีการปลดปล่อยออกมาจากแหล่งอุตสาหกรรมต่าง ๆ รวมทั้งจะอธิบายถึงวิธีการบำบัดด้วยว่ามีการทำเช่นไรในปัจจุบันอย่างคร่าว ๆ ซึ่งอุตสาหกรรมที่จะขอยกตัวอย่างมีดังนี้คือ อุตสาหกรรมรูปโลหะ โรงงานหลอมหรือทำให้โลหะบริสุทธิ์ขึ้นกว่าเดิม ผลิตภัณฑ์สีและหมึกพิมพ์ต่าง ๆ โรงงานถลุงเหล็ก อุตสาหกรรมล้างและอัดรูปภาพ การฟอกย้อมหนัง อุตสาหกรรมแบตเตอรี่ เป็นต้น ซึ่งลักษณะน้ำเสียก็จะแตกต่างกันบ้างในแง่ของส่วนผสมของโลหะหนักที่ปนเปื้อนออกมาในแง่ของความเข้มข้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่าโลหะหนักที่ปนออกมาด้วยส่วนใหญ่ก็คือ อลูมิเนียม สารหนู แคดเมียม โครเมียม ทองแดง ตะกั่ว นิกเกิล เงิน และสังกะสี

(ก) การชุบโลหะ

อุตสาหกรรมเกี่ยวกับการชุบโลหะโดยทั่ว ๆ ไป ก็คือการชุบโลหะโดยไฟฟ้าการขัดผิวของโลหะ การทำแผ่นวงจรไฟฟ้า หรือการตัดเจาะไสโลหะต่าง ๆ การชุบโลหะจะเป็นวิธีการป้องกันการกัดกร่อนและเพิ่มความสามารถต่อการสูญเสียผิวโลหะซึ่งขบวนการชุบโลหะต่างๆ นี้ก็จะเป็นแหล่งกำเนิดน้ำเสียอีกชนิดหนึ่งเพราะจะต้องมีการนำโลหะไปจุ่มหรือแช่ในอ่างเพื่อจะทำการชุบโลหะ โดยโลหะหนักที่พบเห็นบ่อยที่ปนเปื้อนออกมากับน้ำทิ้งคือ โครเมียม แคดเมียม ทองแดง นิกเกิล เงิน และสังกะสี (Sag และ Kustal, 1997) และความเข้มข้นของโลหะหนักในน้ำเสียจากอุตสาหกรรมประเภทนี้ก็จะมึระดับที่แตกต่างกันออกไปตามขบวนการผลิตที่เกิดขึ้น

(ข) อุตสาหกรรมการหลอมและขึ้นรูปโลหะ

โดยอุตสาหกรรมชนิดนี้จะรวมทั้งการหลอมโลหะจากแร่ธาตุโดยตรงและที่หลอมและขึ้นรูปจากโลหะที่นำกลับมาใช้ใหม่ โดยอุตสาหกรรมหลักในแขนงนี้จะเป็นการหลอมและขึ้นรูปโลหะจำพวก ทองแดง ตะกั่ว เงิน และอลูมิเนียม การหลอมจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ การทำให้โลหะหลอมละลาย ซึ่งจะเป็นการให้ความร้อนเพื่อขับไล่ก๊าซและผลิตออกไซด์ของโลหะขึ้น รวมทั้งการกำจัดซัลเฟอร์ ออกจากโลหะในรูปของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ส่วนในขั้นตอนที่สองก็คือการหลอมละลายผงเหล็กต่อเนื่องจากขั้นตอนแรกแต่ในเตาหลอมจะมีอุณหภูมิสูงกว่าซึ่งจะทำให้เกิดเป็นโลหะแยกออกเป็นหลาย ๆ ชั้นขึ้นอยู่กับคุณสมบัติโลหะนั้น ๆ ซึ่งจะได้โลหะนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ของเสียจะอยู่ในรูปแบบของเหลวข้นและในรูปของสลัดจ์ซึ่งจะถูกกำจัดโดยวิธีฟล็อกบหรือเผา โดยส่วนใหญ่แล้วแคดเมียมและตะกั่วจะเป็นโลหะหนักที่พบเป็นประจำจากอุตสาหกรรมประเภทนี้ ส่วนโลหะชนิดอื่น ๆ ก็มีบ้างแต่ในปริมาณน้อย อาทิ ทองแดง สังกะสี เงิน นิกเกิล ตะกั่ว อลูมิเนียม และโครเมียม

(ค) สีมักพิมพ์

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากอุตสาหกรรมสีและหมึกพิมพ์จะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ (1) สีที่ใช้ทาภายนอกและภายในอาคารหรือโครงสร้างอื่น และ (2) สีที่ใช้ทาเคลือบ สำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ เครื่องจักรกล และ เฟอร์นิเจอร์ ส่วนผลิตภัณฑ์อื่น ๆ อาทิ น้ำยาวาณิช แลคเกอร์ กาวอีพอกซี น้ำยาล้างสี ซึ่งวัตถุดิบหลักที่ใช้สำหรับ อุตสาหกรรมของผลิตภัณฑ์เหล่านี้ก็คือ ผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบ เรซิน สารเคมี และผลสี ชนิดต่าง ๆ และโดยทั่วไปวัตถุดิบเหล่านี้จะมีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบอยู่เสมอ

อุตสาหกรรมผลิตสีและหมึกพิมพ์นั้นจะมีน้ำเสียที่ก่อกำเนิดจากขบวนการเสมอซึ่งมาจากการชะล้างต่าง ๆ ในขบวนการ รวมทั้งการหก การล้น การรั่วซึมที่เกิดขึ้นในแต่ละรอบของการผลิต ดังนั้นโลหะหนักที่พบก็มีดังนี้คือ ตะกั่ว โครเมียม นิกเกิล ทองแดง และอลูมิเนียม ซึ่งน้ำเสียเหล่านี้ระบบการบำบัดน้ำเสียของแต่ละเทศบาลที่ใกล้เคียงจะไม่สามารถบำบัดได้หมด การบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักจากอุตสาหกรรมประเภทนี้จะทำโดยปล่อยให้ตกตะกอนโดยแรงโน้มถ่วงของโลกแล้วจะทำให้ น้ำเสียมีความเป็นกลาง ส่วนสลัดจ์ ที่เกิดจากขบวนการบำบัดก็จะนำไปฝังกลบต่อไป

(ง) การกลั่นน้ำมัน

อุตสาหกรรมเกี่ยวกับการกลั่นน้ำมันจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากมายอาทิ สาร ไฮโดรคาร์บอนชนิดเบา น้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่องบิน ก๊าซโซลีน และ น้ำมันอื่น ๆ ซึ่งขบวนการกลั่นน้ำมันจะประกอบไปด้วยหลายขั้นตอน อาทิ การแยกส่วนประกอบต่าง ๆ ของน้ำมันดิบ การทำให้แตกตัวและจัดรูปใหม่ของโมเลกุล การจัดโดยอาศัยสารละลาย เป็นต้น ซึ่งจะขบวนการดังกล่าวจะก่อให้เกิดน้ำเสียและสลัดจ์ในปริมาณมากพอสมควร (Samiullah, 1990) ซึ่งน้ำเสียก็จะประกอบด้วยน้ำมันและโลหะหนัก และสลัดจ์ก็จะมีตะกั่วและโครเมียมเป็นส่วนผสมอยู่ด้วยก็เป็นไปได้ บางครั้งอาจจะมากกว่า 1000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (Samiullah, 1990) การบำบัดน้ำเสียของอุตสาหกรรมประเภทนี้ที่ใช้กันอยู่ก็คือการบำบัดโดยอาศัยวิธีทางชีวภาพ การฝังกลบ การเผาในเตาเผา

(จ) อุตสาหกรรมผลิตเหล็กและเหล็กกล้า

ขบวนการผลิตเหล็กและเหล็กกล้านั้นจะประกอบด้วยการหลอมละลายผงเหล็ก การทำให้ก้อน การเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูง การขึ้นรูปร้อน การขึ้นรูปเย็น การรีดร้อน-เย็น น้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมประเภทนี้จะเกิดจากขบวนการอบเย็นในขบวนการผลิต ซึ่งโลหะหนัก ที่พบในน้ำเสียส่วนใหญ่คือ แคดเมียม โครเมียม ทองแดง ตะกั่ว นิกเกิล และสังกะสี ซึ่งจะมีค่าความเข้มข้นที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งความเข้มข้นหรือปริมาณของโลหะหนักที่ปนเปื้อนก็จะถูกกำจัดโดยวิธีการปล่อยให้ตกตะกอน การเติมสารเคมี การกรองและการทำให้เป็นกลาง เป็นต้น ซึ่งการบำบัดในแต่ละขบวนการและโรงงานก็จะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับกำลังการผลิต

(ฉ) อุตสาหกรรมภาพถ่าย

อุตสาหกรรมประเภทนี้จะผลิตน้ำเสียออกมาค่อนข้างสูง (Benefield และคณะ, 1982) มีการนำเอาเงินที่มีค่าความเข้มข้นสูงมาใช้ในการทำฟิล์มสำหรับถ่ายภาพแล้วก็มีมีการนำแคดเมียมและโครเมียมมาใช้

ในขบวนการล้างฟิล์มโดยเฉพาะอย่างยิ่งในขบวนการล้างฟิล์มมีการใช้อ่างล้างฟิล์มที่มีสารเคมีเป็นจำนวนมากมาใช้และในขบวนการล้างฟิล์มในน้ำยาก็มีการใช้เงินที่มีความเข้มข้นสูง แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากเงินมีราคาค่อนข้างแพง ดังนั้นเทคโนโลยีการดึงเอาเงินกลับมาใช้ใหม่จึงค่อนข้างพัฒนาและสามารถดึงเงินกลับมาให้ได้ถึง 99% ซึ่งเทคโนโลยีที่ใช้ก็คือการใช้กระแสไฟฟ้าทำให้ประจุของเงินเกาะติดที่ประจุตรงข้ามนั่นเอง

(ข) อุตสาหกรรมฟอกหนัง

อุตสาหกรรมนี้ก็จะเป็นการทำหนังสัตว์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถใช้งานได้ อาทิ รองเท้า กระเป๋า และเครื่องหนังต่าง ๆ น้ำที่นำมาใช้ก็จะถูกใช้สำหรับแช่หมัก ใช้เป็นน้ำล้างหนังสัตว์ น้ำยังถูกใช้ให้เป็น ตัวทำละลายสีและหมึกต่าง ๆ ด้วย ในกรณีที่ต้องการย้อมสีหนัง รวมทั้งใช้สำหรับล้างทำความสะอาดอุปกรณ์และเครื่องจักรกลต่าง ๆ ด้วย และโลหะหนักที่พบส่วนใหญ่ก็จะเป็นโครเมียม เพราะเป็นส่วนหนึ่งของสารฟอกย้อมส่วนเทคโนโลยีของการบำบัดน้ำเสียก็จะอาศัยตกตะกอนโดยอาศัยสารเคมีเข้าช่วย

(ข) อุตสาหกรรมแบตเตอรี่

น้ำเสียที่เกิดขึ้นจะมีโลหะหนักจำนวนมากปนเปื้อนอยู่เสมอในอุตสาหกรรมประเภทนี้ โดยเฉพาะ เงิน สารหนู แคดเมียม ตะกั่ว และนิกเกิล (Gottlieb, 1995; Harrison และ Laxer, 1982) และ 2 ใน 3 ของตะกั่วในน้ำเสียจะเกิดจากโรงงานแบตเตอรี่ (Gottlieb, 1995)

ตารางที่ 2.1 กลุ่มอุตสาหกรรมกับโลหะหนักที่ใช้ในขบวนการผลิต

อุตสาหกรรม	โลหะหนักที่พบในน้ำเสีย								
	Ag	Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zu
- การชุบโลหะ	x			x	x	x		x	x
- การหลอมและขึ้นรูปโลหะ	x	x		x		x		x	x
- สีและหมึกพิมพ์		x			x	x		x	
- การกลั่นน้ำมัน					x			x	
- การผลิตเหล็กและเหล็กกล้า				x	x	x	x	x	x
- ภาพถ่าย	x								
- ฟอกหนัง					x				
- แบตเตอรี่	x			x			x	x	

อย่างไรก็ตามในตารางที่ 2.1 นี้ เป็นการสรุปเพียงแค่ว่าอย่างจากบางอุตสาหกรรมเพื่อให้เห็นภาพของแหล่งกำเนิดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนออกมาด้วยเท่านั้นในส่วนของอุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่ไม่ได้กล่าวถึง อาทิ อุตสาหกรรมอาหารการทำเหมืองแร่ ก็อาจจะการปนเปื้อนของโลหะหนักในน้ำเสียก็เป็นได้ แต่ในรายงานนี้จะไม่ให้รายละเอียดเพิ่มเติมไปมากกว่านี้เพราะไม่ใช่จุดประสงค์สำคัญนักในการทำโครงการวิจัยในครั้งนี้ ซึ่งหากผู้อ่านสนใจในอุตสาหกรรมใดที่นอกเหนือจากนี้ก็สามารค้นคว้าเพิ่มเติมได้

2.2.2 ปัญหาที่พบเมื่อมีโลหะหนักในระบบนิเวศ

ปัญหาที่มีโลหะหนักปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมแตกต่างไปจากรูปแบบของมลพิษชนิดอื่น (Patterson, 1985) ก็เนื่องจากโลหะหนักจะไม่สามารถย่อยสลายโดยวิธีทางชีววิทยาได้ รวมทั้งการเป็นพิษของโลหะหนักต่อระบบนิเวศนั้นก็สามารถเกิดได้ง่ายมากเพราะความเข้มข้นของโลหะหนักที่มีค่าต่ำก็สามารถเกิดความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตได้ โลหะหนักที่ก่อพิษเหล่านี้ระดับความรุนแรงจะขึ้นอยู่กับปริมาณและระยะเวลาที่สัมผัสกับโลหะหนักนั้น ๆ (Connel, 1974) ถึงแม้บางครั้งโลหะหนักบางชนิดจะถือว่ามีผลสำคัญต่อสุขภาพของสิ่งมีชีวิต แต่หากได้รับการสะสมในปริมาณที่มากเกินไป ก็ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพได้เช่นกันและโรคภัยที่เกิดจากโลหะหนักก็มีสองลักษณะคือ อันตรายนเฉียบพลันและก้อันตรายที่ก่อให้เกิดโรคเรื้อรัง เป็นต้น รวมทั้งภูมิคุ้มกันต่อพิษภัยของมนุษย์อาจจะแตกต่างกันไปด้วย (Friberg และคณะ, 1979)

ตารางที่ 2.2 ผลกระทบต่อสุขภาพของโลหะหนักบางชนิด

โลหะหนัก	ค่าขั้นต่ำที่เกิดอันตราย (มิลลิกรัม/ลิตร)	ผลกระทบต่อสุขภาพ
ตะกั่ว	0.05	- มีผลกระทบต่อตัวอ่อนในครรภ์ - ลดอัตราการตั้งครรภ์ - ลดความแข็งแรงของสเปิร์ม - ลดการทำงานของไต
แคดเมียม	0.005	- ทำให้เกิดโรคหลอดเลือดอักเสบ โรคปอด - ทำให้เกิดการวิงเวียนและอาเจียน - เกิดการปวดภายในกระดูก - ก่อให้เกิดมะเร็ง - ทำลายไต ปอด และ ตับ
ทองแดง	1.0	- ทำลายตับ ทำให้อาเจียนมากและวิงเวียน
นิกเกิล	ไม่กำหนด	มะเร็งปอด
โครเมียม	0.5	คัน อาเจียน วิงเวียน และสารก่อมะเร็ง
เหล็ก	1.0	อาการคัน วิงเวียน และอาเจียน
ปรอท	0.1	ทำลายระบบประสาท ตับ ไต
สังกะสี	ไม่กำหนด	อาเจียนและวิงเวียน

อย่างไรก็ตาม การสำรวจวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับเรื่องพิษภัยของโลหะหนักต่อสุขภาพนั้น ไม่ได้ทำอย่างสมบูรณ์ เพราะเกินขอบเขตของงานในโครงการวิจัยในครั้งนี้ ดังนั้นจึงได้แสดงให้เห็นพิษภัยของโลหะ บางชนิดที่สำคัญ ๆ เท่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 2.2

กฎหมายและพระราชบัญญัติที่เกี่ยวข้องกับข้อกำหนดถึงปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักที่ยอมให้ปนเปื้อนในน้ำเสียนั้นมีการกำหนดค่าต่าง ๆ ไว้เสมอ เพราะมลพิษที่เกิดขึ้นเนื่องจากโลหะหนักก่อนข้างอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตโดยทั่วไปรวมทั้งในหลาย ๆ ประเทศรวมทั้งประเทศ

ไทยก็มีแนวโน้มที่จะกำหนดให้กฎหมายมีความเข้มงวดขึ้นมากกว่าเดิมเรื่อย ๆ ดังนั้นภาคอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องจะต้องมีการพัฒนาเทคโนโลยีในการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนอยู่ให้ดีและทันสมัยอยู่ตลอดเวลาด้วย

2.3 เทคโนโลยีที่ใช้บำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน

ชนิดของเทคโนโลยีที่ใช้จะขึ้นอยู่กับขบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นหลัก (Crist และคณะ, 1992, 1994) โดยต้องคำนึงถึงว่าโลหะหนักมีการปนเปื้อนในระดับใด และอีกปัจจัยหนึ่งก็คือ น้ำหลังการบำบัดแล้ว มีการกำหนดคุณภาพที่ต้องการไว้ ณ จุดใด ในหัวข้อนี้ จะขออธิบายเกี่ยวกับเทคโนโลยีที่มีการใช้อยู่ในปัจจุบัน ซึ่งจะขอให้ข้อมูลดังนี้ ตามลำดับ คือ การใช้สารเคมีสำหรับการเร่งการตกตะกอน การลดโลหะหนักโดยความต่างศักย์ การใช้แผ่นฟิล์มบาง การใช้ผงถ่านกัมมันต์ ขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน การระเหย เทคโนโลยีอื่น ๆ เป็นต้น

2.3.1 การใช้สารเคมีสำหรับการเร่งการตกตะกอน

การตกตะกอนของโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจะทำให้ได้โดยเติมสารเคมีบางตัวเพื่อเปลี่ยนคุณสมบัติกายภาพของโลหะหนักแล้วจึงทำให้ตกตะกอนโดยอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลก (Kalin, 1997) สารเคมีที่ใช้ส่วนใหญ่ก็คือ โซดาไฟ ปูนขาว โซเดียมซัลไฟด์ โซดาแอช เป็นต้น เทคโนโลยีชนิดนี้จะสามารถใช้ได้ดีกับน้ำเสียที่มีอัตราการไหลหรือปริมาณมาก ๆ และมีความเข้มข้นของโลหะสูง แต่ความสามารถในการบำบัดก็จะขึ้นกับความเข้มข้นและชนิดของโลหะหนัก ความเข้มข้นของของแข็งที่มีโลหะปนเปื้อนอยู่ ความเข้มข้นของสารเคมีที่เติม รวมทั้งความเข้มข้นของน้ำมันและไขมันซึ่งรบกวนอยู่ในระบบอีกด้วย ซึ่งจะทำให้ขบวนการการตกตะกอนล่าช้ากว่าเดิมก็เป็นได้ นั่นก็แสดงว่าหากนำมาใช้กับขบวนการที่มีโลหะหนักในความเข้มข้นต่ำมาก ๆ ก็จะไม่เกิดความเหมาะสมในทางเศรษฐศาสตร์

2.3.2 การลดโลหะหนักโดยอาศัยความต่างศักย์ไฟฟ้า

วิธีการนี้อาศัยเซลล์ไฟฟ้าที่มีขั้วบวกและขั้วลบที่จมอยู่ในสารละลายที่นำไฟฟ้าได้ เมื่อมีการใส่กระแสและความต่างศักย์ให้กับระบบ โลหะหนักก็จะถูกกระตุ้นแล้วก็วิ่งไปเกาะที่ขั้วบวกทันทีนั้นก็แสดงว่าการจับโลหะหนักก็เกิดขึ้น แต่วิธีการนี้จะต้องใช้พลังงานไฟฟ้าสูงมากและส่วนใหญ่จะใช้กับโลหะที่มีราคาแพงเท่านั้น ดังนั้น วิธีการนี้ก็ไม่ค่อยแพร่หลายเท่าใดในการใช้บำบัดน้ำเสียที่มีโลหะปนเปื้อนในค่าความเข้มข้นที่ต่ำมาก ๆ

2.3.3 การใช้แผ่นฟิล์มบาง

เทคโนโลยีนี้ใช้ในเชิงพาณิชย์ที่ใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสีย ก็จะใช้วิธี Microfiltration, Ultrafiltration และออสโมซิสแบบย้อนกลับ (Solt และ Shirley, 1991) โดยจะต้องใช้เทคโนโลยีนี้ควบคู่กับการเติมสารเคมีเพื่อเร่งให้ตกตะกอนเสมอ ในส่วนของตะกอนที่ถูกดักไว้โดยแผ่นฟิล์มบาง ระบบนี้ต้องใช้พลังงานเพื่อให้เกิดความดันขับเคลื่อนของเหลวให้ผ่านแผ่นฟิล์มบางด้วยบางครั้ง หากน้ำเสียมีไขมันหรือน้ำมันปนเปื้อนก็จะต้องทำการกำจัดไขมันและน้ำมันก่อนเสมอ ซึ่งเกิดความยุ่งยาก ดังนั้น หากนำเทคโนโลยีนี้มาใช้กับน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักในปริมาณความเข้มข้นต่ำก็จะไม่เกิดความคุ้มในทางเศรษฐศาสตร์เช่นเดียวกันกับวิธีอื่น ๆ ที่ได้อธิบายมาก่อนหน้านี้แล้ว

2.3.4 การใช้ผงถ่านกัมมันต์

โดยปกติแล้วผงถ่านกัมมันต์ถูกนำมาใช้สำหรับการบำบัดของเสียที่เป็นพวกสารอินทรีย์ซึ่งจะมีน้อยมากที่จะนำมาบำบัดของเสียที่เป็นพวกสารอนินทรีย์ เช่น โลหะ (Montgomery, 1985) ซึ่งพบว่าวิธีการนี้จะไม่เหมาะสมในการบำบัดน้ำเสียที่มีองค์ประกอบของโลหะหนักปนเปื้อน ถึงแม้จะนำมาใช้จริงๆ ก็จะมีค่าความซับซ้อนและยุ่งยากเกิดขึ้นเสมอเพราะผงถ่านกัมมันต์จะมีความสามารถดูดซับโลหะที่ค่อนข้างจำกัด จึงต้องดำเนินการชะล้างโดยกรดอยู่เป็นระยะ ๆ เพื่อให้ผงถ่านกัมมันต์สามารถใช้งานได้อย่างต่อเนื่อง รวมทั้งการดูดซับก็จะอาศัยแรงดึงดูดระหว่างผงถ่านกัมมันต์และโลหะหนัก มีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ แล้วแรงดึงดูดก็จะต่ำไปด้วยและอีกสิ่งหนึ่งที่เป็นข้อจำกัดในการใช้เทคโนโลยีประเภทนี้ก็คือราคาของผงถ่านกัมมันต์ค่อนข้างสูง ดังนั้น หากสามารถหาสารดูดซับที่มีราคาต่ำกว่าก็น่าจะเป็นทางเลือกที่ดีกว่าซึ่งก็เป็นวัตถุประสงค์หลักสำหรับการดำเนิน โครงการวิจัยในครั้งนี้ด้วย

2.3.5 การแลกเปลี่ยนไอออน

การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้นั้น จะต้องเลือกใช้กับระบบที่สารปนเปื้อนมีรูปแบบในการแตกตัวเป็นไอออนได้ รวมทั้งสามารถละลายในน้ำได้ด้วย (Crist และคณะ, 1996) ประสิทธิภาพของการแลกเปลี่ยนไอออนก็จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของระบบไอออนวอนอกที่เกิดขึ้นชนิดของไอออน รวมทั้งความเข้มข้นของ ไอออน ปรมาณ ไหมมันและน้ำมันอีกด้วย (Kunin, 1985) แต่ราคาของเรซินซึ่งจะมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นค่อนข้างแพงสำหรับการดูดซับโลหะหนัก (Blanchard, 1984) อีกปัจจัยหนึ่งก็คือหากเรซินชนิดใดมีความสามารถในการดูดซับโลหะได้ดี ก็จะทำให้การชะล้างด้วยกรดต้องใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูงมาใช้ ซึ่งถือว่าเป็นการเพิ่มค่าในการปฏิบัติการแบบครบวงจรของการบำบัดอีกด้วย จึงไม่ค่อยเหมาะสมเท่าใดนัก สำหรับการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนโลหะหนักที่มีความเข้มข้นค่อนข้างต่ำ

2.3.6 การระเหย

การระเหยก็คือการทำให้ น้ำเสียกลายเป็นไอ แล้วก็เหลือเฉพาะโลหะหนักเท่านั้นนั่นเอง แต่พลังงานที่ใช้ก็จะสูงมากด้วย ซึ่งก่อให้เกิดความไม่คุ้มค่าทางเศรษฐกิจเป็นอย่างยิ่ง (Grosse, 1986)

2.3.7 การดูดซับโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวล

ถึงแม้ระบบการบำบัดทางชีวภาพจะไม่ถูกออกแบบมาโดยเฉพาะสำหรับการดูดซับโลหะหนักก็ตาม แต่จากการศึกษาที่หลากหลายในช่วง 10- 20 ปีที่ผ่านมาปรากฏว่า มีหลักฐานและการอ้างอิงจากนักวิจัยทั่ว ๆ ไปว่าชีวมวลสามารถดูดซับโลหะหนักได้ในปริมาณที่สูงพอสมควรซึ่งก็ถือว่าเป็นจุดสนใจร่วมของนักวิจัยรวมทั้งนักวิจัยในโครงการนี้ด้วยสำหรับการพัฒนาสืบเสาะ และค้นหาชีวมวลที่มีตามเหมาะสมสำหรับการดูดซับโลหะหนักเพื่อวัตถุประสงค์การบำบัดน้ำเสียโดยรายละเอียดการสำรวจวรรณกรรมจะเสนอเป็นหัวข้อ 2.4 ต่อไป

2.3.8 สรุปเทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสีย

โลหะหนักที่ปนเปื้อนมากับน้ำเสียนั้นจะสามารถบำบัดได้หลากหลายวิธีแต่การเลือกแต่ละเทคโนโลยีมีหลายปัจจัยมาคอยควบคุมเสมอ อาทิ ชนิดของโลหะ ความเข้มข้นของของเสียชนิดอื่น ๆ

ระดับความสะอาดของน้ำทิ้งที่ต้องการ การคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เป็นต้น ดังนั้นเพื่อให้เห็นภาพที่ชัดเจนจึงได้ขอเสนอการเปรียบเทียบของเทคโนโลยีต่าง ๆ ของข้อดีข้อเสียต่างดังตารางที่ 2.3 ข้างล่างนี้ ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบเทคโนโลยีบำบัดน้ำเสีย

คุณสมบัติ	เทคโนโลยี					
	การดูดซึมโดยชีวมวล	การตกตะกอน	การแลกเปลี่ยน	การดูดซึม	ฟิล์มบาง	การระเหย
ความเข้มข้นต่ำ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ
คุณภาพน้ำทิ้งหลังบำบัด (มิลลิกรัม/ลิตร)	<1	≤	<1	<1	≤	≤
การเปลี่ยนแปลง pH	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ
การเลือกบำบัดโลหะ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ
การใช้ได้กับโลหะ หลาย ๆ ชนิด	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ใช้ได้	ใช้ได้	ไม่เหมาะ
การปนเปื้อนของ สารอินทรีย์ในระบบ	ใช้ได้	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้
การนำมาใช้หลาย ๆ รอบ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ
ราคา	ใช้ได้	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ใช้ได้	ไม่เหมาะ	ไม่เหมาะ

2.4 การดูดซึมโลหะโดยอาศัยชีวมวล

การศึกษาในเรื่องการดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวลได้เริ่มแพร่หลายในลักษณะของการกำจัดเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาสิ่งแวดล้อม (ตัวอย่างเช่น Aderhold และคณะ, 1996; Aksu และคณะ, 1992; Kuyucak และ Volesky, 1988) ในหัวข้อนี้จะได้อธิบายถึงหลักการของการดูดซึมโลหะโดยอาศัยชีวมวล รวมทั้งหลักฐานที่ทำให้มีความน่าจะเป็นสำหรับเป็นทางเลือกใหม่ในการบำบัดน้ำเสียเพื่อทดแทนวิธีการเก่าๆ

หลักการในเรื่องการดูดซึมโลหะโดยอาศัยชีวมวลนั้นได้ก่อกำเนิดมาจากความรู้ที่ว่าสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กสามารถสะสมโลหะหนักภายในโครงสร้างของสิ่งมีชีวิตนั้น ๆ ได้ ซึ่งพบโดยทั่วไปเมื่อมีการสำรวจ (Phillips, 1977; Sakaguchi และ Nakajima, 1991) และพบว่าจะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมทางเคมีกายภาพและชีวภาพ ซึ่งกลไกในการสะสมที่เกี่ยวข้องคือการดูดซึม การตกตะกอนโดยอาศัยสารเคมี การก่อตัวเป็นก้อนใหญ่ และการส่งผ่านโมเลกุล เป็นต้น (Scott และ Palmer, 1990) ดังนั้นการดูดซึมโลหะหรือสารแขวนลอยต่างๆ ของของผสมหรืออนุภาคจากสารละลายโดยชีวมวลซึ่งได้จาก

ธรรมชาติทั้งในรูปที่สดและแห้ง (Kratovich และ Volesky, 1998, Veglio และ Beolchini, 1997) การดูดซึมโลหะโดยอาศัยชีวมวลยังเป็นขบวนการที่นำเอาชีวมวล ซึ่งมีราคาไม่แพงมาดูดซึม มลพิษออกไปจากสิ่งแวดล้อมซึ่งจะมีประโยชน์มาก ในการบำบัดน้ำเสีย ที่มีการปล่อยทิ้งออกมาจากภาคอุตสาหกรรม (Kuyucak, 1990; Volesky, 1987, 1990, 1994) โดยข้อได้เปรียบที่กล่าวมาข้างต้นนี้เองที่เป็นข้อกระตุ้นให้เกิดพัฒนาเทคโนโลยีประเภทนี้ขึ้น เพื่อการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งรวมถึงวัตถุประสงค์ของการดำเนินงานในโครงการนี้ด้วย ซึ่งจากประสบการณ์ที่นักวิจัยได้ดำเนินการมาประมาณ 5 ปี ที่ผ่านมา การค้นคว้าหาชีวมวลได้มีการทำกันมากมาย แต่อย่างไรก็ตามจำนวนของชีวมวลที่มีในระบบนิเวศมีค่อนข้างมาก จึงเป็นการยากที่นักวิจัยเพียงคนเดียวจะดำเนินการได้อย่างครอบคลุม ดังนั้นจะพบว่านักวิจัยในแต่ละประเทศก็จะพยายามศึกษาถึงคุณสมบัติของชีวมวลที่เขาสามารถหาได้ในท้องถิ่นที่ใกล้เคียงของเขาเท่านั้น ดังนั้นการทดลองโดยใช้ชีวมวลที่มีอยู่ในประเทศไทยของเราก็น่าจะเป็นอีกโอกาสหนึ่ง สำหรับการค้นหาชีวมวลที่มีคุณสมบัติที่ดีสำหรับการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งขอย้ำอีกทีว่านี่คือวัตถุประสงค์หลักสำหรับการศึกษารุ่นนี้

2.4.1 การสะสมของโลหะหนักโดยชีวมวลที่ยังมีชีวิตอยู่

กลไกการลดปริมาณโลหะหนักโดยชีวมวลที่มีชีวิตอยู่นั้น ได้มีการทดลองและศึกษามากมาย โดยเฉพาะในเรื่องของการนำมาใช้กับการบำบัดน้ำเสีย (Birnbaum และ คณะ, 1982) แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากปัญหาของสารพิษต่าง ๆ ทำให้ชีวมวลเหล่านั้นตายไปได้ ซึ่งก็เป็นปัญหาในการปฏิบัติงานในลักษณะต่อเนื่องตลอดเวลาและอีกองค์ประกอบหนึ่งที่ทำให้การใช้ชีวมวลที่ยังมีชีวิตอยู่นั้นมาใช้ก็คือโลหะหนักบางชนิดมีพิษและผลกระทบโดยตรงต่อชีวมวล (Gadd, 1990) แต่ข้อดีของระบบนี้ก็คือนอกจากการจัดการได้อย่างเหมาะสมแล้วการใช้งานจะมีลักษณะต่อเนื่องและไม่ต้องอาศัยสารเคมีใด ๆ ในการทำให้ชีวมวลกลับมาใช้ใหม่เลย และตัวอย่างของชีวมวลที่มีการนำมาใช้เพื่อการนี้ อาทิ แบคทีเรีย ยีสต์ ฟังไจ สาหร่ายทะเล ผักตบชวาและอื่น ๆ

2.4.2 การสะสมของโลหะหนักโดยชีวมวลที่ตายแล้ว

ข้อได้เปรียบที่เด่นชัดที่พบจากการทำการสำรวจวรรณกรรมพบว่า ถึงแม้ชีวมวลที่อยู่ในสภาพที่ตายแล้วก็ยังสามารถที่จะดูดซึมโลหะหนักได้ทั้งทางกายภาพและเคมี บางครั้งชีวมวลที่ยังมีชีวิตอยู่จะมีความสามารถในการดูดซึมโลหะหนักได้สูง เพราะมีระดับพลังงานในการขับเคลื่อนสูงกว่าแต่ความยากลำบากหรือข้อด้อยในเรื่องการรักษาสภาพสิ่งแวดล้อมเพื่อให้ชีวมวลนั้นคงสภาพอยู่และสามารถเจริญเติบโตได้นั้นเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องการนำมาใช้บำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมเช่นนี้ ซึ่งจะขอสรุปถึงข้อดีของการใช้ชีวมวลที่ตายแล้ว ดังนี้ (1) ในน้ำเสียไม่จำเป็นต้องปรับสภาพเพื่อให้ชีวมวลเติบโตและมีชีวิตอยู่ได้ (2) สามารถปรับสภาวะไป ณ จุดที่ต้องการได้ หากทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมโดยไม่คำนึงในการรักษาชีวมวลให้มีชีวิตตลอดไป (3) โลหะหนักสามารถลดได้และสามารถนำเอาสารดูดซึมกลับมาใช้ได้ โดยสารเคมี (4) สามารถเร่งการบำบัดน้ำเสียได้ตลอดเวลาโดยไม่ต้องคำนึงถึงการอยู่รอดของชีวมวล (5) ผลกระทบในด้านพิษภัยต่อชีวมวลไม่มีสำหรับการดูดซึมโลหะใด ๆ

2.5 กลไกการดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวล

คำว่า การดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวลนั้น จะหมายถึงการกระทำใด ๆ ที่ใช้ชีวมวลดูดซึมเอาโลหะหนักออกจากสารละลายหรือน้ำเสีย ซึ่งการเคลื่อนย้ายของโลหะหนักจากสารละลายหรือน้ำเสียไปเกาะติดอยู่กับชีวมวลนั้นจะเกิดขึ้นโดยกลไกที่เรียกว่า complexation, coordination, chelation, ion exchange, adsorption และ precipitation ซึ่งอาจจะเป็นเพียงกลไกเดียวหรือหลาย ๆ กลไกรวมกันก็ได้ และประจุบวกของโลหะหนักก็จะวิ่งไปเกาะติดกับชีวมวลที่มีประจุลบที่ผิว รวมทั้งองค์ประกอบที่ซับซ้อนอื่น ๆ ก็อาจจะเกิดไปเกาะติดกับชีวมวลด้วยก็ได้ หรือจะกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือประจุที่ผนังเซลล์ของชีวมวลที่ส่วนเกี่ยวข้องหรือมีปฏิสัมพันธ์ระหว่างผนังเซลล์และไอออนของโลหะ (Doyle และ คณะ, 1980) ซึ่งจะพบว่าหลักการคล้าย ๆ กับทฤษฎีการแลกเปลี่ยนไอออนนั่นเอง

2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซึมโลหะโดยอาศัยชีวมวล

การดูดซึมโลหะหนักของชีวมวลส่วนใหญ่แล้วได้ถูกอธิบายไว้ว่าขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวลและความสามารถในการดูดซึมหรือยึดเกาะได้ของผนังเซลล์ของชีวมวล ซึ่งขบวนการดังกล่าวนี้สามารถเกิดผลกระทบจากปัจจัยต่าง ๆ ได้มากมายทั้งปัจจัยทางเคมีและกายภาพ ซึ่งจะขออธิบายเพื่อให้เกิดภาพชัดเจนยิ่งขึ้นดังต่อไปนี้

(ก) ผลกระทบของ pH

ค่า pH ของสารละลายนับว่าเป็นค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญค่าหนึ่งในงานวิศวกรรม ซึ่งมีผลต่อการดูดซึมของชีวมวลเป็นอย่างสูงด้วย เพราะว่า pH จะส่งผลต่อองค์ประกอบเคมีของสารละลาย รวมทั้งแหล่งยึดเกาะในผนังเซลล์ของชีวมวลด้วย จากการสำรวจวรรณกรรมพบว่า ตัวดูดซึมที่ได้จากชีวมวลส่วนใหญ่จะมีพฤติกรรมคล้าย ๆ กับกรดอ่อน

(ข) เคมีของโลหะ

เนื่องจากโลหะหลากหลายชนิดพบว่ามีความสามารถจับยึดบนผนังเซลล์ได้ และก็มีระดับความสามารถในการยึดเกาะแตกต่างกันออกไปด้วยแล้วแต่ชนิดของโลหะและผนังเซลล์ของชีวมวล แต่การเข้าใจในเรื่องเคมีของโลหะค่อนข้างจะเป็นเรื่องที่ยุ่งยากและซับซ้อน เพราะจำนวนโลหะมีมากที่เข้าใจและจดจำ การสำรวจวรรณกรรมอาจจะไม่สามารถแสดงได้ทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามโลหะต่างชนิดกันย่อมส่งผลให้เคมีของโลหะแตกต่างกันไปด้วย ซึ่งจะทำให้การนำมาใช้หรือการเลือกใช้ชีวมวลจึงต้องคำนึงถึงด้วยตลอดเวลา

(ค) ผลกระทบของอุณหภูมิ

การศึกษาทั่ว ๆ ไป พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการดูดซึมโลหะหนักโดยชีวมวลค่อนข้างน้อย ตัวอย่างเช่น ในช่วงอุณหภูมิ 4 — 45 °C การดูดซึมสังกะสีและทองแดงโดยชีวมวลไม่มีผลใด ๆ (de-Rome และ Gadd, 1987; Faila และคณะ, 1976) และน้ำวิจัยอีกท่านหนึ่งก็แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิช่วง 20–60 °C เมื่อใช้สาหร่ายทะเลพันธุ์ *D. potatorum* และ *E. radiata* สำหรับการดูดซึมทองแดง ตะกั่ว และแคดเมียม มีผลน้อยมาก (Matheickal, 1998)

(ง) ผลกระทบของอิออนอื่น ๆ

Teszos (1983) พบว่า การดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวลนั้น การมีอิออนอื่น ๆ อยู่ในสารละลายนั้นจะทำให้ความสามารถในการดูดซึมเปลี่ยนแปลงไปมาก เพราะเหตุที่ว่าที่ผนังเซลล์ของชีวมวลมีจำนวนหรือจุดยึดเกาะของโลหะจำนวนจำกัด ซึ่งจะทำให้เกิดการแย่งชิงจุดยึดเกาะกันระหว่างอิออนต่าง ๆ ซึ่งก็จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซึม ตัวโลหะเบาที่จะมีความสามารถต่ำกว่าโลหะหนัก (Kuyucak และ Volesky, 1989 a – f; Tobin และคณะ, 1984)

2.7 สรุปการสำรวจวรรณกรรม

มลพิษของสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากโลหะหนักในน้ำเสีย นับเป็นปัญหาที่ท้าทายต่อความสามารถของนักวิทยาศาสตร์ และวิศวกรสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างยิ่ง ในปัจจุบันรวมทั้งในอนาคต ก็เนื่องมาจากโลหะหนักไม่สามารถทำลายได้ หรือแม้แต่ให้เกิดใหม่ก็ทำไม่ได้เช่นกัน และปริมาณของโลหะหนักที่เข้าสู่ระบบสิ่งแวดล้อมก็มากขึ้นเรื่อย ๆ จากภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ สุดท้ายก็ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของคน สัตว์ และสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ ด้วย มีการใช้เทคโนโลยีต่าง ๆ มากมายในการบำบัดน้ำเสียประเภทนี้ แต่เทคโนโลยีเหล่านั้นก็มีข้อด้อยและไม่เหมาะสมอยู่บ้าง ทั้งทางเทคนิคและทางต้นทุน ดังนั้นการค้นหาและพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ก็ได้เกิดขึ้น เพื่อจะได้เป็นไปตามกำหนดของกฎหมายของข้อบังคับต่าง ๆ เทคโนโลยีหนึ่งที่เกิดขึ้นมาและมีการค้นคว้ารวมทั้งในโครงการนี้ก็คือ เทคโนโลยีการดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวลก็ถูกพัฒนาขึ้น เพื่อวัตถุประสงค์ในการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนในขนาดของความเข้มข้นต่ำ ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ชีวมวลที่ตายเร็ว ในต่างประเทศมีการค้นหาชีวมวลมากมายหลายชนิด เพราะชีวมวลถือว่าเป็นทรัพยากรที่ล้ำค่าสำหรับการดูดซึมโลหะหนักและมีจำนวนชนิดมากมายที่เป็นประโยชน์ในทางเทคโนโลยีชีวภาพ ดังนั้นเป้าหมายของโครงการก็จึงอยู่ที่เสาะหาชีวมวลที่มีความสามารถในการดูดซึมได้ดี แล้วทำการพัฒนาต่อไปให้เหมาะสมสำหรับการบำบัดน้ำเสียต่อไป

บทที่ 3

วัตถุประสงค์และขอบเขตของโครงการ

งานของโครงการวิจัยนี้ได้แสดงผลการสำรวจวรรณกรรมและทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง แล้วในบทที่ผ่านๆ มาซึ่งในบทนี้จะกล่าวถึงวัตถุประสงค์และขอบเขต รวมทั้งข้อจำกัดต่างๆ ของโครงการ ซึ่งจะทำให้ผู้อ่านได้ทราบถึงเป้าหมาย รวมทั้งปัจจัยที่มีผลต่อความสำเร็จของโครงการ

3.1 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เป้าหมายของการศึกษาครั้งนี้ก็เพื่อค้นหาชีวมวลที่มีศักยภาพสำหรับการดูดซึมโลหะหนักออกจากน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยการเปรียบเทียบชีวมวลที่มีอยู่ในประเทศไทยทั้งสิ้น 7 ชนิด โดยโลหะที่ศึกษาในโครงการนี้คือ ทองแดง การทดลองในห้องปฏิบัติการยังจะทำการทดสอบถึงข้อได้เปรียบและเสียเปรียบในการใช้ชีวมวล หากนำมาใช้สำหรับการบำบัดน้ำเสียจริง ซึ่งการศึกษาก็จะรวมไปถึงการศึกษาในประเด็นของความสามารถในการดูดซึมในระบบ Batch กลไกการดูดซึม ปฏิริยาการดูดซึม และการทดลองในแบบหอดูดซึมขนาดเล็ก โดยชีวมวลที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือ เปลือกมังคุด เปลือกส้มป่อย กากอ้อย มันสำปะหลัง ชังข้าวโพด เปลือกทุเรียน และสาหร่ายทะเล

3.2 ขอบเขตของโครงการ

การศึกษาของพารามิเตอร์หรือปัจจัยที่สำคัญสำหรับการประเมินค่าความเหมาะสมในการใช้ชีวมวลสำหรับการดูดซึมโลหะ ซึ่งก็รวมไปถึงความสามารถในการดูดซึมที่สภาวะสมดุล ปฏิริยาและการเป็นไปได้ในการใช้ชีวมวลในคอลัมน์แบบ Fixed bed ซึ่งการศึกษาและเปรียบเทียบก็จะใช้เกณฑ์จากค่าพารามิเตอร์เหล่านี้เป็นฐานไปการอ้างอิง ในขณะที่เดียวกันขบวนการดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวลนั้นก็จะถูกกระทบด้วยปัจจัยทางกายภาพและเคมีอื่น ๆ ด้วย รวมทั้งน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมจริงๆ ก็จะมีสิ่งปนเปื้อนมากมาย ซึ่งจำเป็นต้องศึกษาควบคู่ไปด้วยเพื่อให้เห็นภาพที่ชัดเจน การศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะมีการใช้ชีวมวลหลาย ๆ ครั้ง ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เป็นสิ่งที่ดึงดูดต่อภาคอุตสาหกรรมเป็นอย่างยิ่ง ดังนั้น การศึกษาในระบบสมดุลแบบ Batch, ปฏิริยาในแบบ Batch และศึกษาผลที่เกิดขึ้นในคอลัมน์แบบ Fixed bed จึงจำเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งรายละเอียดของการทำการทดลองอธิบายได้ดังต่อไปนี้

(a) ปฏิริยาการดูดซึมที่สภาวะสมดุลแบบ Batch

1. พิจารณาคุณสมบัติของชีวมวลในการดูดซึมโลหะหนักและเปอร์เซ็นต์ในการดูดซึมโลหะหนัก
2. เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซึมโลหะหนักของชีวมวลทั้งหมด
3. ศึกษาสภาพที่สมดุลของปฏิริยาการดูดซึมเพื่อสร้าง Isotherm ของการดูดซึมสำหรับชีวมวลที่มีความสามารถในการดูดซึมที่ดี ภายใต้สภาวะที่ pH อุณหภูมิ , ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น รอบของการกวน และขนาดอนุภาคที่ใช้ในการดูดซึมต่าง ๆ
4. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้เพื่อให้เกิดการอธิบายในรูปที่ง่ายโดยอาศัยสมการคณิตศาสตร์

(b) ปฏิบัติการปฏิบัติการดูดซึมแบบ Batch

5. เขียนกราฟการเปลี่ยนแปลงของไอออน ณ เวลาต่าง ๆ กัน เพื่อดูปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับชีวมวล
6. ศึกษาปฏิกิริยาการดูดซึมโลหะหนัก รวมทั้งปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการดูดซึม อาทิ ความเข้มข้นเริ่มต้น , pH , อุณหภูมิ และขนาดของอนุภาคของชีวมวล

(c) ปฏิบัติการในคอลัมน์แบบ Fixed – bed

7. พิจารณาความสามารถในการดูดซึมโลหะหนักของชีวมวลในคอลัมน์ ซึ่งจะเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีแบบ Batch ในปฏิบัติการที่อธิบายมาก่อนหน้านี้ด้วย
8. พิจารณาผลกระทบของไอออนชนิดอื่น ๆ ที่ปะปนในระบบ
9. พิจารณาในประเด็นของการนำกลับเอาชีวมวลมาใช้ใหม่ (Regeneration) และการคายโลหะหนัก โดยใช้สารละลายชะล้างต่าง ๆ

(d) ปฏิบัติการแบบสององค์ประกอบหรือมากกว่า

10. จะทำการทดลองในสถานะที่ได้ทำมาในข้อ 1 – 9 แต่สารละลายตั้งต้นจะมีสององค์ประกอบหรือมากกว่า

3.3 ข้อจำกัดของโครงการ

ในเบื้องต้นโครงการวิจัยได้ตั้งเป้าทำการศึกษาระบบมากกว่าสององค์ประกอบ และใช้น้ำทิ้งจริงจากโรงงานอุตสาหกรรม เมื่อทำการศึกษาในการดูดซึมทองแดงแบบองค์ประกอบเดียวและการดูดซึมของทองแดงและแคดเมียมแบบสององค์ประกอบพบว่าสามารถทำนายและอธิบายพฤติกรรมต่าง ๆ โดยอาศัยทฤษฎีต่าง ๆ ที่มีอยู่แล้วได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม ซึ่งผลการทดลองต่าง ๆ ได้อธิบายโดยละเอียดในบทที่ 5 เรียบร้อยแล้ว แต่เมื่อทำการศึกษาการดูดซึมโลหะหนักในแบบมากกว่าสององค์ประกอบปรากฏผลว่า ได้ข้อมูลจากการทดลองแล้วทำการวิเคราะห์ผลปรากฏว่านักวิจัยยังไม่ค่อยชัดเจนในปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นมากนัก ดังนั้น ในรายงานการวิจัยครั้งนี้จึงยังไม่ได้รายงานผลของการทดลองในระบบมากกว่าสององค์ประกอบ แต่นักวิจัยได้วางแผนเพื่อศึกษาในประเด็นนี้ในอนาคตต่อไป

อนึ่งการศึกษาทั้งหมดเป็นการใช้สารละลายที่สังเคราะห์ภายในห้องปฏิบัติการทั้งหมดยังไม่ได้ทำการทดลองโดยใช้น้ำทิ้งจริงจากอุตสาหกรรม ก็เนื่องมาจากเหตุผลข้างต้นที่ยังไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการใช้สารละลายสังเคราะห์ได้อย่างครบถ้วนในทุกกระบวนการดูดซึม (มากกว่าสององค์ประกอบ) ดังนั้นนักวิจัยจึงยังไม่ได้นำน้ำทิ้งจริงจากอุตสาหกรรมมาใช้ในการทดลองดังกล่าว ด้วยเกรงว่าจะมีความซับซ้อนมากเกินไป เพราะโดยธรรมชาติแล้วในน้ำทิ้งจริงจากอุตสาหกรรมจะมีองค์ประกอบต่าง ๆ ภายในน้ำทิ้งเป็นจำนวนมาก แต่อย่างไรก็ตามในเป้าหมายหลักในการบำบัดน้ำเสียก็ย่อมหลีกเลี่ยง ไม่ได้ที่จะต้องมีการทดสอบโดยใช้น้ำทิ้งจริงมาใช้ในการทดลอง ซึ่งน่าจะเป็นหลังจากโครงการวิจัยที่จะดำเนินการอย่างต่อเนื่องของนักวิจัยสามารถอธิบายปรากฏการณ์ได้อย่างครบถ้วนแล้วเสียก่อน

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

ชั้น 14 อาคาร เอส เอ็ม ทาวเวอร์

เลขที่ 979/17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน

จ.พญาไท กรุงเทพฯ 10400

โทร. 298-0455 โทรสาร 298-0476

Home page : <http://www.trf.or.th>

E-mail : trf-info@trf.or.th



บทที่ 4

วิธีการทดลอง

การทดลองในครั้งนี้ ได้ทำการทดลองใน ห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี วิธีการทดลองและวัสดุ อุปกรณ์ รวมทั้งชีวมวลที่จะได้ อธิบายโดยละเอียดในบทนี้

4.1 เหตุผลสำหรับสถานะการทดลองที่เลือก

ชีวมวลที่ถูกนำมาใช้ในการทดลอง คือ เปลือกมังคุด เปลือกสับปะรด กากอ้อย มันสำปะหลัง ชัง ข้าวโพด เปลือกทุเรียน และสาหร่ายทะเล ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุเหลือใช้จากภาคการเกษตรกรรม ส่วน สาหร่ายทะเล (*Padina* sp) เป็นชีวมวลที่ก่อปัญหาในหมู่เกาะสุรินทร์ ภาคใต้ของไทย โดยเป้าหมายหลักก็ เพื่อหาชีวมวลที่มีราคาต่ำ เพื่อนำมาใช้พัฒนาเป็นสารดูดซับโลหะหนักในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงาน อุตสาหกรรม

ค่า pH ที่ใช้สำหรับการทดลองจะอยู่ในช่วง 1 – 6 เนื่องจากหากใช้ pH มากกว่า 6 อาจจะทำให้ ปรากฏการณ์ตกตะกอนของโลหะหนักในสารละลายก่อน ซึ่งไม่ใช่วัตถุประสงค์หลักของการศึกษาใน ครั้งนี้และอีกเหตุผลหนึ่งก็คือ หากค่า pH ต่ำมาก ๆ (ต่ำกว่า 1) หรือมีค่าเป็นด่างมาก ๆ (มากกว่า 8) ก็จะเป็นสถานะที่ห่างไกลจากระดับ pH ของน้ำเสียมาก ซึ่งจะไม่เหมาะสมสำหรับเรื่องการบำบัดน้ำเสีย โดยทั่วไป

โลหะหนักที่ศึกษาในครั้งนี้ คือ ทองแดง และแคดเมียม สาเหตุที่เลือกก็เพราะเป็นโลหะหนักที่ ก่อผลกระทบต่อสุขภาพของสิ่งมีชีวิตมาก หากมีการปลดปล่อยลงไปในน้ำทิ้ง แม้จะมีปริมาณเพียงน้อยนิดก็ ตามที่ ผลกระทบของโลหะเบา ก็จะเลือกใช้สำหรับการทดลอง เฉพาะกลุ่มอออนของโปรแตสเซียม โซเดียม แคลเซียม แมกนีเซียม เพราะเหตุว่ากลุ่มอออนกลุ่มนี้จะมีปริมาณสูง เมื่อเทียบกับกลุ่มอออนกลุ่ม อื่น ๆ ในสถานะทั่วไปของน้ำเสีย ซึ่งปรากฏการณ์ในน้ำเสียจริง ๆ นั้นจะเป็นองค์ประกอบแบบมากกว่า 1 องค์ประกอบเสมอ

4.2 วัสดุ อุปกรณ์ และชีวมวล

4.2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดจะเป็นชนิดเกรดสำหรับการวิเคราะห์สารละลายโลหะหนัก จะถูกเตรียมไว้ ในขนาดความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วจึงทำการเจือจางโดยใช้น้ำกลั่นแบบสองครั้งและปราศจากอออน ซึ่ง ภาชนะทุกชนิดที่ใช้จะถูกล้างอย่างสะอาดและชะโลมโดยกรดอ่อนก่อนเสมอ เพื่อล้างโลหะหนักที่ตกค้าง ในภาชนะทิ้งให้หมด สารละลายเจือจางและสารละลายมาตรฐานสำหรับใช้กับเครื่องสเปกโตรโฟโตเม ตริแบบดูดกลืนอะตอม จะทำการเตรียมเป็นการเฉพาะและใช้แล้วเตรียมใหม่ทุกครั้ง

4.2.2 ชีวมวลที่ใช้สำหรับการศึกษา

ชีวมวลที่ใช้สำหรับการทดลองครั้งนี้ทั้งสิ้น 7 ชนิด คือ เปลือกมังคุด เปลือกสับปะรด กากอ้อย มันสำปะหลัง ช้างข้าวโพด เปลือกทุเรียน และสาหร่ายทะเล (*Padina* sp) โดยชีวมวลทั้งหมดยกเว้นสาหร่ายทะเลได้มาจากการเก็บจากแหล่งเกษตรกรรม โดยทั่วไปบางครั้งก็ซื้อจากตลาดสดแล้วจึงนำเอาเปลือกของผลไม้มาใช้ อาทิ เปลือกมังคุด เปลือกทุเรียน เป็นต้น ส่วนสาหร่ายทะเลได้มาจากศูนย์วิทยาศาสตร์ทางทะเลภูเก็ต ซึ่งเก็บมาจากหมู่เกาะสุรินทร์ (อ่าวแม่ยาย) ทางตอนใต้ของประเทศไทย ซึ่งชีวมวลทั้งหมดจะถูกล้างแล้วตากแดดให้แห้งแล้วจึงนำมาบดให้มีขนาดตามที่ต้องการ แล้วจึงนำมาอบในเตาอบอีกที่ 60 องศาเซลเซียส ในห้องปฏิบัติการ

4.2.3 ขั้นตอนการเตรียมชีวมวลโดยสารเคมี

เนื่องจากชีวมวลที่แห้งแล้ว เมื่อนำมาใช้ในการทดลองจะมีการเปื่อย ซึ่งนักวิจัยพบจากการทดลองที่ผ่านมา ๆ มา (Kaewsam และ Yu, 2000; Matheickal, 1998) และได้พบว่าการแช่ในสารเคมีและอบความร้อนคู่กันจะทำให้ชีวมวลมีสภาพที่คงทนกว่าเดิม ดังนั้นขั้นตอนที่ทำการก็คือ นำชีวมวลแช่ในแคลเซียมคลอไรด์ ที่มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ ประมาณ 24 ชั่วโมง โดยมีการกวนอยู่ตลอดเวลา ค่า pH จะถูกปรับให้มีค่าค่อนข้างคงที่ประมาณ pH 5 โดยใช้กรดไนตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หยดลงเพื่อปรับ pH หากค่า pH เปลี่ยนไปแล้วจึงใช้น้ำกลั่นสองครั้งปราศจากไอออน ล้างให้สะอาดเพื่อกำจัดแคลเซียมส่วนเกินออกไปจากชีวมวล แล้วทำการอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในเตาอบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.3 วิธีทำการทดลอง

4.3.1 การดูดซึมโลหะหนักแบบ Batch

สำหรับการทดลองการดูดซึมโลหะหนักนี้ใช้เกลือไนเตรท ซึ่งมีความเข้มข้นของโลหะหนัก 2.0 มิลลิโมลาร์ และชีวมวลที่ทราบค่าน้ำหนักแล้วใส่ในบีกเกอร์ทำการกวนอย่างสม่ำเสมอเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้อยู่ในสภาพสมดุลทางเคมี และ pH ก็จะมีการควบคุมให้คงที่ ณ ค่าใดค่าหนึ่ง แล้วทำการกรองเอาชีวมวลออกจากสารละลาย ส่วนสารละลายใสก็นำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักที่ถูกดูดซึมโดยชีวมวลได้ต่อไป โดยเครื่องสเปกโตรโฟโตเมตรีแบบดูดกลืนอะตอม

4.3.2 ปฏิกริยาในการดูดซึม

การศึกษาเกี่ยวกับปฏิกริยาได้ศึกษาโดยใช้การกวนแบบต่อเนื่องในบีกเกอร์ ซึ่งมีสารละลายปริมาณ 500 มิลลิลิตร และใช้ชีวมวลขนาดน้ำหนัก 1 กรัม ลงในบีกเกอร์นั้น และจะทำการดูดเอาสารละลายที่ละ 1 มิลลิลิตร เพื่อตรวจสอบดูปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักที่มีอยู่ในบีกเกอร์ในแต่ละช่วงเวลาที่กำหนดไว้ ค่า pH ของสารละลายได้มีการตรวจวัดอยู่ตลอดเวลาและพยายามรักษาสภาวะค่า pH ให้คงที่ไว้เสมอ ซึ่งหากค่า pH เปลี่ยนไปก็จะทำการเติมกรดไนตริกหรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปเพื่อปรับค่า pH ให้ได้ความต้องการ และปฏิบัติการที่ศึกษาด้วยผลของความแตกต่างของอุณหภูมินั้นจะวางบีกเกอร์ในอ่างที่ควบคุมอุณหภูมิได้

4.3.3 การศึกษาในหอดูดูดซึมแบบ Fixed – bed

การทดลองในหอดูดูดซึมแบบ Fixed – bed นั้นจะทดลองในสภาวะอุณหภูมิห้องโดยใช้คอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1 เซนติเมตร โดยการอัดชีวมวลลงในคอลัมน์ดังกล่าว ซึ่งชีวมวลจะถูกอัดลงในคอลัมน์ด้วยความสูงต่าง ๆ ความที่การทดลองต้องการในภาพที่เปียกน้ำ แล้วปล่อยทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมง สารละลายของโลหะหนักจะถูกปั๊มผ่านท่อสายยางที่สามารถควบคุมอัตราการไหลได้ แล้วสารละลายขาออกก็จะถูกเก็บลงในหลอดทดลองแล้วนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโลหะหนักต่อไปโดยอาศัยเครื่องสเปกโตรโฟโตเมตรีแบบดูดกลืนอะตอม

4.3.4 การทดลองขององค์ประกอบที่มีมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบ

เนื่องจากการทดลองในระบบสององค์ประกอบหรือมากกว่ากับเป็นส่วนหนึ่งของเป้าหมายสำหรับโครงการนี้ ดังนั้นในบางการทดลองก็จะมีการศึกษาเช่นกัน โดยวิธีการศึกษาในหัวข้อ 4.3.1 - 4.3.3 ได้ ถูกนำมาใช้เช่นเดิมแต่สารละลายของโลหะหนักเริ่มต้นนั้นแทนที่จะเป็นองค์ประกอบเดี่ยวเช่นเดิมแต่จะมีองค์ประกอบมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบ และส่วนใหญ่ก็จะกำหนดแต่ละองค์ประกอบให้มีความเข้มข้นเท่ากันเสมอ ส่วนวิธีการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโลหะหนักนั้นก็ยังใช้วิเคราะห์โดยเครื่องสเปกโตรโฟโตเมตรีแบบดูดกลืนอะตอม เช่นเดิม แต่จะต้องวิเคราะห์ที่ละองค์ประกอบจนครบสำหรับทุกองค์ประกอบที่สนใจ

4.3.5 การควบคุมการทดลอง

การทดลองแต่ละการทดลองนั้นจะมีการทำซ้ำสองครั้งเสมอ ซึ่งจะมีการตรวจสอบค่าที่ได้หากมีค่าแตกต่างกันมากก็จะทำการทดลองซ้ำในครั้งที่สาม เพื่อให้เกิดความชัดเจนว่าค่าที่ถูกต้องควรจะเป็นค่าใด แต่ถ้าหากค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันก็จะรายงานผลโดยใช้ค่าเฉลี่ยจากสองการทดลอง การทดลองเพื่อตรวจสอบผลของการดูดซึมของภาชนะ เครื่องแก้วต่าง ๆ ได้ทดสอบก่อนเสมอเพื่อตัดค่าผลจากการใช้ภาชนะ ซึ่งการทดสอบพบว่าภาชนะที่ใช้สำหรับการทดลองทั้งหมดไม่มีการดูดซึมใด ๆ เกิดขึ้น

บทที่ 5

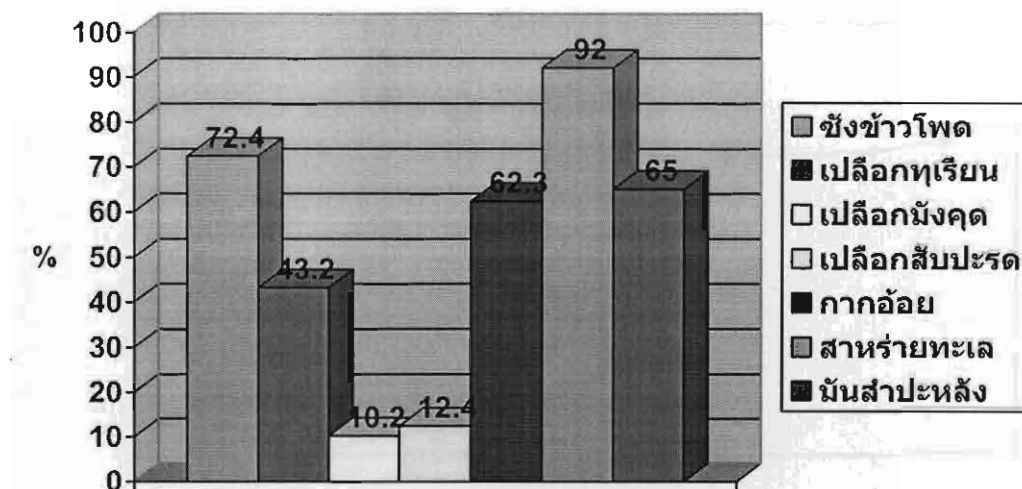
ผลการทดลองและบทวิจารณ์

5.1 บทนำ

ในบทนี้จะเป็นการแสดงผลการทดลองพร้อมคำวิจารณ์ที่เกี่ยวข้องในแต่ละการทดลอง โดยจะเริ่มจากการค้นหาชีวมวลที่ชัดเจนเหมาะสมสำหรับการดูดซึมทองแดงออกจากสารละลาย เมื่อได้ชีวมวลและก็จะทำการศึกษาละเอียดในระบบองค์ประกอบเคี้ยวถึงปัจจัยและองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีผลกระทบต่อค่าความสามารถในการดูดซึมของชีวมวล รวมทั้งในตอนท้ายของบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบ

5.2 การศึกษาหาชีวมวลที่เหมาะสม

วัฏจักรธรรมชาติหรือชีวมวลโดยทั่วไปแล้วมีมากมายหลายชนิด แต่เนื่องจากขบวนการบำบัดน้ำเสียที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันจะต้องใช้วัสดุสังเคราะห์ที่มีราคาแพง เช่น เรซิน ต่าง ๆ สำหรับการดูดซึมโลหะหนักออกจากรน้ำเสียเพื่อเป็นการหาชีวมวลที่มีความเหมาะสมหรือมีความสามารถที่จะทดแทนการใช้วัสดุสังเคราะห์ต่าง ๆ นั้น โครงการนี้จึงได้ตั้งเป้าหมายไว้ที่การหาชีวมวลที่มีราคาต่ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งชีวมวลที่ได้จากเศษพืชต่าง ๆ จากภาคเกษตรกรรมที่ไม่ก่อให้เกิดประโยชน์แล้ว อาทิ กากอ้อย เปลือกผลไม้ต่าง ๆ รวมไปถึงชีวมวลที่มนุษย์ต้องการกำจัดทิ้งอยู่แล้ว อาทิ สาหร่ายทะเล ซึ่งในโครงการนี้ได้เลือกเอาชีวมวลที่มาศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติในการดูดซึมในลักษณะดังกล่าว รวมทั้งเป็นวัสดุที่หาง่ายด้วย โดยชีวมวลที่เลือกมาใช้ คือ เปลือกมังคุด มันสำปะหลัง กากอ้อย เปลือกสับปะรด ชั่งข้าวโพด เปลือกทุเรียน และสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp และผลการทดลองเปรียบเทียบสำหรับการดูดซึมทองแดงได้แสดงดังในรูปที่ 5.1 ซึ่งจากรูปดังกล่าวพบว่าชีวมวลที่นำมาใช้ในการทดลองนั้น มีความสามารถในการดูดซึมทองแดงทุกชนิด แต่จะมีระดับของการดูดซึมที่แตกต่างกัน ซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้ก็น่าจะมีสาเหตุที่เป็นเช่นนี้ก็น่าจะมีสาเหตุมาจากองค์ประกอบภายในชีวมวลที่กลุ่มที่จะยึดเกาะโลหะหนักที่มีประจุบวกนั้นแตกต่างกัน และพบว่าเปลือกมังคุดและเปลือกสับปะรดให้ความสามารถในการดูดซึมค่อนข้างต่ำ กล่าวคือให้ค่าความสามารถในการดูดซึมแค่ 10.2 % และ 12.4 % เท่านั้น ในขณะที่เปลือกทุเรียนให้ความสามารถในการดูดซึมสูงขึ้น แต่ก็ยังได้เพียงแค่ 43.2 % ในกลุ่มที่ให้ค่าความสามารถในการดูดซึมทองแดงค่อนข้างสูงก็คือ มันสำปะหลัง กากอ้อย และชั่งข้าวโพด โดยมีค่าความสามารถในการดูดซึมเป็น 65 % , 62.3 % และ 72.4 % ตามลำดับ และชีวมวลที่ให้ค่าการดูดซึมสูงสุดที่พบสำหรับการทดลองครั้งนี้คือ สาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp โดยมีค่าความสามารถดูดซึมสูงสุดประมาณ 92 %



รูปที่ 5.1 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวล

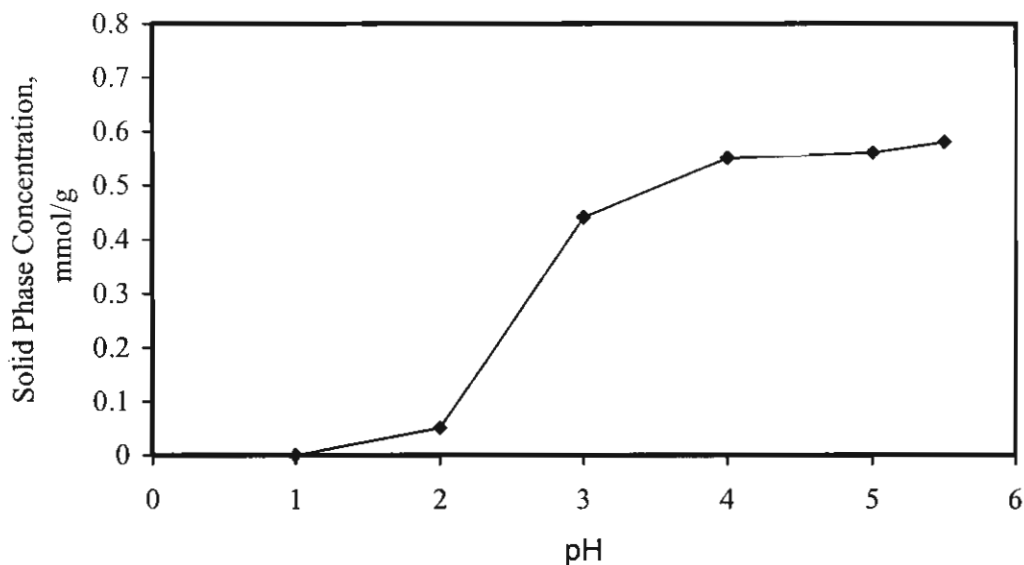
ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้อธิบายและแสดงในหัวข้อนี้ นักวิจัยจึงได้เลือกเอาสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp เป็นชีวมวลที่จะทำการศึกษาครบวงจรโดยละเอียดต่อไป ซึ่งจะได้อธิบายและแสดงผลต่าง ๆ ในหัวข้อ 5.3 เป็นต้นไป

5.3 การดูดซึมทองแดงจากสารละลายโดยอาศัยชีวมวลจากสาหร่ายทะเล

จากการผลการทดลองและบทวิจารณ์ในหัวข้อ 5.2 ที่ผ่านมามีพบว่าสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* Sp ให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงสูงเมื่อเทียบกับชีวมวลชนิดอื่น ๆ ที่ใช้ในการศึกษาดังนั้น เพื่อเป็นการศึกษาในรายละเอียดจึงใช้สาหร่ายทะเลพันธุ์ดังกล่าวเป็นชีวมวลหลักซึ่งจะได้เสนอผลการศึกษาพร้อมบทวิจารณ์ในหัวข้อนี้ต่อไป

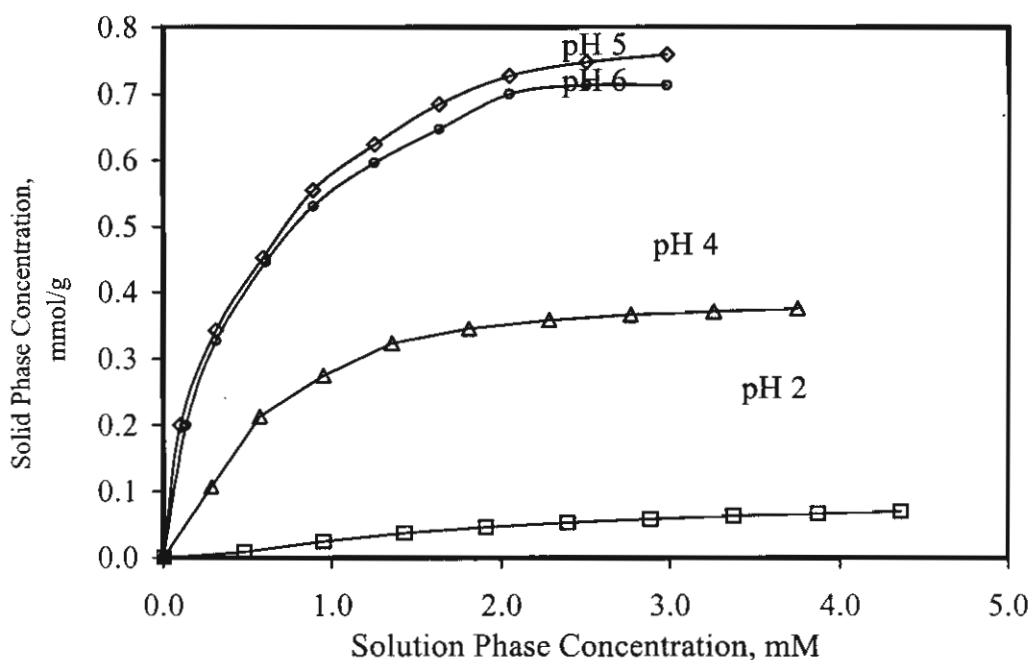
5.3.1 ผลกระทบของค่า pH ของสารละลายต่อความสามารถในการดูดซึม

จากการศึกษาที่ผ่านมา (Kaewsarn และ Yu, 2000; Matheickel, 1998) และในการสำรวจวรรณกรรมพบว่าค่า pH ของสารละลายมีผลโดยตรงต่อการดูดซึมโลหะหนักโดยอาศัยชีวมวล ดังนั้น การศึกษาถึงผลของค่า pH ของสารละลายต่อการดูดซึมทองแดงของสาหร่ายทะเลก็เลยถูกทำการศึกษาก่อน ซึ่งผลการทดลองถึงปริมาณของการดูดซึมทองแดงโดยเขียนเป็นความสัมพันธ์ในรูปกราฟเส้นก็ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 5.2 ซึ่งจะพบว่าที่ค่า pH ของสารละลายที่น้อยกว่า 2 ความสามารถในการดูดซึมของทองแดงของสาหร่ายทะเลมีค่าต่ำมาก เมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มสูงขึ้นค่าความสามารถก็สูงตามไปด้วยและจะสูงมากยิ่งขึ้นเป็นทวีคูณเมื่อค่า pH อยู่ระหว่าง 3 – 4 และพบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นประมาณ 5 กราฟจะมีสภาพเป็นค่าคงที่ที่สูงที่สุด ซึ่งจะสามารถสรุปได้ว่าค่า pH ของสารละลายมีผลเป็นอย่างยิ่งต่อการดูดซึมทองแดงของชีวมวลซึ่งเตรียมมาจากสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* Sp



รูปที่ 5.2 แสดงปริมาณทองแดงที่ถูกดูดซึมโดยสารดูดซึมที่เตรียมมาจากสาหร่ายทะเล พันธุ์ Padina Sp ณ ค่า pH ของสารละลายต่าง ๆ กัน

5.3.2 Isotherm ของการดูดซึม



รูปที่ 5.3 แสดง Isotherm ของการดูดซึมภายใต้สภาวะที่ค่า pH ของสารละลายคงที่

Isotherm ของการดูดซึมภายใต้สภาวะที่ค่า pH ของสารละลายคงที่ได้ถูกแสดงในรูปที่ 5.3 ซึ่งพบว่า Isotherm ของการดูดซึมมีลักษณะรูปร่างเป็น Isotherm แบบ 1-2 กล่าวคือมีความโค้งเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และมีค่าคงที่ Q_m ค่าหนึ่ง ๆ ซึ่ง Isotherm ของการดูดซึม ในลักษณะนี้จะแสดงถึงในช่วงเริ่มต้นการดูดซึมเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและจุดที่เกิดเป็นพันธะระหว่างชีวมวลกับโลหะหนักนั้นถูกลดจำนวนลงเรื่อย ๆ จน

สุดท้ายเกิดอิมิตัวและไม่สามารถดูดซึมโลหะได้ต่อไป สำหรับโมเดลสำหรับการดูดซึมนั้นได้นำเอาโมเดลของการดูดซึมของ Langmuir มาใช้สำหรับการทำความเข้าใจเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดูดซึมที่เกิดขึ้น โดยโมเดลนี้จะอยู่ในรูปของสมการดังนี้

$$q = \frac{bQ_{\max}C}{1+bc} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ซึ่ง q คือ ปริมาณของทองแดงที่ดูดซึม ณ สภาวะสมดุล (มิลลิโมล/กรัม) C คือ ความเข้มข้นของสารละลายทองแดง (มิลลิโมลาร์) $Q_{\max}$ คือ ค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุดของชีวมวลและ b คือ ค่าคงที่และในการพิจารณาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ณ สภาวะสมดุล สมการที่ (1) จะถูกเขียนใหม่ในรูปของกราฟเส้นตรงดังนี้คือ

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{c}{Q_{\max}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ซึ่งพารามิเตอร์ในสมการที่ (2) จะสามารถหาค่าได้โดยการอาศัยสมการถดถอยสำหรับการวิเคราะห์หาค่าซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าจากข้อมูลในแต่ละชุดเอา Isotherm ของการดูดซึมได้คำนวณไว้และแสดงในตารางที่ 5.1 ดังนี้

ตารางที่ 5.1 ค่าคงที่ของ Isothesm แบบ Langmuir สำหรับการดูดซึมทองแดง

pH	$Q_{\max}$ (มิลลิโมล/กรัม)	b	r^2
2	0.17	6.23	0.99
4	0.46	7.14	0.99
5	0.80	7.98	0.99
6	0.79	7.95	0.99

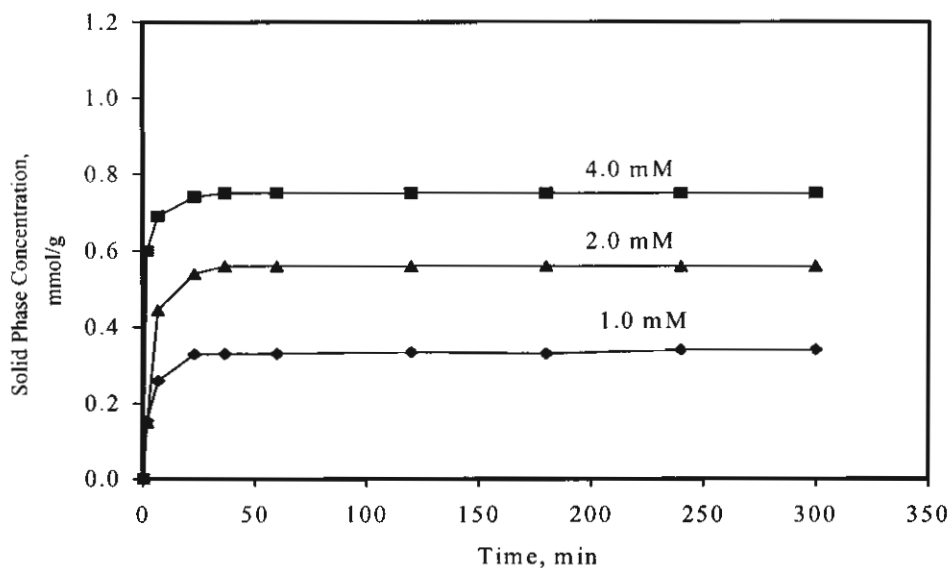
จากผลการทดลองและผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 5.1 พบว่า ค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุด ($Q_{\max}$) เพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลที่คล้ายคลึงกันกับผลการทดลองในเรื่องของผลกระทบของ pH ที่อธิบายมาแล้วในหัวข้อ 5.3.1 และการเปรียบเทียบค่าของความสามารถในการดูดซึมสูงสุด ($Q_{\max}$) กับผลการทดลองของนักวิจัยอื่น ๆ พบว่ามีค่าค่อนข้างสูง (การเปรียบเทียบระหว่างชีวมวลทั้ง 7 ชนิดที่ศึกษาได้แสดงไว้แล้ว ในหัวข้อ 5.2) คือมีค่าประมาณ 0.80 มิลลิโมล/กรัม

ตารางที่ 5.2 ความสามารถในการดูดซึมทองแดงสำหรับสารดูดซึมชนิดต่าง ๆ

สารดูดซึม	เอกสารอ้างอิง	$Q_{\max}$
Lignite	Allen และ Brown, 1995	0.10
S. fluitans	Kratochvil และคณะ, 1997	0.96
A. nodosum	Chong และ Volesky, 1995	0.99
C. vulgaris	Aksu และคณะ, 1992	0.67
Vaucheria sp.	Crist และคณะ, 1981	0.60
Z. ramigera	Aksu และคณะ, 1992	0.46
Pseudomonas aeruginosa	Chang และคณะ, 1997	0.30
R. arrhizus	Tobin และคณะ, 1984	0.25
Aspergillus oryzae	Huang และคณะ, 1991	0.07
E. radiata	Matheickal, 1998	1.11
D. potatorum	Matheickal, 1998	1.30
L. japonica	Matheickal, 1998	1.12
Padina sp	การศึกษาในครั้งนี้	0.80

5.3.3 ปฏิริยาของการดูดซึม

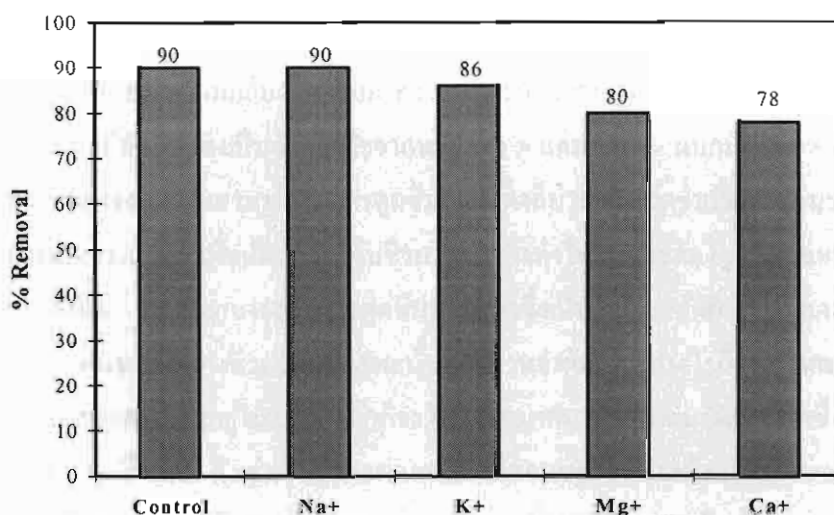
ในกราฟรูปที่ 5.4 ได้แสดงผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาเรื่องปฏิริยาของการดูดซึมทองแดง โดยใช้ชีวมวลที่เตรียมมาจากสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp. ในสารละลายที่มีค่าความเข้มข้นแตกต่างกัน ซึ่งจากการทดลองพบว่าประมาณ 90% ของทองแดงได้ถูกดูดซึมในตัวชีวมวลภายในระยะเวลาประมาณ 15 นาทีหลังจากการทดลองและหลังจาก 15 นาที ดังกล่าวแล้วอัตราการดูดซึมค่อนข้างต่ำจนถึงเวลาประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นไม่มีการดูดซึม ซึ่งจากทุกค่าความเข้มข้นของสารละลายที่มีทองแดงปนอยู่นั้นมีลักษณะเหมือนกัน



รูปที่ 5.4 ปฏิกริยาการดูดซึมทองแดงโดยสารดูดซึมที่เตรียมจากสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp. ที่มีค่าความเข้มข้นของสารละลายแตกต่างกัน

5.3.4 ผลของไอออนของโลหะเบา

ผลของไอออนของแคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและ โพแทสเซียม ซึ่งทดสอบที่ละตัวในสารละลายต่อการดูดซึมทองแดงว่ามีความสามารถเป็นเช่นไรบ้างนั้นได้ทำการทดลองโดยใช้ไอออนที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้นที่มีค่าความเข้มข้นที่ 10 มิลลิโมลาร์ ซึ่งผลการทดลองได้แสดงว่าเปรียบเทียบไว้ในรูปที่ 5.5 ซึ่งจะพบว่าผลของการที่มีไอออนของโซเดียมรบกวนในระบบแทบจะไม่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซึมทองแดง ส่วนไอออนของโพแทสเซียม แมกนีเซียมและแคลเซียมนั้นทำให้ความสามารถในการดูดซึมของชีวมวลมีค่าลดลงประมาณ 4 %, 10 % และ 12 % ตามลำดับ ซึ่งผลของการรบกวนจากไอออนของโลหะเบาเหล่านี้มีค่าน้อยมาก ซึ่งนับว่าเป็นผลดีต่อระบบการบำบัดน้ำเสียเป็นอย่างมาก ซึ่งเมื่อเทียบกับวิธีที่ใช้ผงเรซินในขบวนการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นโลหะเบาจะส่งผลกระทบต่อรุนแรงกว่านี้มาก ดังนั้นการใช้เทคโนโลยีนี้จึงมีผลดีกว่าเมื่อเทียบกับใช้ผงเรซิน



รูปที่ 5.5 แสดงผลของโลหะเบาท่ีรบกวนการดูดซึมทองแดงโดยชีวมวล

5.3.5 ผลของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น ๆ

สำหรับผลการทดลองเกี่ยวกับผลของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น ๆ ได้แสดงในตารางที่ 5.3 ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าการดูดซึมทองแดงโดยชีวมวลนั้นเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรบ้าง ซึ่งจากการทดลองทั้งหมดพบว่าเมื่อมีโลหะหนักชนิดอื่น ๆ ปนอยู่ในระบบความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลจะลดลงและหากค่าความเข้มข้นของโลหะหนักชนิดนั้น ๆ ยิ่งมีค่าสูงมากเท่าใดก็จะยิ่งทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลงมากเป็นเท่า นั้น จากตารางพบว่าไอออนของเงินเป็นไอออนที่มีความสามารถในการแข่งขันกับไอออนของทองแดงต่ำที่สุด เพราะสามารถทำให้ค่าความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลงไปเพียงแค่ 7.9 % และ 19.6 % เท่านั้นหากความเข้มข้นของสารละลายเป็น 2 และ 4 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ และพบว่าไอออนของตะกั่วเป็นไอออนที่แข็งแกร่งมากที่สุดในการแข่งขันไปจับเกาะที่ชีวมวล เมื่อแข่งกับไอออนของทองแดงโดยจะทำให้ค่าความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลงถึง 64 % และ 90 % เมื่อสารละลายเริ่มต้นเป็น 2 และ 4 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ สำหรับไอออนชนิดอื่น ๆ พบว่าไอออนของแมงกานีสและโคบอลต์มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลง 17.4 % และ 36.6 % ตามลำดับ ในขณะที่ไอออนของสังกะสีและเหล็กลดลงความสามารถของชีวมวลลง 29.6 % และ 19.6 % ตามลำดับ และโดยทั่วไปแล้วจะสามารถจัดลำดับของผลกระทบจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ คือ ตะกั่ว > ทองแดง > นิกเกิล > โคบอลต์ > สังกะสี > เหล็ก > แมงกานีส > เงิน

ผลกระทบของโลหะเบา (อธิบายแล้วในหัวข้อ 5.3.4 ที่ผ่านมา) กับผลกระทบของโลหะหนักพบว่ามียผลคล้ายคลึงกันมากกล่าวคือทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลง รวมทั้งจากการสำรวจวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องและผลการทดลองของการศึกษารั้งนี้สามารถสรุป ได้ว่าผลกระทบของโลหะเบามีน้อยกว่าผลกระทบของโลหะหนัก ซึ่งยังสามารถสรุปไปได้ดังเช่น

การศึกษาของ Benjamin และ Leckei (1981) ที่พบว่า หากมีอิออนของโลหะไม่ว่าจะเป็นชนิดเบาหรือหนักหากมีมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบย่อมจะทำให้การดูดซึมของชีวมวลลดความสามารถลงไป

ซึ่งผลการทดลองมีความคล้องจองกับค่าความสามารถในการดูดซึมของโลหะเป็นอย่างดีดังจะพบว่าค่า Affinity จะมีลำดับเรียงเป็นลำดับ คือจากทองแดง > แคลเซียม > แมกนีเซียม > โพแทสเซียม > โซเดียม ซึ่งการลดลงของความสามารถในการดูดซึมทองแดงก็น่าจะมาจากว่าเมื่อมีอิออนชนิดอื่น ๆ ปนอยู่ในระบบก็จะเกิดการแย่งชิงเพื่อเกิดพันธะกับชีวมวลนั่นเองทำให้ชีวมวลต้องดูดซึมโลหะมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบ ดังนั้น ความสามารถในการดูดซึมทองแดงซึ่งเป็นโลหะหลักก็ย่อมจะลดลงเป็นธรรมดา เพราะบริเวณที่เกิดพันธะระหว่างชีวมวลกับโลหะนั้นมีจำนวนจำกัด แต่อย่างไรก็ตามหากมองลงไปถึงผลที่เกิดขึ้นเมื่อมีโลหะเบารบกวนอยู่ในระบบแล้วก็จะไม่ส่งผลมากมายอย่างเด่นชัดมากนักซึ่งบางครั้งก็ไม่ได้ลดค่าของการดูดซึมเลย ดังเช่น ในการทดลองนี้ อิออนของโซเดียมไม่มีผลใดๆเลย และผลการทดลองในหัวข้อนี้ยังสอดคล้องกับการศึกษาของ Chong และ Volesky (1995) อีกด้วย

ตารางที่ 5.3 ผลของอิออนของโลหะหนักอื่น ๆ ต่อการดูดซึมทองแดง

โลหะหนัก	ความเข้มข้นของโลหะหนัก (มิลลิโมลาร์)	% ค่าการดูดซึมสัมพัทธ์
ไม่มีโลหะอื่นปน	-	100
เงิน	2	90.3
	4	80.4
แมงกานีส	2	82.6
	4	74.3
เหล็ก	2	80.7
	4	70.1
สังกะสี	2	70.1
	4	52.3
โคบอลต์	2	63.4
	4	44.3
นิกเกิล	2	58.2
	4	32.8
แคดเมียม	2	54.3
	4	28.0
ตะกั่ว	2	36.1
	4	10.0

5.3.6 ผลของกลุ่มอ็อกซอน

ตารางที่ 5.4 ผลของกลุ่มอ็อกซอนที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมทองแดง

กลุ่มอ็อกซอน	ความเข้มข้นของกลุ่มอ็อกซอน (มิลลิโมลาร์)	% การดูดซึมสัมพัทธ์
ไม่มีกลุ่มอ็อกซอนปน	-	100
EDTA	1	50.0
	5	8.5
	10	2.8
	15	1.4
	20	0.0
ซัลเฟต	1	93.2
	5	91.1
	10	90.3
	15	86.5
	20	84.2
ฟอสเฟต	1	97.2
	5	94.6
	10	93.2
	15	93.1
	20	89.5
คาร์บอเนต	1	97.2
	5	97.2
	10	97.2
	15	97.2
	20	97.2

จากตารางที่ 5.4 จะเห็นว่า EDTA ที่ใช้จะเป็นสารเคมีที่ซับซ้อนที่แสดงผลกระทบต่อการดูดซึมทองแดงของชีวมวลมากที่สุด ซึ่งน่าจะนำมาใช้ในวัตถุประสงค์ของการนำกลับเอาชีวมวลมาใช้ใหม่หรือใช้หลายรอบน่าจะเป็นการดี ส่วนอีก 3 กลุ่มอ็อกซอน ที่ใช้ในการทำการทดสอบนั้นจะพบได้โดยทั่วไปในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยทั่ว ๆ ไป ดังนั้น ในการทดลองนี้จึงทดลองดูผลกระทบของกลุ่มอ็อกซอนดังกล่าวและพบว่าจากผลการทดลอง ผลกระทบของกลุ่มอ็อกซอนในลักษณะทั่ว ๆ ไปนั้นจะมีค่าแตกต่างกันไปในการลดความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลและไม่มีกลุ่มอ็อกซอนใดเลยที่ส่งเสริมให้ชีวมวลมีความสามารถในการดูดซึมทองแดงสูงขึ้น และยังพบอีกว่าหากความเข้มข้นเริ่มต้นของกลุ่มอ็อกซอนมี

ค่าสูงขึ้นก็จะยังมิผลทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลง แต่อย่างไรก็ตามในกรณีของกลุ่มอออนประเภทคาร์บอเนต เมื่อเปลี่ยนค่าความเข้มข้นเริ่มต้นปรากฏว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ทั้งสิ้น

EDTA ที่ใช้ในการทดลองแม้จะมีความเข้มข้นต่ำ อาทิ ที่ 1 มิลลิโมลาร์ พบว่ามีความสามารถสูงมากที่จะทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงลดลงอย่างมากถึงกว่า 50 % และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสูงขึ้น ความสามารถของชีวมวลก็ยังลดลง ซึ่งจากตัวเลขจะพบว่าชีวมวลสามารถดูดซึมทองแดงได้น้อยกว่า 10 % เมื่อค่าความเข้มข้นของ EDTA เพิ่มขึ้นเป็น 5, 10, 15 และ 20 มิลลิโมลาร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งหาก EDTA เพิ่มค่าความเข้มข้นเป็น 20 มิลลิโมลาร์ ชีวมวลจะไม่สามารถดูดซึมทองแดงได้เลย

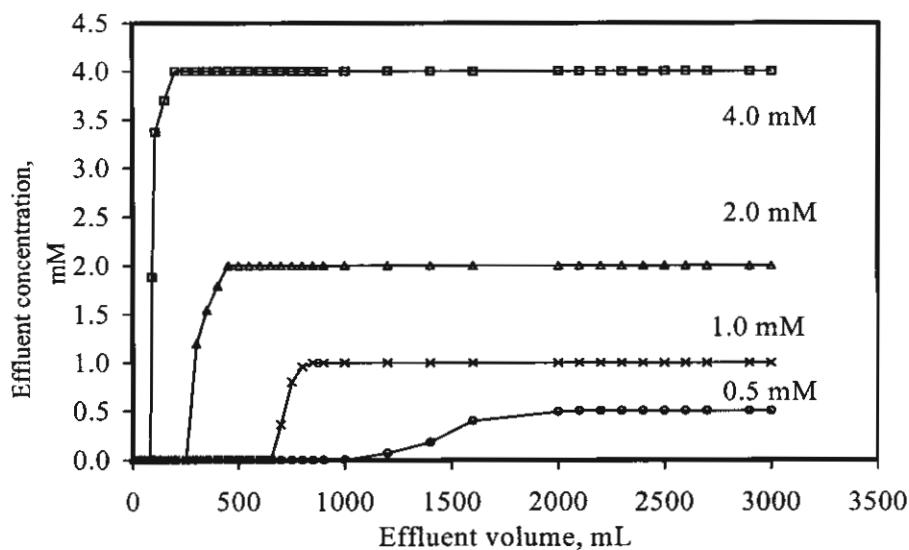
ในส่วนกลุ่ม อออน ประเภทซัลเฟต, ฟอสเฟต, คาร์บอเนต นั้น กลุ่มอออนประเภทซัลเฟตมีผลกระทบในแง่ลดความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลได้ดีที่สุด โดยที่ค่าความเข้มข้นของกลุ่มอออนประเภทซัลเฟตที่ 20 มิลลิโมลาร์ จะทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลงจากเดิม 11.5 % และหากความเข้มข้นของกลุ่มอออนประเภทซัลเฟตที่ 20 มิลลิโมลาร์ จะทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลงจากเดิม 11.5 % และหากความเข้มข้นของกลุ่มอออนลดลงเป็น 15, 10, 5 และ 1 มิลลิโมลาร์ แล้วความสามารถในการดูดซึมโลหะหนักประเภททองแดงนั้นจะเป็น 86.5, 9.03, 91.1 และ 93.2 % ตามลำดับ ในขณะที่หากมีกลุ่มอออนประเภทฟอสเฟตรบกวนในระบบก็จะทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลลดลงประมาณ 10 % กล่าวคือ มีค่าเป็น 10.5, 6.9, 5.4 และ 2.8 % เมื่อใช้ความเข้มข้นของกลุ่มอออนประเภทนี้เป็น 20, 15, 10, 5 และ 1 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ในกรณีของกลุ่มอออนประเภทคาร์บอเนตจะมีผลเพียงเล็กน้อยในแง่ของการทำให้ความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวล กล่าวคือ มีการลดลงเพียง 1.5 % เท่านั้น

หากมองทั่ว ๆ ไปแล้วพบว่าลำดับของการลดความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลเนื่องจากกลุ่มของอออนประเภทต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ คือ EDTA > ซัลเฟต > ฟอสเฟต > คาร์บอเนต ซึ่งกลุ่มอออนเหล่านี้จะสามารถมีพันธะหรือเปลี่ยนแปลงรูปร่างในทางเคมี ซึ่งบางครั้งทำให้เกิดการลดความสามารถในการดูดซึมขององค์ประกอบต่าง ๆ ได้ จากการสำรวจวรรณกรรมพบว่า บางครั้งกลุ่มอออนบางประเภท สามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซึมของชีวมวลได้ (Tobin และคณะ, 1984) และในบางครั้งก็เป็นการลดความสามารถในการดูดซึมลง (Chong และ Volesky, 1995) ซึ่งจะขึ้นกับว่าโลหะที่จะดูดซึมเป็นชนิดใด กลุ่มอออนรวมทั้งประเภทของชีวมวลและปัจจัยจากสภาวะแวดล้อม เป็นต้น

5.3.7 เส้นโค้งการดูดซึมในคอลัมน์แบบ Fixed-bed

ในหัวข้อนี้จะอธิบายถึงเส้นโค้งของการดูดซึมในคอลัมน์แบบ Fixed-bed ณ ที่ค่าสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่คอลัมน์ที่ค่าความเข้มข้นที่แตกต่างกัน ซึ่งการศึกษาในการทดลองโดยใช้คอลัมน์จะเป็นการตรวจเช็คดูว่าชีวมวลจะมีความน่าจะเป็นสำหรับการใช้ในทางอุตสาหกรรมหรือไม่ สำหรับการอธิบายในหัวข้อนี้ให้ใช้รูปที่ 5.6 ประกอบคำอธิบายและพบว่าเส้นโค้งของการดูดซึมมีลักษณะเป็นเหมือนอักษรตัวเอส (S) ในภาษาอังกฤษ และคอลัมน์ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ได้ใช้ชีวมวลน้ำหนัก 1 กรัม (ซึ่งขณะแห้ง) พบว่า

สามารถทำให้น้ำเสียหรือสารละลายบริสุทธิ์ขึ้นกว่าเดิมถึง 1.61 ลิตรเมื่อสารละลายตั้งต้นมีค่าความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ และหากสารตั้งต้นมีค่าความเข้มข้นสูงขึ้นเป็น 1.0, 2.0 และ 4.0 มิลลิโมลาร์ พบว่าสามารถทำให้สารละลายบริสุทธิ์ขึ้น 0.8 , 0.4 และ 0.2 ลิตร และความสามารถในการดูดซึมโลหะหนักซึ่งในการทดลองครั้งนี้คือทองแดง สำหรับค่าความเข้มข้นของสารละลายที่แตกต่างกันนั้นหากว่าทำการคำนวณหาผลรวมของการดูดซึม พบว่าค่าความสามารถในการดูดซึมคอลัมน์จะมีความอยู่ระหว่าง 0.78 และ 0.83 มิลลิโมล/กรัม ซึ่งได้ค่าที่ใกล้เคียงกับค่าสูงสุดที่คำนวณได้ในการทดลองแบบ Batch (0.80 มิลลิโมล/กรัม) นั้นแสดงว่าความสามารถในการดูดซึมของชีวมวลในทั้งสองวิธีมีความสามารถเท่ากัน



รูปที่ 5.6 แสดงผลการดูดซึมในคอลัมน์แบบ Fixed-bed

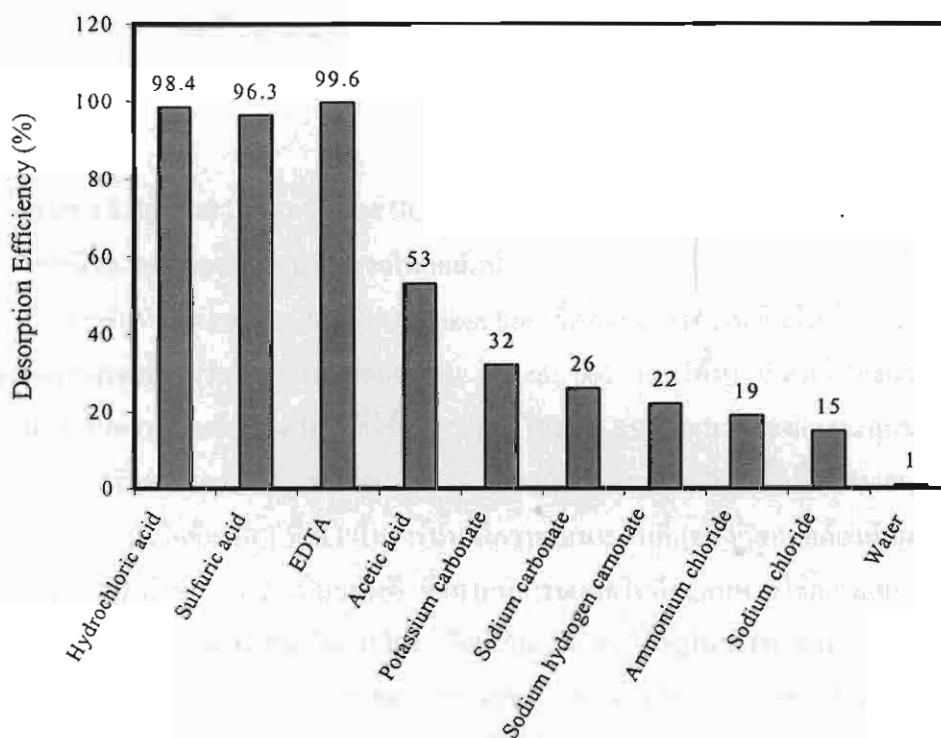
5.4 การละลายของทองแดงออกจากชีวมวล

ในการศึกษาการนำเอาชีวมวลมาใช้ในการดูดซึมโลหะหนักนั้น นับเป็นเรื่องจำเป็นอย่างยิ่งที่จำเป็นต้องศึกษาการละลายเอาโลหะหนักออกจากชีวมวลด้วยเช่นกันเพราะเหตุว่า ในระบบการบำบัดน้ำเสียที่คั้นควรจะสามารถใช้ชีวมวลได้หลายครั้ง ดังนั้น การทดลองเพื่อให้เข้าใจปรากฏการณ์การละลายเอาทองแดงออกจากชีวมวลจึงจำเป็นต้องเป็นส่วนหนึ่งของโครงการนี้

5.4.1 การศึกษาสารที่เหมาะสมสำหรับการละลายเอาทองแดงออกจากชีวมวล

เพื่อเป็นการศึกษาเบื้องต้นเพื่อหาสารเคมีหรือสารละลายที่เหมาะสม ในการละลายเอาทองแดงออกจากชีวมวลที่เตรียมมาจากสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina sp* นั้น จึงทำการศึกษาในระบบ Batch เพื่อดูการโลหะซึ่งผลการทดลองได้แสดงในรูปที่ 5.7 พบว่าการใช้สารละลาย K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, NH_4Cl และ $NaCl$ ให้ผลในการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลได้ประมาณ 53 % สำหรับการทดลองที่ใช้ น้ำกลั่นธรรมดาซึ่งเป็นเสมือนหนึ่งการทดลองแบบควบคุมให้ผลการดูดซับทองแดงออกมาเพียงเล็กน้อย คือประมาณ 1 % ในทางตรงกันข้ามการใช้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดสูง ๆ เช่น HCl และ H_2SO_4 นั้น ส่งผลให้การดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลได้ปริมาณสูงมากถึงประมาณ 95.2 % และ 92.3 % ตามลำดับ และหากใช้สารละลาย EDTA จะมีประสิทธิภาพถึง 99 % ซึ่งนับว่าสูงมากประสิทธิภาพในการดึงเอาทองแดง

ออกจากชีวมวลของ K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, NH_4Cl และ $NaCl$ นั้นต่ำมาก ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าอิออนบวกที่มีพันธะสอง เช่น Ca^{2+} จะมีค่าความสามารถในการดูดซึมหรือเกิดพันธะกับพันธะที่มีอิออนลบในชีวมวลได้ดีกว่าอิออนบวกที่มีพันธะเดียวซึ่งในที่นี้คือ K^+ และ Na^+ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการเกิดเป็นกลุ่มอิออนของคาร์บอเนตและไบคาร์บอเนตก็มีค่าต่ำด้วย สำหรับคำอธิบายที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับผลการดึงทองแดงออกจากชีวมวลของ CH_3COOH และน้ำกลั่นที่มีค่า pH ต่ำจะทำได้มากกว่าเกิดมาจากผลของ pH ในสารละลายเพราะที่ค่า pH ต่ำจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ในกรณีของ EDTA จะให้ผลในการดูดซึมเอาทองแดงออกจากชีวมวลได้มากเท่า ๆ กับ ในกรณีของ HCl เพราะมีลักษณะเป็นกรดที่แรงมาก แต่ EDTA จะมีปัญหาในเรื่องการบำบัดและดึงกลับมาใช้ใหม่ ดังนั้น ในโครงการนี้จึงเลือกเอา HCl เป็นสารละลายที่จะสำหรับดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลหลังจากมีการนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียแล้วนั่นเอง

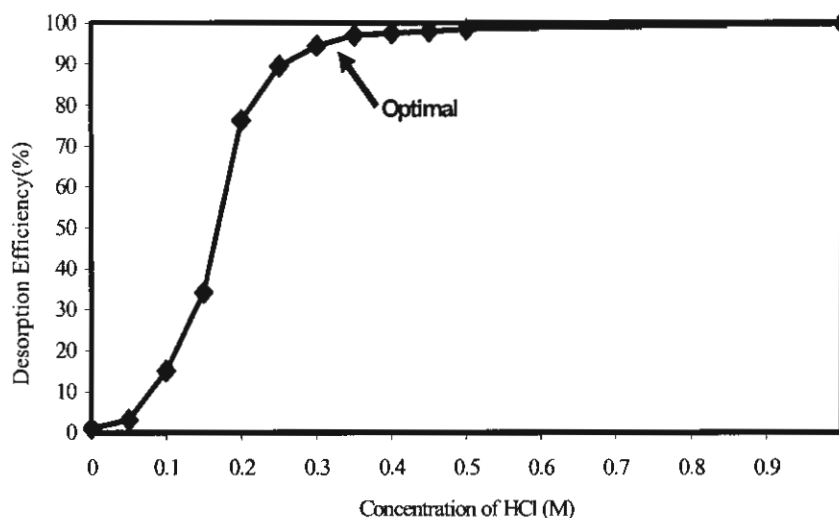


รูปที่ 5.7 ประสิทธิภาพของสารละลายต่าง ๆ ในการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลที่ใช้แล้ว

5.4.2 ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดึงทองแดงออกจากชีวมวล

ในการทดลองในหัวข้อที่จะอธิบายนี้ และในหัวข้อ 5.4.3 ซึ่งจะอธิบายถัดจากหัวข้อนี้ จะเป็นการแสดงผลการทดลองสำหรับหาว่าความเข้มข้นของ HCl ที่พอเหมาะสำหรับการใช้ดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลในระบบ Batch และระบบใช้งานในคอลัมน์ ในการทดลองโดยการให้ชีวมวลที่ดูดซึมเอาทองแดงไว้ในโครงสร้างแล้วทำการสัมผัสกับ HCl มีค่าความเข้มข้นแตกต่างกัน ซึ่งทองแดงที่ถูกชะล้างหรือดึงออกจากชีวมวลด้วยผลของ HCl จะถูกทำการวัดและวิเคราะห์ และค่าที่ได้ถูกแสดงในรูปที่ 5.8 จากผล

การทดลองว่าการเพิ่มค่าของความเข้มข้นของ HCl มีผลทำให้การดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลได้เพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อค่าความเข้มข้นของ HCl สูงกว่าค่าสูงสุดแล้วก็จะไม่มีผลใด ๆ ซึ่งในที่นี้ค่าที่กล่าวมานี้จะเป็นประมาณ 0.1 โมลาร์ จากรูปที่ 5.8 ยังพบว่าหากใช้ความเข้มข้นที่สูงกว่านี้ก็จะทำการดึงทองแดงออกมาได้ แต่ไม่คุ้มค่าจึงพิจารณาค่าที่เหมาะสมเป็นค่า 0.1 โมลาร์เท่านั้น



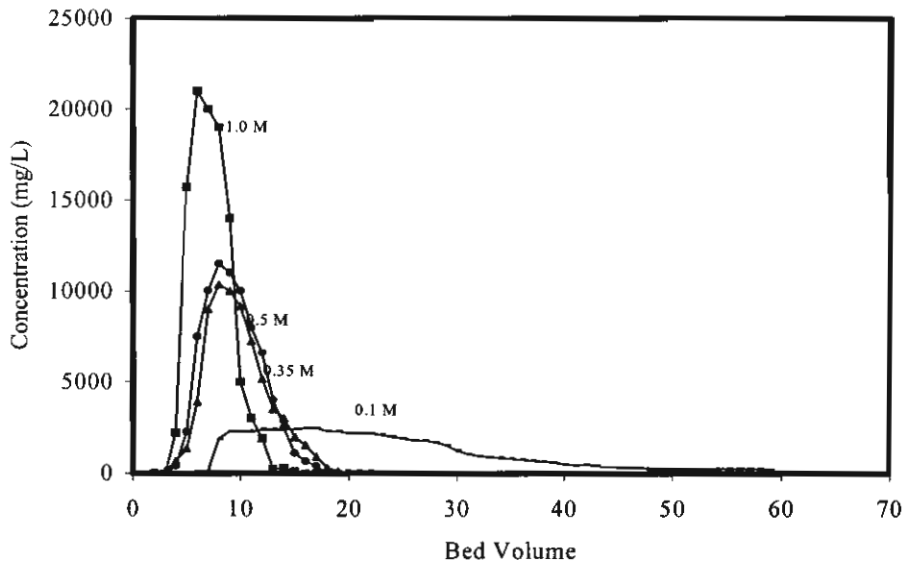
รูปที่ 5.8 ผลของความเข้มข้นของ HCl ต่อการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวล

5.4.3 การดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลในคอลัมน์

โดยอาศัยการทดลองในคอลัมน์แบบ Fixed bed เพื่อที่จะหาค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมที่จะใช้ดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลในระบบคอลัมน์แบบ Fixed bed เส้นโค้งความสัมพันธ์ของในการดึงเอาทองแดงออกกับความเข้มข้นของ HCl ที่ใช้จะถูกแสดงในรูปที่ 5.9 ซึ่งพบว่าทองแดงจะถูกชะออกจากชีวมวลไปในช่วงปริมาตรของ Bed ประมาณ 10 – 20 เท่าของปริมาตรของ Bed ซึ่งเมื่อพิจารณาความเข้มข้นที่ใช้ปรากฏว่าความเข้มข้น HCl ที่ 0.1 โมลาร์นั้น มีความเหมาะสมที่สุดซึ่งก็สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้อธิบายแล้วในหัวข้อ 5.4.2 เป็นอย่างดี ซึ่งหากพิจารณาต่อไปก็จะพบหากใช้ความเข้มข้นที่ต่ำ อาทิ 0.05 โมลาร์ ก็ไม่เหมาะสมสำหรับการใช้คอลัมน์เป็นอุปกรณ์สำคัญในการบำบัดน้ำเสียเพราะประสิทธิภาพการดึงเอาทองแดงออกต้องใช้ถึง 60 เท่าของปริมาตรของ Bed (พิจารณาตารางที่ 5.5 ประกอบ) และในการทดลองครั้งนี้ในส่วนของการวิเคราะห์ผล ก็ได้ทำการคำนวณหาจำนวนทองแดงที่ถูกชะล้างออกเปรียบเทียบกับปริมาณของทองแดงที่ได้ดูดซึมเข้าไปในครั้งแรกด้วย และได้แสดงผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 5.5 ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพในการชะล้างจะมีค่าประมาณ 90 % ในทุกการทดลองแต่ในแง่ของการใช้ปริมาตรของสารละลายจะแตกต่างกันมากเพราะฉะนั้นจึงควรพิจารณาปัจจัยนี้ด้วย หากต้องการใช้สารละลาย HCl นี้ สำหรับการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวล

ตารางที่ 5.5 ประสิทธิภาพของการดึงทองแดงออกจากซีมวอล

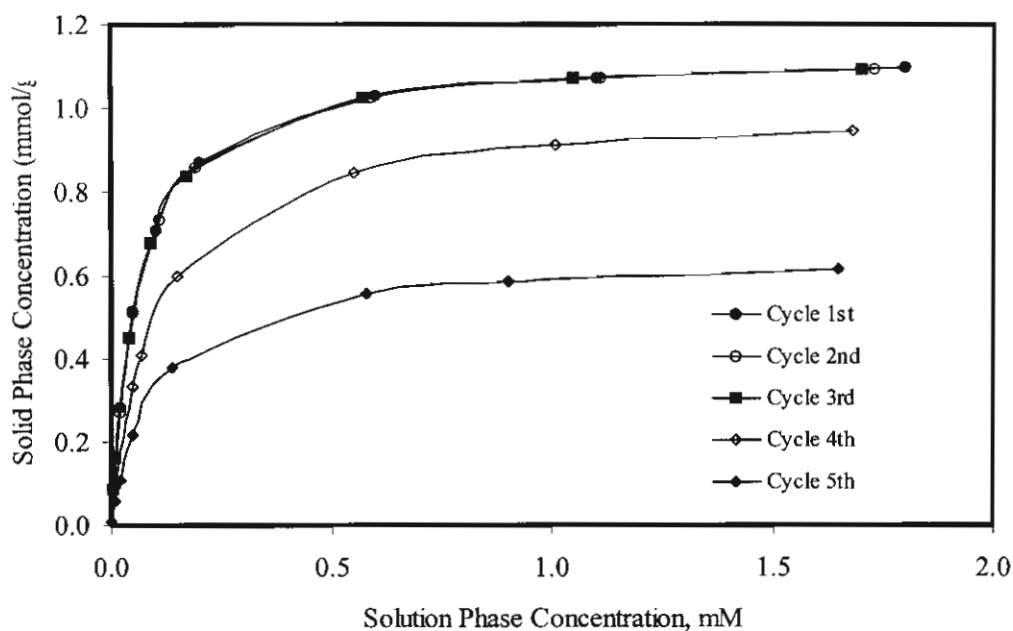
ความเข้มข้น (โมลาร์)	การชะล้าง 95 % (ปริมาณของ Bed)	ปริมาณทองแดงในซีมวอล (มิลลิกรัม)	ปริมาณทองแดงที่ถูก ชะออก (มิลลิกรัม)	เปอร์เซ็นต์ การชะล้าง
0.05	40	413	386	93.0
0.1	18	413	400	96.8
0.5	16	413	406	98.3
1.0	12	413	412	99.8



รูปที่ 5.9 กราฟของการชะล้างเอาทองแดงออกจากซีมวอล เมื่อค่าความเข้มข้นของ HCl ที่แตกต่างกัน

5.4.4 ศึกษาการใช้ซีมวอลหลาย ๆ ครั้ง

ศักยภาพสำหรับการใช้ซีมวอลสำหรับการดูดซับโลหะหนักหลาย ๆ ครั้ง ได้ทำการทดสอบในระบบ Batch โดยได้ลองใช้ซีมวอลติดต่อกันในห้ารอบของการใช้งาน กล่าวคือ มีการนำเอาซีมวอลมาทำการดูดซับทองแดงแล้วก็ดึงทองแดงออกจากซีมวอลโดยอาศัยสารละลาย HCl ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ซึ่งการดึงทองแดงออกจากซีมวอลนี้ก็จะมีการล้างจนกระทั่งไม่มีทองแดงหลุดออกมาในแต่ละรอบของการใช้งาน ซึ่งเมื่อทำการทดลองดังกล่าวแล้วถึงห้ารอบก็ได้้นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟในรูปของสมดุลย์ Isotherm ซึ่งในที่นี้ได้แสดงในรูปที่ 5.10 จากกราฟดังกล่าวพบว่า ค่าความสามารถในการดูดซับทองแดงของซีมวอลลดลงเล็กน้อยในการใช้งานจากรอบที่ 1 ถึง รอบที่ 3 แต่หลังจากรอบที่ 3 เป็นต้นไปพบว่าค่าความสามารถในการดูดซับทองแดงของซีมวอลลดลงอย่างมากซึ่งจากการสังเกตพบว่าเนื้อของซีมวอลบางส่วนได้หลุดไปจากเนื้อซีมวอลหลัก ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลหลักที่ส่งผล ทำให้ค่าความสามารถ ในการดูดซับทองแดงของซีมวอลในรอบที่ 4 และ 5 ลดต่ำลง

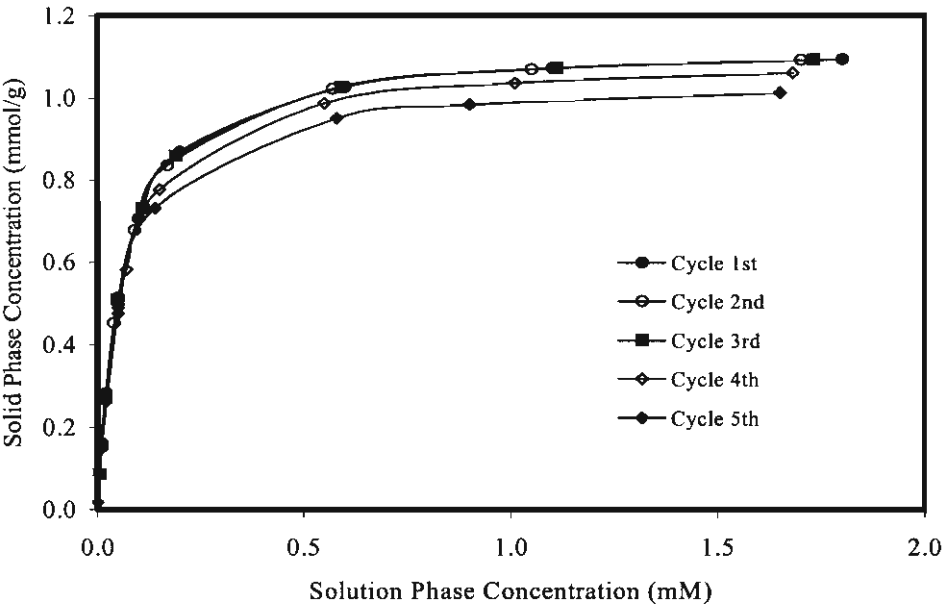


รูปที่ 5.10 Isotherm ของการดูดซับของชีวมวลเมื่อมีการใช้หลาย ๆ รอบ

จากเหตุผลของการสูญเสียเนื้อชีวมวลดังกล่าว ซึ่งเป็นเหตุให้ความสามารถในการดูดซับทองแดงลดลง ดังนั้นเพื่อหาแนวทางในการปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลให้มีความสามารถในการใช้งานได้ดียิ่งขึ้น และจากประสบการณ์ของนักวิจัยและการสำรวจวรรณกรรม (Yu และ คณะ, 1999; Matheickal, 1998) พบว่าการนำเอาชีวมวลแช่ในสารละลาย CaCl_2 ก่อนที่จะนำมาดูดซับโลหะหนักทำให้ความคงทนของชีวมวลได้ดีกว่าเดิม ดังนั้นจึงมีการคาดว่าจะเป็นผลดีหากลองเติมสารละลาย CaCl_2 ปนกับสารละลาย HCl ในระหว่างขบวนการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลจึงได้ทดลองดังกล่าวโดยใช้สารละลายที่มีส่วนผสมของ HCl (0.1 โมลาร์) และ CaCl_2 (0.5 โมลาร์) แล้วจึงนำผลการทดลองที่มีเฉพาะ HCl (0.1 โมลาร์) เพื่อดูผลที่เกิดขึ้น ซึ่งผลทดลองดังกล่าวได้สรุปไว้ในรูปที่ 5.10 จากรูปที่ 5.10 พบว่า การสูญเสียความสามารถในการดูดซับทองแดงเกิดขึ้นประมาณ 10 % เท่านั้นเมื่อเทียบความสามารถจากรอบการใช้ที่หนึ่งกับรอบการใช้ที่ 5 และน้ำหนักของชีวมวลที่สูญเสียไปในระหว่างการทดลองก็ได้ทำการตรวจสอบและบันทึกไว้ในตารางที่ 5.6 และพบว่าค่าการสูญเสียของเนื้อชีวมวลค่อนข้างต่ำ ซึ่งน่าจะมีผลมาจากการใช้สารละลาย CaCl_2 ปนลงในสารละลาย HCl ตามที่คาดการณ์ไว้

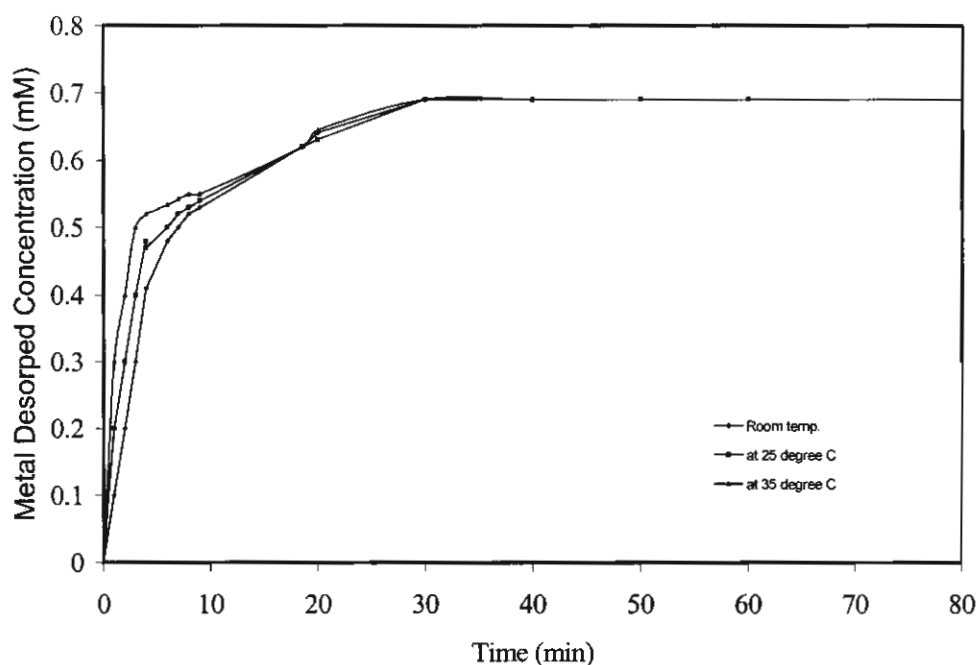
ตารางที่ 5.6 น้ำหนักของชีวมวลในแต่ละรอบการใช้งาน

รอบที่	HCl 0.1 โมลาร์		HCl 0.1 โมลาร์+ CaCl ₂ 0.5 โมลาร์	
	น้ำหนักชีวมวล (มิลลิกรัม)	% สูญเสีย	น้ำหนักชีวมวล (มิลลิกรัม)	% สูญเสีย
1	200.00	0	200.00	0
2	196.65	1.67	196.30	1.85
3	196.20	1.90	196.27	1.86
4	174.28	12.86	187.35	6.32
5	172.30	13.85	183.02	8.49



รูปที่ 5.10 Isotherm ของการดูดซับทองแดงของชีวมวลเมื่อใช้สารละลาย CaCl₂ เติมเพิ่ม

5.4.5 ปฏิริยาของการคายทองแดงออกจากชีวมวลและผลของอุณหภูมิ



รูปที่ 5.11 ปฏิริยาการคายทองแดงออกจากชีวมวล

ในการทดลองนี้ได้ใช้วิธีการทดลองแบบ Batch เพื่อทดลองปฏิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อทำการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลและสภาวะต่าง ๆ ของการทดลองได้บังคับได้เหมือนกับสภาวะการทดลองแบบการดูดซึมทองแดงโดยชีวมวลที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อก่อนหน้านี้ จากรูปที่ 5.11 จะพบว่าเส้นโค้งของความเข้มข้นของทองแดงที่เกิดขึ้น และผลที่เกิดขึ้นพบว่าอัตราการคายทองแดงออกจากชีวมวลก็ค่อนข้างเร็ว ซึ่งพบว่าใช้เวลาประมาณ 40 นาที และจะสมดุลที่ประมาณ 1 ชั่วโมงของการทดลองแต่ในช่วง 5 นาทีแรกของการทดลองมีอัตราเร็วของการคายทองแดงสูงมากซึ่งเมื่อเทียบกับช่วง 5-30 นาที ซึ่งน่าจะมาจากสาเหตุของพฤติกรรมของชีวมวลที่มีผลกระทบเมื่อมีค่า pH ต่ำ ๆ เกิดขึ้นจากการใช้ HCl เป็นสารละลายที่ใช้ในการดึงเอาทองแดงออกจากชีวมวลนั่นเอง

ในแง่ของผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการคายทองแดงออกจากชีวมวลนั้นได้ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 18-35 °C ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.7 และพบว่าประสิทธิภาพของการคายทองแดงออกจากชีวมวลไม่มีผลกระทบมากนักเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ อาทิ ที่อุณหภูมิ 25 °C ประสิทธิภาพการคายทองแดงมีค่า 96.2 % และที่อุณหภูมิ 35 °C ประสิทธิภาพของการคายทองแดงก็มีค่าใกล้เคียงกันคือ 96.8% ซึ่งก็สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่อปฏิริยาการคายทองแดงไม่มากนัก ซึ่งก็สอดคล้องกับความจริงที่ว่าปฏิริยาดูดซึมและคายทองแดงเข้าออกกับชีวมวลนั้นน่าจะเป็นขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งขบวนการชนิดนี้โดยปกติแล้วผลของอุณหภูมิจะมีน้อยมาก

ตารางที่ 5.7 ประสิทธิภาพของการคายทองแดงที่อุณหภูมิต่าง ๆ

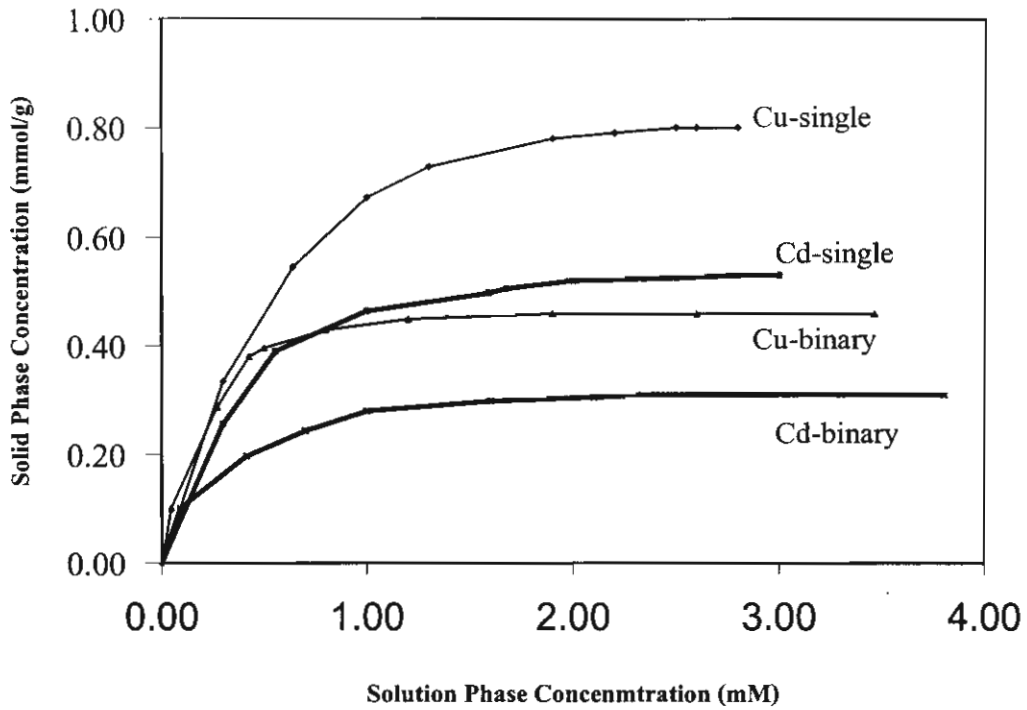
อุณหภูมิ (C)	ประสิทธิภาพ (%)
18	96
25	96.2
30	96.5
35	96.8

5.5 การดูดซึมโลหะหนักโดยชีวมวลในระบบสององค์ประกอบ

ในหัวข้อนี้จะเป็นการแสดงผลการทดลองพร้อมบทวิจารณ์เกี่ยวกับการดูดซึมโลหะหนักโดยใช้ชีวมวลที่เตรียมมาจากสาหร่ายทะเลพันธุ์ *Padina* sp ในระบบสององค์ประกอบ ซึ่งโลหะหนักที่ทำการศึกษาในการทดลองครั้งนี้คือ ทองแดงกับแคดเมียม และ Isotherm ของการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบได้ทำนายได้ใช้สมการ โมเดลของ Langmuir แบบหลายองค์ประกอบซึ่งจะอาศัยค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการศึกษาในระบบองค์ประกอบเดียว การศึกษาสามารถสรุปโดยภาพรวมว่าชีวมวลสามารถดูดซึมโลหะหนักจากสารละลายที่มีสององค์ประกอบได้ดีและมีความเหมาะสมสำหรับการพัฒนาเป็นสารดูดซึม เพื่อใช้ในการบำบัดน้ำเสีย

5.5.1 Isotherm ของการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบ

Isotherm ของการดูดซึมสำหรับไอออนโลหะสองชนิด คือ ทองแดงและแคดเมียม ซึ่งได้จากการศึกษาในระบบองค์ประกอบเดียว(ทองแดงจากหัวข้อ 5.4 และแคดเมียมจาก Kaewsam และ Yu, 2000) และจากการศึกษาในระบบสององค์ประกอบ และได้นำมาเปรียบเทียบกันดังแสดงในกราฟรูปที่ 5.12 ซึ่ง Isotherm ของการดูดซึมสำหรับในระบบสององค์ประกอบนั้นสารละลายเริ่มต้นมีค่าความเข้มข้นเท่า ๆ กันทั้งสองโลหะซึ่งจะสามารถทำให้เกิดการเปรียบเทียบได้ง่ายในแง่ของการพิจารณาความสัมพันธ์ของค่า Affinity ของทั้งสองไอออนด้วย จากรูปที่ 5.12 พบว่าปริมาณของการดูดซึมสำหรับโลหะหนักทั้งสองในระบบสององค์ประกอบจะมีค่าต่ำกว่าการดูดซึมในระบบองค์ประกอบเดียวซึ่งเป็น การชี้ชัดว่าเกิดการแข่งขันระหว่างไอออนสองชนิด เกิดขึ้นในระบบค่าความสามารถในการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบต่ำกว่าระบบการดูดซึมแบบองค์ประกอบเดียวพบว่าเป็น 60 % สำหรับทองแดงและเป็น 40% สำหรับแคดเมียมแต่อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณหาผลรวมของความสามารถในการดูดซึมของชีวมวลทั้งหมดในระบบสององค์ประกอบก็จะมีค่าเท่ากับที่มีความสามารถในการดูดซึมเป็นระบบองค์ประกอบเดียวซึ่งเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เชื่อว่ากลไกการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบเป็นการดูดซึมไปบนชีวมวลแล้วมีการเกิดการแข่งขันกันระหว่างสองไอออนของโลหะแน่นอน



รูปที่ 5.12 Isotherm ของทองแดงและแคดเมียมในระบบองค์ประกอบเดี่ยวและสององค์ประกอบ

ในแง่ของการวิเคราะห์หาพารามิเตอร์ในสมการของ Isotherm นั้นได้ใช้โมเดลของ Langmuir แบบประยุกต์และใช้พารามิเตอร์ที่หาได้จากระบบองค์ประกอบเดี่ยว มาประกอบด้วยเนื่องจากมีความเชื่อว่ากลไกของการดูดซึมในระบบองค์ประกอบเดี่ยวและระบบสององค์ประกอบมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยสมการที่ใช้เป็นดังนี้คือ

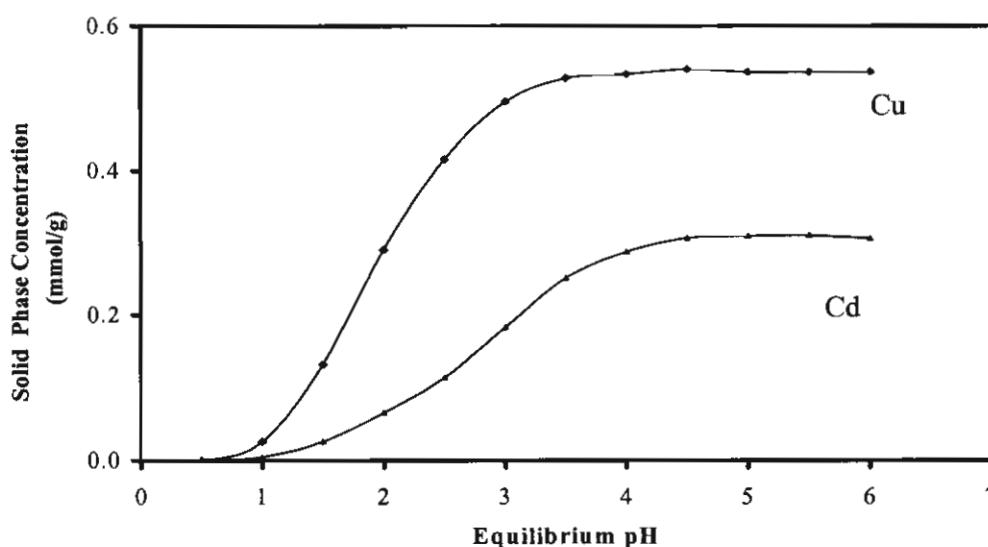
$$q_{Cu^{2+}} = \frac{b_{Cu^{2+}} C_{Cu^{2+}} q_{Cu^{2+}, max}}{1 + b_{Cu^{2+}} C_{Cu^{2+}} + b_{Cd^{2+}} C_{Cd^{2+}}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$q_{Cd^{2+}} = \frac{b_{Cd^{2+}} C_{Cd^{2+}} q_{Cd^{2+}, max}}{1 + b_{Cd^{2+}} C_{Cd^{2+}} + b_{Cu^{2+}} C_{Cu^{2+}}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

โดย $q_{Cu^{2+}}$ และ $q_{Cd^{2+}}$ คือ ค่าความเข้มข้นของชีวมวลของทองแดงและแคดเมียม, $q_{Cu^{2+}}$ (1/มิลลิโมลาร์), ได้จาก Isotherm ของการดูดซึม ในระบบองค์ประกอบเดี่ยว) และ $q_{Cd^{2+}}$ (1/มิลลิโมลาร์) คือ พารามิเตอร์ ของ Langmuir ของทองแดงและแคดเมียม และ $q_{Cu^{2+}, max}$ (มิลลิโมลต่อกรัม) และ $q_{Cd^{2+}, max}$ (มิลลิโมลต่อกรัม) ก็เป็นค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุดของทองแดงและแคดเมียมที่ได้จากระบบองค์ประกอบเดี่ยว

ซึ่งค่าที่ได้จากสมการ (1) และ (2) กับค่าที่ได้จากการทดสอบมีค่าใกล้เคียงกันซึ่งเมื่อวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์กันพบว่าสัมประสิทธิ์ของความสัมพันธ์สูงถึง 0.98 และก็นำค่าพารามิเตอร์ของ Langmuir 5.5.2 ผลของ pH ต่อการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบ

ผลของ pH ที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซึมทองแดงและแคดเมียมของชีวมวล ในระบบสององค์ประกอบได้แสดงไว้ในกราฟรูปที่ 5.13 พบว่าความสามารถในการดูดซึมเพิ่มจาก 0.001 มิลลิโมล/กรัมที่ pH 1.0 เป็น 0.52 มิลลิโมล/กรัม ที่ pH 5.5 ในกรณีทองแดง ส่วนความสามารถในการดูดซึมแคดเมียมเพิ่มจากค่าเดียวกันเป็น 0.31 มิลลิโมล/กรัม ความชันของการเพิ่มขึ้นจะเกิดขึ้นในช่วง pH 1.5 ถึง 2.5 ในขณะที่ค่า pH ประมาณ 5.0 ก็จะทำให้เกิดความสมดุล

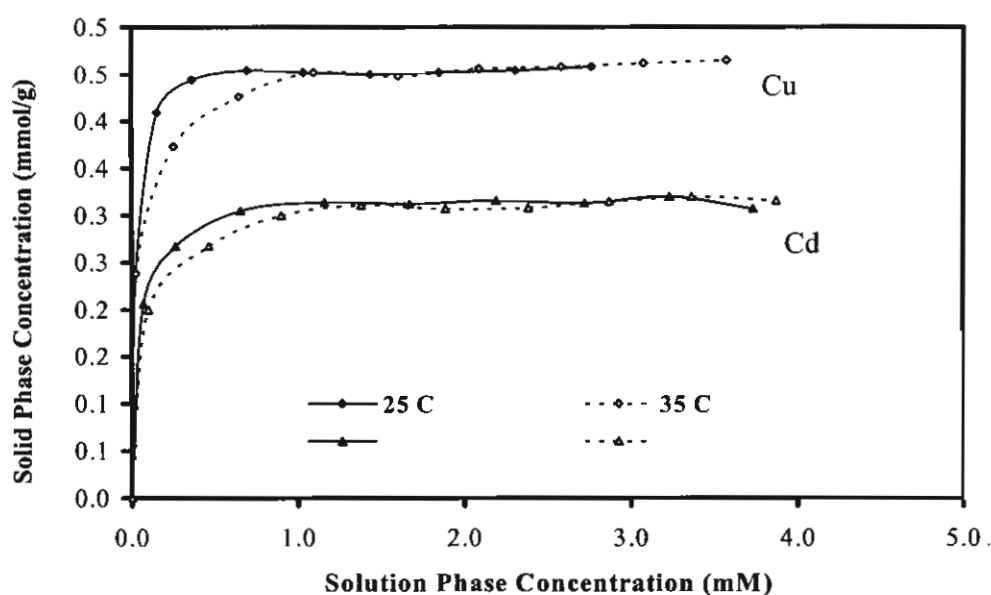


รูปที่ 5.13 ความสามารถในการดูดซึมทองแดงและแคดเมียมในระบบสององค์ประกอบที่ค่า pH ต่าง ๆ

จากผลการทดลองและการสำรวจวรรณกรรมพบว่ากลไกหลักจะเป็นการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโลหะหนักในระบบและไอออนของแคลเซียมและแมกนีเซียมที่อยู่ในชีวมวลและจากการเตรียมชีวมวลซึ่งมีการแช่แคลเซียมคลอไรด์ (Matheickal และคณะ, 1997) ซึ่งกลุ่มที่เป็นยึดเกาะของโลหะหนักในชีวมวลส่วนใหญ่แล้วจะมีลักษณะเป็นกรดอ่อน ๆ ซึ่งจะถูกกระทบได้โดยง่ายจากสมดุลของปฏิกิริยากรด-เบส (Yu และ Kaewsarn, 2000) จำนวนที่มีอยู่ของพื้นที่จับเกาะจะลดต่ำลง เมื่อค่า pH เป็นค่าที่ต่ำกว่า pKa กลุ่มจับเกาะและเมื่อค่า pH ต่ำ ๆ ความเข้มข้นของ H^+ ก็จะมีค่าสูงซึ่งสามารถเป็นไอออนอีกกลุ่มหนึ่งที่เกิดการแข่งขันกับโลหะหนักที่ทำการดูดซึมได้จากรูปที่ 5.13 จะพบว่าจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าในการดูดซึมจะอยู่ที่ประมาณ pH 2.5 ซึ่งก็สอดคล้องกับค่า pKa ของกลุ่มคาร์บอกซิลิกในชีวมวล (Matheickal, 1988)

5.5.3 ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบ

ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบของโลหะหนักสองชนิดได้ทำการศึกษา โดยกำหนดให้อุณหภูมิที่ 25 °C และ 35 °C ซึ่งได้แสดงว่าในรูปที่ 5.14 พบว่า Isotherm ของโลหะที่ 25 °C และ 35 °C สำหรับระบบการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบได้ออกมาในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งแสดงว่าการดูดซึมไม่มีผลใด ๆ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และก็สอดคล้องกับกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นในขบวนการดูดซึมโลหะหนัก โดยชีวมวลเพราะขบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นในขบวนการดูดซึมโลหะหนักโดยชีวมวลส่วนใหญ่แล้วจะมีผลจากความร่อนน้อยมาก



รูปที่ 5.14 Isotherm ของการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบของทองแดงและแคดเมียม ณ ที่อุณหภูมิ 25 °C และ 35 °C

5.5.4 ผลของโลหะเบาต่อการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบ

น้ำเสียจากอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะมีโลหะเบาปนเปื้อนอยู่ตัวอย่างเช่น แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและ โพแทสเซียม ซึ่งโลหะเบาเหล่านี้จะมีความสามารถในการลดความสามารถในการยึดเกาะของเรซินที่ใช้ขบวนการบำบัดน้ำเสียได้ (Volesky และคณะ, 1993) ดังนั้น เพื่อศึกษาถึงผลที่เกิดขึ้นในกรณีของขบวนการดูดซึมโลหะหนักโดยชีวมวลนี้จึงได้ทดสอบในระบบที่ศึกษาซึ่งพบว่าประสิทธิภาพสำหรับการดูดซึมสารละลายที่ความเข้มข้นของทองแดงและแคดเมียมขนาด 2.5 มิลลิโมลาร์เท่ากันในปริมาณ 100 มิลลิลิตร โดยใช้ชีวมวล 0.2 กรัม ในระบบที่มีโลหะเบาปนเปื้อนอยู่ได้แสดงผลการทดสอบในตารางที่ 5.8 ซึ่งค่าที่พบปรากฏว่า ผลของโซเดียมและโพแทสเซียมในการดูดซึมทั้งทองแดงและแคดเมียมนั้นมีผลเล็กน้อยแต่ไอออนของแคลเซียม สามารถลดประสิทธิภาพของการดูดซึมได้ประมาณ 8% ในขณะที่ไอออนของแมกนีเซียมลดประสิทธิภาพของการดูดซึมของชีวมวลลง 5 % ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นค่อนข้างคล้ายคลึงกันกับการดูดซึมในแบบองค์ประกอบเดี่ยวและก็ขึ้นอยู่กับค่า Affinity ของ

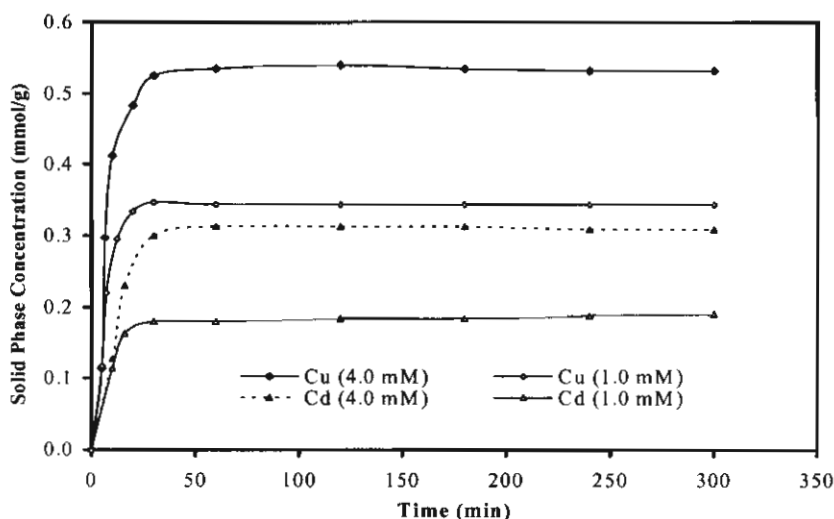
โลหะเบาด้วยที่มีค่าต่ำกว่าค่า Affinity ของโลหะหนักในระบบ (Matheickal และ Yu, 1996, 1997; Matheickal และ คณะ, 1997a-b)

ตารางที่ 5.8 ประสิทธิภาพของการดูดซึมทองแดงในระบบที่มีการปนเปื้อนของโลหะเบา

โลหะเบา	% ของการดูดซึม	
	ทองแดง	แคดเมียม
ไม่มี	92	90
โซเดียม	92	90
โปแตสเซียม	92	90
แคลเซียม	84	82
แมกนีเซียม	87	85

5.5.5 ปฏิริยาของการดูดซึมในระบบสององค์ประกอบ

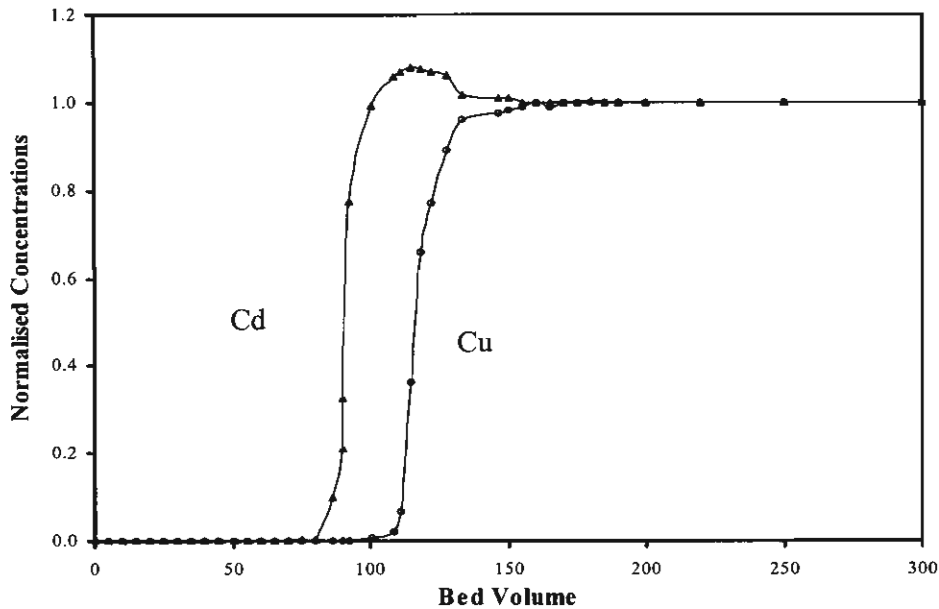
กราฟรูปที่ 5.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโลหะหนักที่ถูกดูดซึมโดยชีวมวล กับเวลาที่ใช้สำหรับการดูดซึมโดยที่มีการใช้ค่าความเข้มข้นที่แตกต่างกันที่ค่าความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ และระบบเข้าสู่สมดุลของการดูดซึมภายในเวลาประมาณ 50 นาที และโดยทั่ว ๆ ไป ประมาณ 60 % ของ การดูดซึมทั้งหมดเกิดขึ้นภายในเวลา 10 นาทีเท่านั้นซึ่งลักษณะของปฏิริยาที่เกิดขึ้นค่อนข้างจะคล้ายกับ ปฏิริยาการดูดซึมในระบบองค์ประกอบเดี่ยว (Matheickal และคณะ, 1997) และการที่ปฏิริยามีลักษณะ ที่รวดเร็วเช่นนี้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำเอาการดูดซึมในลักษณะนี้ไปใช้กับขบวนการบำบัดน้ำเสีย



รูปที่ 5.15 ความเข้มข้นของทองแดงและแคดเมียมที่สัมพันธ์กับเวลา

5.5.6 การดูดซึมใน Fixed bed คอลัมน์

ผลการทดลองใน Fixed bed คอลัมน์ สำหรับการดูดซึมทองแดงและแคดเมียมในระบบสององค์ประกอบได้แสดงว่าเป็นรูปที่ 5.16 ซึ่งได้ใช้อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาทีสำหรับการป้อนสารละลายเข้าสู่คอลัมน์ ในรูปที่ 5.16 นั้นได้ทำการเปลี่ยนรูปของความเข้มข้นให้เป็นสัดส่วนของการป้อนโดยการนำเอาค่าความเข้มข้นที่ป้อนเข้าสู่คอลัมน์มาหารค่าที่ได้ก่อน เพื่อง่ายต่อการแสดงผล ซึ่งจากกราฟปรากฏว่าแคดเมียมได้หลุดออกมาจากคอลัมน์ก่อนจากคอลัมน์ โดยการวัดปริมาตรเมื่อเทียบกับปริมาตรของคอลัมน์ปรากฏว่ามีค่าประมาณ 80 เท่าของปริมาตรของ Bed ส่วนทองแดงได้หลุดออกมาจากคอลัมน์ที่หลังและจะออกมาเมื่อประมาณ 120 เท่าของปริมาตรของ Bed หลังจากนั้นทั้งทองแดงและแคดเมียมก็จะเกิดการสมดุลกับชีวมวลแล้ว และไม่สามารถดูดซึมได้ต่อไป ในการดูดซึมใน Fixed bed คอลัมน์นี้จะเป็นลักษณะเดียวกันกับการแข่งขันของไอออนที่มีอยู่ในระบบเช่นเดียวกัน



รูปที่ 5.16 แสดงความเข้มข้นของทองแดงและแคดเมียมที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที

บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง

งานในโครงการนี้เป็นการพยายามหาชีวมวลที่มีความเหมาะสมสำหรับการดูดซึมโลหะหนักโดยชีวมวลโดยโลหะหนักที่เน้นสำหรับการศึกษาคือ ทองแดงและแคดเมียม โดยเริ่มต้นใช้ชีวมวลทั้งสิ้น 7 ชนิด คือ เปลือกมังคุด เปลือกสับปะรด กากอ้อย มันสำปะหลัง ชังข้าวโพด เปลือกทุเรียนและ สาหร่ายทะเลพันธ์ พบว่าสาหร่ายทะเลพันธ์ *Padina* sp เป็นชีวมวลที่มีค่าความสามารถในการดูดซึมทองแดงสูงที่สุด ทำให้ใช้ชีวมวลนี้ทำการศึกษาแบบครบวงจรอย่างละเอียดรวมทั้งศึกษาในระบบสององค์ประกอบด้วยซึ่งพบว่าเป็นไปได้ที่จะนำเอาชีวมวลที่เตรียมจากสาหร่ายทะเลชนิดนั้นมาใช้สำหรับการดูดซึมทองแดง ออกสารละลายได้ ซึ่งจากการทดลองจะขอสรุปผลการทดลองดังนี้

1. เมื่อเปรียบเทียบค่าความสามารถในการดูดซึมทองแดงของชีวมวลทุกชนิดที่ใช้ในการทดลองพบว่าสาหร่ายทะเลพันธ์ *Padina* sp มีค่าสูงสุด
2. สาหร่ายทะเลพันธ์ *Padina* sp นี้ ความสามารถในการดูดซึมจะมีผลโดยตรงกับค่า pH ของสารละลายและค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุดคือ 0.8 มิลลิโมลต่อกรัม โดยมีค่าสูงสุดที่ค่า pH เท่ากับ 5 ปฏิริยาของการดูดซึมค่อนข้างเร็ว Isotherm ของการดูดซึมของทองแดงก็ขึ้นอยู่กับ ค่า pH เช่นเดียวกัน ปริมาณทองแดงจะถูกดูดซึมโดยชีวมวลต่ำมากเมื่อสารละลายมีค่า pH และจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อสารละลายมีค่า pH สูงขึ้นและเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มมากขึ้นสูงกว่านี้ ความสามารถในการดูดซึมก็จะมีค่าคงที่ที่ค่าหนึ่งและข้อมูลของ Isotherm สามารถอธิบายได้โดยอาศัยโมเดลของ Langmuir
3. ในระบบสององค์ประกอบระหว่างทองแดงและแคดเมียมนั้นพบว่าค่าความสามารถในการดูดซึมสูงสุดจะอยู่ในช่วง pH 4.0 ถึง pH 5.5 และปฏิริยาของการดูดซึมก็ค่อนข้างเร็วเช่นเดียวกับระบบองค์ประกอบเดียวการทดลองใน Fixed bed คอลัมน์ แสดงให้เห็นว่าสามารถนำชีวมวลมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้ในคอลัมน์
4. การรบกวนของไอออนอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นทั้งในระบบองค์ประกอบเดียวและสององค์ประกอบพบว่า โลหะเบามีผลกระทบต่ค่าความสามารถในการดูดซึมของชีวมวลต่ำมาก ส่วนโลหะหนักชนิดอื่นและกลุ่มไอออนมีผลต่อการดูดซึมของชีวมวลมากโดยทำให้ความสามารถในการดูดซึมโลหะหนักลดลง
5. สารละลายที่เหมาะสมสำหรับการคายโลหะหนักออกจากชีวมวลคือสารละลาย HCl ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์

บทที่ 7

การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ

จากการทำวิจัยในโครงการนี้ นักวิจัยได้เขียนบทความทางวิชาการทั้งสิ้น 3 เรื่องคือ

1. Pairat Kaewsarn (2002) Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine Alga *Padina Sp* *Chemosphere*, 47, 1081-1085.
2. Pairat Kaewsarn (2002) Desorption of Copper-loaded Biosorbents from Marine Alga *Padina Sp*. *Research Advances in Water Research*, 2, 21-26.
3. Pairat Kaewsarn (Preparing) Adsorbents from Marine Alga *Padina Sp* for Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater.

โดยบทความในข้อ 1 และ 2 ได้ตีพิมพ์เป็นที่เรียบร้อยแล้วในวารสาร *Chemosphere* และ *Research Advances in Water Research* ตามลำดับ ซึ่งทั้งสองวารสารนั้นเป็นวารสารระดับนานาชาติ ส่วนบทความในข้อที่ 3 นั้นในเบื้องต้นนักวิจัยได้นำเสนอผลงานในรูปของการเสนอผลงานทางวิชาการ ในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 11 เพื่อรับข้อเสนอแนะ ชักถามจากผู้เข้าร่วมประชุมวิชาการดังกล่าว แล้วจึงจะนำเอาคำถาม ข้อเสนอแนะ ประเด็นที่น่าสนใจ เหล่านั้น มาใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพของบทความทางวิชาการในหัวข้อ 3 ให้ดีและเหมาะสมที่จะส่งให้ คณะบรรณาธิการของวารสารระดับนานาชาติพิจารณาและตอบรับการตีพิมพ์ต่อไป และนักวิจัยได้วางแผนไว้สำหรับการตีพิมพ์สำหรับบทความทางวิชาการในหัวข้อ 3 ว่าจะจัดส่งไปที่วารสาร *Chemosphere* ซึ่งขั้นตอนตั้งแต่จัดส่ง แก้ไข ตอบโต้ คาดว่าจะใช้เวลาประมาณ 6 เดือนและคาดว่าจะได้รับการตีพิมพ์เช่นเดียวกับบทความทางวิชาการในหัวข้อ 1 และ 2 เช่นเดียวกัน เพราะเป็นประเด็นที่ได้รับความสนใจจากคณะบรรณาธิการเป็นอย่างยิ่ง

อนึ่งบทความทางวิชาการทั้ง 3 บทความได้แนบและแสดงมาพร้อมในบทที่ 7 นี้ด้วยแล้ว

Pairat Kaewsarn (2002) Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine Alga *Padina Sp* *Chemosphere*, 47, 1081-1085.



Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp.

Pairat Kaewsarn *

Department of Chemical Engineering, Ubon Ratchathani University, Warinchamrab, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

Received 16 March 2001; accepted 23 November 2001

Abstract

Biosorption of heavy metals can be an effective process for the removal and recovery of heavy metal ions from aqueous solutions. The biomass of marine algae has been reported to have high uptake capacities for a number of heavy metal ions. In this paper, the adsorption properties of a pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. for copper(II) were investigated. Equilibrium isotherms and kinetics were obtained from batch adsorption experiments. The biosorption capacities were solution pH dependent and the maximum capacity obtained was 0.80 mmol/g at a solution pH of about 5. The biosorption kinetics was found to be fast, with 90% of adsorption within 15 min and equilibrium reached at 30 min. The effects of light metal ions on copper(II) uptake were studied and the presence of light metal ions did not affect copper(II) uptake significantly. Fixed-bed breakthrough curves for copper(II) removal were also obtained. This study demonstrated that the pre-treated biomass of *Padina* sp. could be used as an effective biosorbent for the treatment of copper(II) containing wastewater streams. © 2002 Published by Elsevier Science Ltd.

Keywords: Biosorption; Copper(II); Marine algae; *Padina* sp.; Wastewater treatment

1. Introduction

The removal and recovery of heavy metals from wastewater is important in the protection of the environment and human health. A number of technologies such as chemical precipitation, evaporation, electroplating, adsorption and ion exchange processes have been used to remove copper(II) from wastewater. However, these technologies are most suitable in situations where the concentrations of the heavy metal ions are relatively high. They are either ineffective or expensive when heavy metals are present in the wastewater at low concentrations, or when very low concentrations of heavy metals in the treated water are required (Kuyucak and Volesky, 1988). Biosorption is an alternative technology in which an increased amount of study is being

focused. Biosorption utilizes the ability of biological materials to accumulate heavy metals from aqueous solutions by either metabolically mediated or purely physico-chemical pathways of uptake (Fourest and Roux, 1992). The biological materials that have been investigated for heavy metal uptake include fungi (Matheickal et al., 1991), bacteria (Chang et al., 1997), yeast (Volesky et al., 1993), micro-algae (Harris and Ramelow, 1990) and macro-algae (Matheickal and Yu, 1997). Many of these materials are available in large quantities either as industrial waste by-products or from the natural sources.

Marine algae are biological resources, which are available in large quantities in many parts of the world. The use of biomass of marine algae, *Durvillaea potatorum* (Matheickal and Yu, 1997), *Ecklonia radiata* (Matheickal and Yu, 1996) and *Ascophyllum nodosum* (Chong and Volesky, 1995) for heavy metal removal has been reported. *Padina* sp. is a marine algae found along the Surin Island of Southern Thailand. This paper

* Tel.: +66-045-288-400-3005; fax: +66-045-288-378.

E-mail address: p_kaewsarn@hotmail.com (P. Kaewsarn).

studies the biosorption of copper(II) ions from aqueous solutions by using pre-treated biomass of *Padina* sp. The biosorbent was pre-treated by a two-stage process of thermal and chemical modification of the native biomass (Matheickal and Yu, 1997). This study showed that the biomass can accumulate a high amount of copper(II) from aqueous solutions and it is a suitable biosorbent for practical metal recovery applications.

2. Materials and methods

Sun-dried *Padina* sp. samples in ground form were supplied by the Phuket Marine Biological Center, Thailand. Pre-treatment of the biomass was carried out as follows: A sample of 20 g of biomass was treated with 0.2 M CaCl_2 solution (400 ml) for 24 h under slow stirring. The solution pH was kept constant at pH 5.0 by using 0.1 M HNO_3 or 0.1 M NaOH solution if deviations were observed. The calcium treated biomass was washed several times with deionized water to remove excess calcium from the biomass. The biomass was then heated in an oven at 60 °C for 24 h and then sieved for particle size of 300–600 μm .

All experiments were conducted at room temperature (25 ± 1 °C). For isotherm determination, a series of 125 ml plastic vials were prepared containing copper nitrate solutions (100 ml) of known concentrations, which varied from 0.5 to 4.5 mM. Weighed amounts (200 mg (dry)) of biomass were added to each vial and the mixtures were agitated on the rotary shaker for 24 h. The solution pH was adjusted to the required value by using 0.1 M HNO_3 or 0.1 M NaOH hourly in the first 4 h. The pH of the solution was measured and adjusted if necessary again after 24 h (no further changes in pH were observed). The biomass was removed by filtration through a 0.45 μm membrane filter and the filtrates were analyzed for copper(II) by atomic absorption spectrometry.

Kinetics experiments were conducted in continuously stirred beakers (200 rpm) containing 500 ml of solution and 1 g of biomass. Samples of 1 ml each were drawn from the mixture at pre-determined time intervals for analysis. The pH of the solution was monitored continuously with a pH electrode and adjusted with 0.1 M HNO_3 or 0.1 M NaOH solution if deviations were observed.

Fixed-bed experiments were performed in a glass column of 1 cm in diameter, packed with 1 g of biomass (bed volume 6.6 ml). Solutions of copper(II) were pumped through the column at a flow rate of 1.5 ml/min using a peristaltic pump (Gilson Miniplus-2). Effluent samples were collected for every bed volume using a fraction collector (Gilson FC-203) and were analyzed for copper(II) concentration by using atomic absorption spectrometry.

3. Results and discussion

3.1. Effect of solution pH on heavy metal adsorption

Earlier studies have indicated that solution pH strongly affects biosorption of heavy metal ions. This effect of pH on copper(II) adsorption by the pre-treated biomass of *Padina* sp. was therefore studied first. The amount of copper(II) adsorption as a function of pH is shown in Fig. 1.

At a pH of less than 2, the amount of copper(II) uptake is small. As pH increases, the amount of uptake increases and the sharpest increase observed between pH 3 and 4. At around pH 5 a plateau is reached. These results show the strong pH dependence of copper(II) biosorption.

3.2. Adsorption isotherms

Adsorption isotherms were obtained under constant solution pH values and are shown in Fig. 2. The adsorption isotherm plots have a typical shape of L-2 isotherms, indicating a reduction in the number of active sites on the adsorbents at a high residual heavy metal concentration in the solution phase.

The Langmuir adsorption model was used to correlate the isotherm data obtained at constant solution pH values,

$$q = \frac{bQ_{\max}c}{1 + bc}, \quad (1)$$

where q is the amount of copper(II) adsorbed at equilibrium (mmol/g), c is the copper(II) ion concentration in solution (mM) at equilibrium, $Q_{\max}$ is the maximum adsorption capacity and b is an affinity constant. For determining the equilibrium parameters, Eq. (1) may be written into a linearised form as follows:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{c}{Q_{\max}}. \quad (2)$$

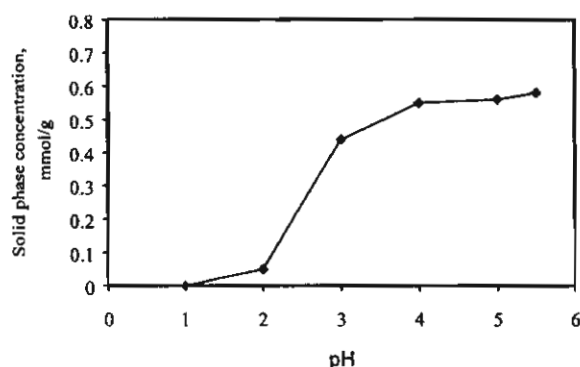


Fig. 1. Amount of copper(II) adsorption by pre-treated biomass of *Padina* sp. at various pH (dose: 2 g/l, initial copper(II) concentration: 2 mM).

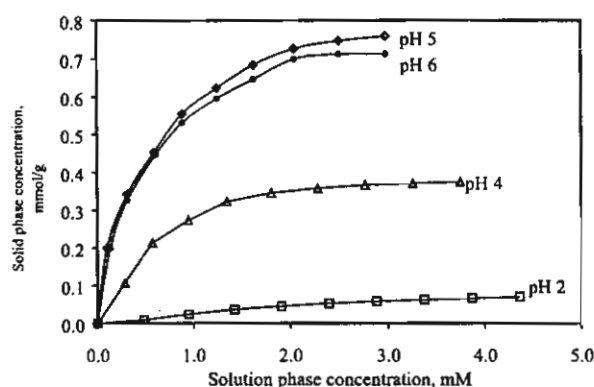


Fig. 2. Adsorption isotherms of copper(II) onto pre-treated biomass of *Padina* sp. at various pH with the Langmuir model (solid line).

Table 1
Langmuir isotherm constants for copper(II) adsorption

pH	$Q_{\max}$ (mmol/g)	b	r^2
2	0.17	6.23	0.99
4	0.46	7.14	0.99
5	0.80	7.98	0.99
6	0.79	7.95	0.99

The parameters in Eq. (2) were then obtained by using a least square linear regression analysis on each set of isotherm data and are presented in Table 1.

From Table 1, the adsorption capacity $Q_{\max}$ increases with the increase in solution pH, supporting the effect of solution pH on copper(II) adsorption. A comparison of the maximum adsorption capacity ($Q_{\max}$) of *Padina* sp. with those of some other adsorbents reported in literature is given in Table 2. The adsorption capacity of *Padina* sp. (0.80 mmol/g) was relatively high when compared with other adsorbents.

3.3. Adsorption kinetics

Fig. 3 presents a typical set of results from kinetic experiments of copper(II) adsorption onto the biomass of *Padina* sp. at different initial concentrations. It was observed that 90% of the total soluble copper(II) were removed from solutions within 15 min of agitation. Afterwards, there were slower rates of uptake to about 30 min and no further significant adsorption were observed beyond this period. This was the same for all the initial metal concentrations for *Padina* sp. biomass studied.

3.4. Effects of light metal ions

The effect of the presence of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} and K^{+} ions (one at a time) in the solution on the copper(II) uptake capacity of the biosorbents was investigated. A

Table 2
Uptake capacities ($Q_{\max}$, mmol/g) for copper(II) of various adsorbents

Adsorbent	$Q_{\max}$
Lignite (Allen and Brown, 1995)	0.10
<i>S. fluitans</i> (Kratochvil et al., 1995)	0.96
<i>A. nodosum</i> (Chong and Volesky, 1995)	0.99
<i>C. vulgaris</i> (Aksu et al., 1992)	0.67
<i>Vaucheria Species</i> (Crist et al., 1981)	0.60
<i>Z. ramigera</i> (Aksu et al., 1992)	0.46
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Chang et al., 1997)	0.30
<i>R. arrhizus</i> (Tobin et al., 1984)	0.25
<i>Aspergillus oryzae</i> (Huang et al., 1991)	0.07
<i>E. radiata</i> (Matheickal, 1998)	1.11
<i>D. potatorum</i> (Matheickal, 1998)	1.30
<i>L. japonica</i> (Matheickal, 1998)	1.20
<i>Padina</i> sp. (This study)	0.80

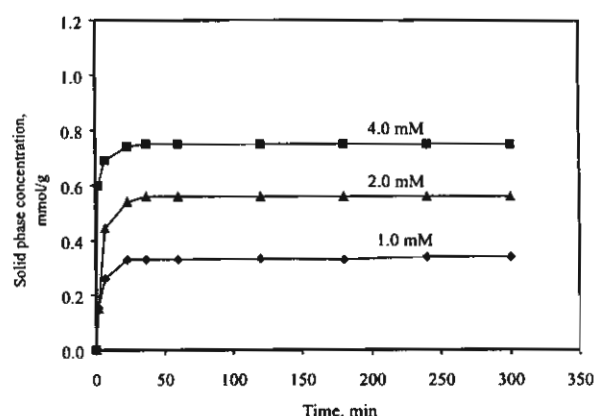


Fig. 3. Adsorption kinetics of copper(II) onto pre-treated biomass of *Padina* sp. at various initial concentrations (dose: 2 g/l, speed: 200 rpm, pH kept at 5).

concentration of 10 mM of the light metal ions was used to study the effect. The results are compared in Fig. 4. It is seen from the figure that the effect of Na^{+} on copper(II) uptake was negligible at a concentration of 10 mM, and K^{+} , Mg^{2+} and Ca^{2+} reduced the removal efficiency by 4%, 11% and 13%, respectively. This could be a significant advantage of algal adsorbents over the commercially available ion exchange resins as the binding of Ca^{2+} and Mg^{2+} to these resins often reduces their efficiencies.

3.5. Fixed-bed breakthrough curves

Fixed-bed breakthrough curves at various feed concentrations of copper(II) were obtained to illustrate the suitability of column operations (Fig. 5). The breakthrough curves followed the typical S-shaped curve for column operation with favorable adsorption isotherms. The adsorption column containing 1 g (dry weight) of

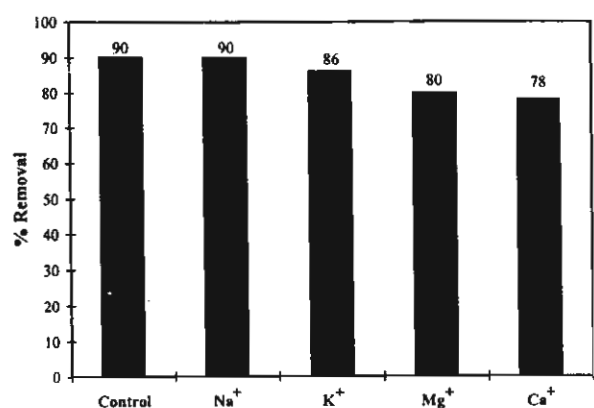


Fig. 4. Removal efficiencies of *Padina* sp. in the presence of various light metal ions (copper(II) concentration: 2 mM, dose: 2g/l, pH kept at 5).

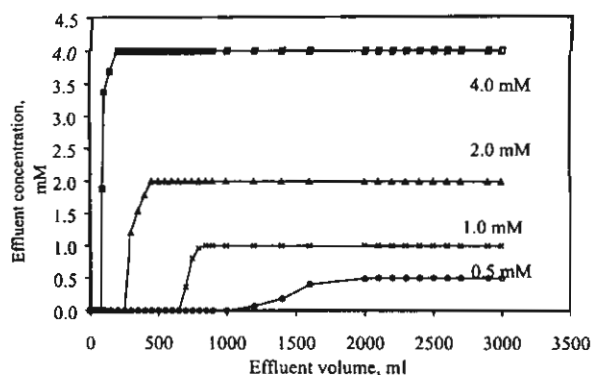


Fig. 5. Fixed-bed breakthrough curves for copper(II) removal by *Padina* sp. with various feed concentrations (dose: 2 g, bed volume: 6.6 ml, flow rate: 1.5 ml/min).

the biomass could purify 1.6 l of 0.5 mM copper solution before breakthrough, and it purified 0.8, 0.4 and 0.2 l of the solutions when the feed concentrations were 1.0, 2.0 and 4.0 mM, respectively. The total uptake capacities of the fixed-bed for the different initial concentration were calculated by integrating the breakthrough curves between the breakthrough and saturation point. The adsorption capacities of column for various initial concentrations ranged between 0.78 and 0.83 mmol/g, which agree well with the maximum value of 0.80 obtained from batch experiments.

4. Conclusions

The study indicated that the pre-treated biomass of the *Padina* sp. could be used as an efficient biosorbent material for the treatment of copper(II) ions bearing

wastewater streams. The adsorption capacities were solution pH dependent and a maximum adsorption capacity was obtained to be 0.80 mmol/g at a solution pH of about 5. The kinetics of adsorption by this biomass was rapid with 90% of total adsorption occurring within 15 min. The presence of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺ did not significantly interfere with the binding of copper(II) ions. The biomass can be used in fixed-bed operations.

Acknowledgements

The authors wish to thank Ms Naline Thongtham from the Phuket Marine Biological Center, Thailand, for making available the sample of biomass. This work was supported by the Thailand Research Fund.

References

- Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T., 1992. The biosorption of copper(II) by *C. vulgaris* and *Z. Ramigera*. Environ. Technol. 13, 579–586.
- Allen, S.J., Brown, P.A., 1995. Isotherm analysis for single component and multi-component metal sorption onto lignite. J. Chem. Technol. Biotechnol. 62, 17–24.
- Chang, J.S., Law, R., Chang, C.C., 1997. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. Water Res. 31, 1651–1658.
- Chong, K.H., Volesky, B., 1995. Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. Biotechnol. Bioeng. 47, 451–460.
- Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N., Nguyen, M., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. Environ. Sci. Technol. 15, 1212–1217.
- Fourest, E., Roux, J., 1992. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by product: mechanisms and influence of pH. Appl. Microbiol. Biotechnol. 37, 399–403.
- Harris, P.O., Ramelow, G.J., 1990. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. Environ. Sci. Technol. 24, 220–228.
- Huang, J.P., Huang, C.P., Morehart, A.L., 1991. Removal of heavy metals by Fungal (*Aspergillus oryzae*) adsorption. In: Vernet, J.P. (Ed.), Heavy Metals in the Environment. Elsevier, London, pp. 329–349.
- Kratochvil, D., Fourest, E., Volesky, B., 1995. Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in a fixed bed column. Biotechnol. Lett. 17, 777–782.
- Kuyucak, N., Volesky, B., 1988. Biosorbent for recovery of metals from industrial solutions. Biotechnol. Lett. 10, 137–142.
- Matheickal, J.T., 1998. Biosorption of heavy metals from waste water using macro algae *Durvillaea potatorum* and *Ecklonia radiata*. Ph.D. thesis, Griffith University, Australia.
- Matheickal, J.T., Iyengar, L., Venkobachar, C., 1991. Sorption and desorption of Cu(II) by *Ganoderma lucidum*. Water Pol. Res. J. Canada 26, 187–200.

- Matheickal, J.T., Yu, Q., 1996. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia Radiata*. Water Sci. Technol. 34, 1–7.
- Matheickal, J.T., Yu, Q., 1997. Biosorption of heavy metals from waste water using Australian biomass. Dev. Chem. Mineral Proc. 5, 5–20.
- Tobin, J.M., Copper, D.G., Neufeld, R.J., 1984. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. Appl. Environ. Microbiol. 47, 821–824.
- Volesky, B., May, H., Holan, Z., 1993. Cadmium biosorption by *S. cerevisiae*. Biotechnol. Bioeng. 41, 826–829.

Dr Pairat Kaewsarn is a lecturer of Chemical Engineering at Ubon Ratchathani University, Thailand. He achieved a Bachelor of Chemical Engineering degree from Khon Kaen University, Thailand, a Master of Engineering in Chemical Engineering from Royal Melbourne Institute of Technology and a Ph.D. in Environmental Engineering from Griffith University, Australia.

Pairat Kaewsarn (2002) Desorption of Copper-loaded Biosorbents from Marine Alga *Padina* Sp. *Research Advances in Water Research*, 2, 21-26.



Desorption of copper-loaded biosorbents from marine alga *Padina sp*

Pairat Kaewsarn

Department of Chemical Engineering, Ubon Ratchathani University, Warinchamrab, Ubon Ratchathani, 34190, Thailand

ABSTRACT

The desorption and recovery of Cu^{2+} from a biosorbent material derived from marine alga *Padina sp* were studied. The biosorbent was a pre-treated biomass of *Padina sp* with calcium chloride solution and thermal treatment. The Cu^{2+} was adsorbed onto the biosorbent and then desorbed by various elution solutions. Batch desorption tests established that a solution of 0.1 M hydrochloric acid as the most appropriate eluting agent. Fixed-bed desorption recovery curves for Cu^{2+} were also obtained. In addition, batch desorption recovery curves for Cu^{2+} were obtained for multiple consecutive adsorption-desorption cycles and the biosorption properties of the biomass for Cu^{2+} were compared after the fifth cycle to evaluate the stability of the biomass. The use of a mixture of 0.1 M hydrochloric acid and 0.5 M calcium chloride as the eluting agent improved the stability of the biosorbent in the multiple adsorption-desorption cycles. The desorption kinetics was similar to those observed in the adsorption process. The desorption process was not significantly affected by temperature.

INTRODUCTION

Researchers have established that many types of biomass from natural sources can supply inexpensive and efficient adsorbent materials to remove heavy metal ions from aqueous solutions (1-4). Recent studies have shown that the biomass of marine alga *Padina sp* has a high uptake capacity for a number of heavy metals, including Cu^{2+} , from aqueous solutions (1). Highly effective biosorbent materials in the form of pre-treated algal biomass can be developed for a new Cu^{2+} removal process. However, in order to successfully apply the biosorption process as a wastewater treatment technology, the recovery of the heavy metal ions adsorbed onto the biomass and the re-use and recycling of the biosorbent

should be investigated. Efficient desorption processes are needed to obtain a concentrated effluent for the heavy metal ions. Full regeneration of the biosorbent with a minimum amount of residual heavy metal is also desirable so that repeated adsorption-desorption cycles can be performed by using the same material.

Heavy metal elution from biosorbents can be achieved by using various eluting agents utilizing the different desorption mechanisms to release the adsorbed heavy metal ions into the solution (5-8). Experimental work on the desorption of heavy metal ions from ~~natural~~ algal biomass have been carried out by using hydrochloric acid (HCl) (9), nitric acid (HNO_3) (9-11), sulfuric acid H_2SO_4 (9-10), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) (5) and calcium chloride (CaCl_2) (9-11) as eluting agents. HCl resulted in a better performance compared to other eluting agents studied in terms of regeneration efficiency and effects on the adsorption capacities of the biosorbents (9). Other eluting agent that may be effective for the desorption of heavy metal ions included carbonate and bicarbonate. Carbonate and bicarbonate have been shown to be effective in desorbing uranium from a fungal biomass (12). In addition, counter ions such as sodium and potassium ions easily participate in the ion exchange process of biosorption (13) and could potentially serve as desorption agents. Similarly, ammonium ions can be expected to act as competing cations, as well as as complexing agents for Cu^{2+} . It is known that Cu^{2+} form complexes with some anions including chloride (9-10). However, studies on evaluating the effects of various elution agents on the stability of the biomass have not been reported.

The purpose of this paper is to study the desorption and recovery of Cu^{2+}

from the pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp by using various desorption agents. They included HCl, acetic acid (CH_3COOH), HNO_3 , H_2SO_4 , EDTA, CaCl_2 , potassium carbonate (K_2CO_3), sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3), ammonium chloride (NH_4Cl), and sodium chloride (NaCl). The eluting agents were evaluated according to their effectiveness of desorbing Cu^{2+} from the biomass in batch studies and in fixed-bed elution. The recovery of Cu^{2+} by using an optimal desorption solution was studied in multiple-adsorption-desorption cycles. The biosorption properties of the biomass for Cu^{2+} were also compared to evaluate the structure stability of the biomass. It was established that a mixture of 0.1 M HCl and 0.5 M CaCl_2 was the most effective eluent for Cu^{2+} removal from the biosorbent.

MATERIALS AND METHODS

Analytical grade HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , EDTA, CaCl_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4Cl , CH_3COOH and NaCl were used.

Sun dried samples of *Padina* sp in ground form were supplied by the Phuket Marine Biological Center, Thailand. Pre-treatment of the biomass was carried out as follows: A sample of 20 grams (dry) of *Padina* sp biomass was treated with 0.2 M CaCl_2 solution for 24 hours under slow stirring. The solution pH was kept constant at pH 5.0 by using 0.1 M HNO_3 or 0.1 M sodium hydroxide (NaOH). The calcium treated biomass was washed several times with deionised water to remove the excess calcium from the biomass. The biomass was then dried in an oven at 60°C for 24 hours and sieved to achieve a uniform and known particle size of biosorbents (300–600 μm).

For batch adsorption experiments, nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) solutions containing 2.0 mM Cu^{2+} and weighed amounts of dry biomass were added to flasks and the mixtures agitated for 24 hours. The solution pH was adjusted to 5 by using 0.1 M HNO_3 or 0.1 M NaOH before, after and during the equilibrium period. The biomass was removed by filtration through a 0.45 μm membrane filter (Millipore), rinsed by deionised water (0.5 L), dried in an oven at 60°C for 24 hours and then stored for desorption experiments. The filtrates were analyzed for Cu^{2+} by atomic absorption spectrometry.

For batch desorption experiments, a series of 125 mL plastic vials containing 100 mL eluting solution of known concentration was contacted with Cu^{2+} -loaded biosorbent (200 mg) at room temperature (20°C) (except stated otherwise). The mixtures were agitated on a rotary shaker for 24 hours. The biomass was removed and the filtrates were analyzed for Cu^{2+} released into the solution by atomic absorption spectrometry. For multiple

desorption-desorption in batch experiments, weight measurements were performed after the biosorbent were rinsed by deionised water (0.5 L) and dried in an oven at 60°C for 24 hours, but before the desorption experiments.

Fixed-bed experiments were conducted in a 1 cm ID glass column, packed with pre-wetted biosorbent particles (5.0 grams). The biosorbent was slurry packed into the column and allowed to settle for 24 hours. Solutions of Cu^{2+} (for adsorption cycle) or eluting agent solutions (for desorption) of different concentrations was pumped through the column by a peristaltic pump (Gilson Minipuls 3) at a fixed flow rate of 1.5 mL/min. A programmable fraction collector (Gilson FC-204) was used to collect the effluent samples for every bed volume (6.6 mL). The effluent pH was monitored using a Ross combination pH electrode. The samples were analyzed for Cu^{2+} concentration by atomic absorption spectrometry.

Each experiment was repeated at least twice and an average value reported. Control and preliminary experiments with no biosorbent, anion or cation were also performed for each system. No adsorption by the filter membrane, flasks, plastic vials or interference with the analytical technique was observed.

The desorption efficiency of each individual eluting agents was evaluated by the percentage of Cu^{2+} desorbed from the biosorbent

$$\left(\frac{\text{amount of metal desorbed into solution}}{\text{initial amount of } \text{Cu}^{2+} \text{ adsorbed}} \times 100\% \right)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary Evaluation of Eluting Agents

A preliminary evaluation of the eluting agents was carried out first by using the batch test and the desorption efficiencies were compared in Figure 1. The use of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4Cl and NaCl solutions resulted in only a limited amount of Cu^{2+} desorption of less than 40%. CH_3COOH showed a desorption efficiency of about 53%. Distilled and deionised water controls (shown as water in Figure 1) showed insignificant Cu^{2+} desorption (1%). On the other hand, strong acids, HCl and H_2SO_4 , resulted in high recovery efficiencies of about 95.2 and 92.3%, respectively. In addition, complexing agent EDTA also resulted in a high recovery efficiency of 99%.

The low desorption efficiencies of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4Cl and NaCl can be attributed to the fact that divalent cations (eg. Cu^{2+}) have greater affinities for the negative-charged sites on the biosorbents than

monovalent cations (eg. K^+ , Na^+). In addition, the complexing effects of carbonate and bicarbonate are low. The low desorption efficiency of CH_3COOH and water can be attributed to the pH effect on Cu^{2+} desorption. From the pH effect on the desorption, certain H^+ concentration is required to release the heavy metal ions from the biosorbent. The pH values observed were 3, less than 1 and 6.8 for CH_3COOH , HCl and water, respectively. Thus, the pH differences between HCl and CH_3COOH or water were significant, which influenced the desorption efficiencies. Elution agent EDTA has similar regeneration efficiency to those of HCl. This can be attributed to its strong complexing ability to Cu^{2+} . However, it has two major disadvantages of high cost when compared to HCl and difficulty to recover the metal ions from EDTA solution as the stability of metal-EDTA complex is very high. For H_2SO_4 , a possible precipitation reaction may take place within the biosorbent particle between the calcium ions and other heavy metal ions which may present in the system. Overall, HCl was selected as the optimal eluting agent for the system studied.

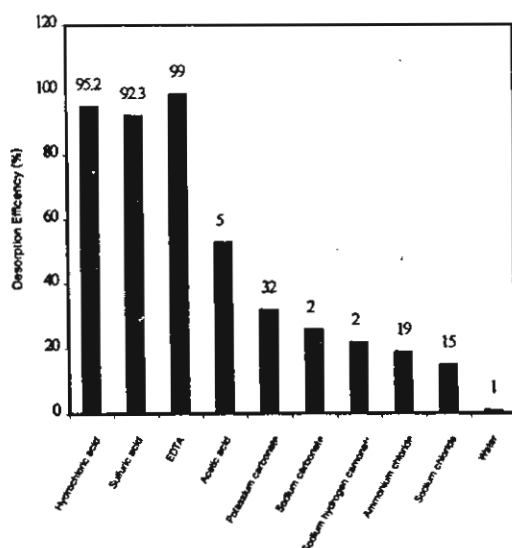


Figure 1 Desorption efficiencies of Cu^{2+} from solid phase by using different eluting agents (concentration of eluting agent: 0.1 M, biosorbent dose: 2g/L).

Optimum Concentration of Eluting Agent (HCl)

Both batch desorption tests and fixed-bed elution experiments (next section) were conducted to establish the optimum concentration for the eluting agent HCl. In the batch tests, biosorbents loaded with Cu^{2+} were contacted with HCl solutions with different concentrations. The amount of Cu^{2+} released back into the solution was then determined and expressed as a desorption efficiency as shown in Figure 2. The results show that,

increasing the concentrations of the HCl increased the desorption capacity. However, beyond some optimal values, the desorption efficiency plateaued. From Figure 2, it can be seen that a concentration of 0.1 M HCl or higher can remove more than 90% of adsorbed Cu^{2+} . Nearly complete desorption (99.8%) of Cu^{2+} from the biosorbent was achieved with 1.0 M HCl solution. Therefore, it was determined that the 0.1 M HCl as the most practical eluting agent for releasing Cu^{2+} from loaded biosorbent in batch tests.

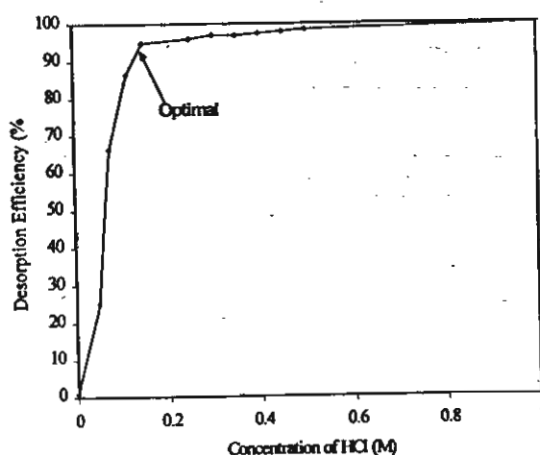


Figure 2 Effects of eluting agent concentration on the desorption of Cu^{2+} from biosorbent (biosorbent dose: 2g/L, pH: 5, equilibrium time: 24 hours)

Fixed-bed Desorption

By using fixed-bed experiments, the influence of HCl concentration on Cu^{2+} recovered was also obtained. The regeneration profiles obtained under different concentrations of HCl for Cu^{2+} elution are given in Figure 3. It can be seen from this figure that Cu^{2+} was mostly desorbed in the first 10 to 20 bed volumes during the regeneration process, especially at high HCl concentrations. For example, the elution curve of 1.0 M HCl shows that 95% of the elution was completed after 12 bed volumes. Figure 3 also suggests that increasing the concentration above 0.1 M does not increase the efficiency of regeneration notably. This value agrees well with the earlier results from the batch study. It is also clear from the figure that a dilute eluting solution (0.05 M HCl) is not effective in column operation because 95% completion of desorption was at about 60 bed-volumes (Table 1). This resulted in a dilute Cu^{2+} solution in the recovery process. The total amounts of Cu^{2+} recovered from the biosorbent column obtained by integrating the elution curves were compared with the initial amount of Cu^{2+} loaded onto the biosorbent in Table 1. It was found that desorption efficiency were greater than 90% for all concentrations. However, the bed volumes of the eluent used were much different between a dilute and a concentrated solution. For example, 0.05 M HCl showed a 95% completion

of desorption at about 60 bed volumes, while 1.0 M HCl showed a value of about 12 bed volumes.

Table 1 Desorption efficiencies of fixed-bed with various HCl concentrations.

Conc (M)	95% completion of desorption (BV)	Cu loaded (mg)	Cu desorbed (mg)	% recovery
0.05	40	413	386	93.0
0.1	18	413	400	96.8
0.5	16	413	406	98.3
1.0	12	413	412	99.8

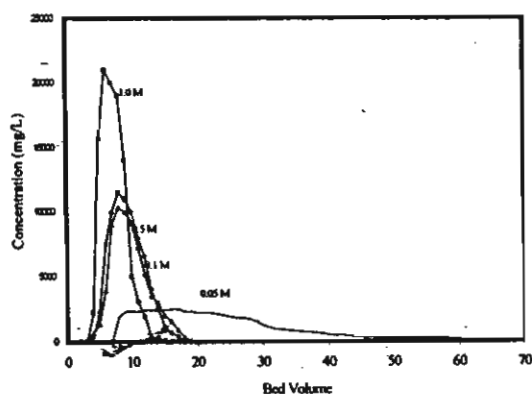


Figure 3 Elution curves of Cu^{2+} from biosorbent by using HCl of different concentrations (dose: 5g, flow rate: 1.5 mL/min, bed volume 6.6 mL).

Multiple Adsorption-Desorption Cycles

The potential for multiple re-use of the biosorbent was tested in batch experiments for five consecutive adsorption-desorption cycles. In all desorption experiments, Cu-loaded biosorbent was regenerated in a column by washing with 0.1 M HCl first and then followed with deionised water several times until no metal was detected in the acid solution. Then, the equilibrium isotherms of Cu^{2+} adsorbed onto the regenerated biosorbent were obtained. The isotherms of the five consecutive Cu^{2+} adsorption-desorption cycles are summarised in Figure 4. Figure 4 shows that a small decrease of the uptake capacities of the biosorbents was observed during the first to third adsorption-desorption cycles (before desorption). After the third cycle, significant loss of the uptake capacities was observed. It was observed that the Cu^{2+} uptake capacity of the

biosorbent at fifth cycle was significantly smaller than that the fourth cycle (37.9%).

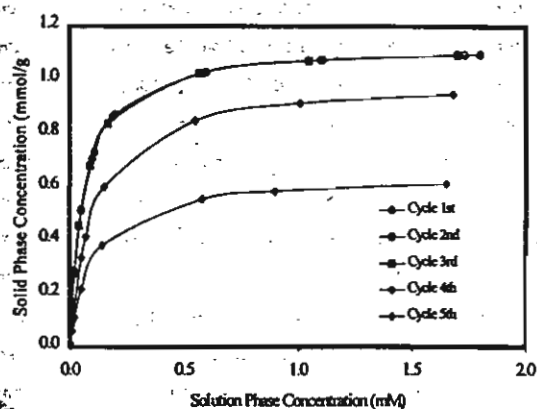


Figure 4 Adsorption isotherms of Cu^{2+} for *Padina sp* biosorbents in multiple adsorption-desorption cycles (eluting agent: 0.1 M HCl, initial biosorbent dose: 2 g/L, pH: 5, equilibrium time: 24 hours, solid phase concentration expressed as mmol/g initial weight of biosorbent).

The weight loss of the biosorbent was also determining during the adsorption-desorption cycles (before desorption) (Table 2). The observed reduction in the capacity of the biosorbents can be partly attributed to the mechanical loss of tiny particles during the process. The broken-up biosorbents are believed that to be due to the agitation in the adsorption-desorption series and effect of HCl. However, as the percentage capacity losses were higher than percentage weight loss, it is believed that the internal structure of the biomass was also damaged, resulting in additional loss of capacity.

The pre-treatment of biosorbent by CaCl_2 has been proven to increase adsorption stability and capacity in previous works (1, 3, 11). Therefore, it can be expected that CaCl_2 would improve the biosorbent stability while they were contacted with a strong acid as well as to increase the mechanical strength of the biosorbent to avoid broken-up of the particles. To test this, a mixture of 0.1 M HCl and 0.5 M CaCl_2 was used as the desorption agent. Similar to the case at 0.1 M HCl alone, the equilibrium isotherms of five consecutive Cu^{2+} adsorption-desorption cycles are summarized in Figure 5. In Figure 5, about a 10% loss of the uptake capacities was observed when the adsorption-desorption experiment was performed in the fifth cycle. During the cycles a weight loss of the biosorbent was also observed (Table 2) and smaller values than before were found. The loss of tiny particles during the process and the broken-

up biosorbents were much reduced due to the treatment of CaCl_2 during the multiple cycles. In this case, the percentage capacity losses and percentage capacity losses were similar, indicating that the structure damage to the biosorbent was minimal.

Table 2 Weight (dry) loss of biosorbent at each adsorption-desorption cycles (before desorption).

Cycle	0.1 M HCl		0.1 M HCl + 0.5 M CaCl_2	
	Weight (mg)	% loss	Weight (mg)	% loss
1	200.00	0	200.00	0
2	196.65	1.67	196.30	1.85
3	196.20	1.90	196.27	1.86
4	174.28	12.86	187.35	6.32
5	172.30	13.85	183.02	8.49

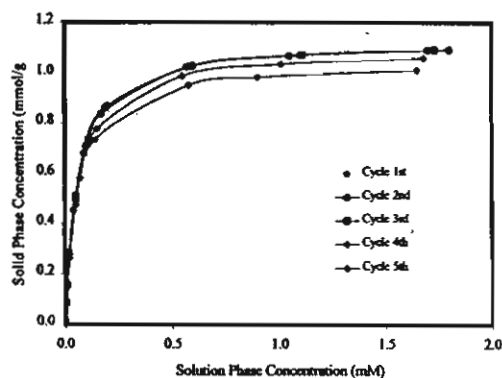


Figure 5 Adsorption isotherms of Cu^{2+} for *Padina sp* biosorbents in multiple adsorption-desorption cycles (eluting agent: mixture of 0.1 M HCl and 0.5 M CaCl_2 , initial biosorbent dose: 2 g/L, pH: 5, equilibrium time: 24 hours, solid phase concentration expressed as mmol/g initial weight of biosorbent).

Desorption Kinetics and Effect of Temperature

Batch experiments were conducted to evaluate kinetics of the desorption process. The conditions of the kinetic experiments were identical to those used in the corresponding desorption experiments earlier. Figure 6 shows a typical concentration profile of Cu^{2+} in the solution phase during the desorption process. The results indicate that the rate of desorption of Cu^{2+} was generally fast. Most of the Cu^{2+} ions were desorbed within the first 40 minutes of agitation and equilibrium was reached within 1 hour. The desorption rate at 0-5 minutes was faster than at 5-30 minutes. This might

be attributed to the metal desorption behavior of the biosorbent relative to solution pH. At the beginning (ie. 0-5 minutes period), the concentration of HCl might be higher than the later period (ie. 5-30 minutes period). Thus, the desorption rate was decreased. The overall kinetics of the desorption process are similar to those observed in the adsorption process (1).

The effectiveness of the eluting solution of 0.1 M HCl was also tested at temperatures varied from 18-35 °C. The results are presented in Table 3. The desorption efficiency was not markedly affected by increasing the temperature. For example, desorption efficiency of 96.2% was obtained at the desorption temperature of 25 °C. Also, at the higher temperature of 35 °C a desorption efficiency value of 96.8% was obtained. Therefore, it can be concluded that temperature was not a significant factor on the desorption efficiency. This is consistent with the fact ion exchange is most likely the dominant mechanism involved in the biosorption process. Ion exchange process normally have a small heat effect and therefore the desorption is not highly temperature dependent.

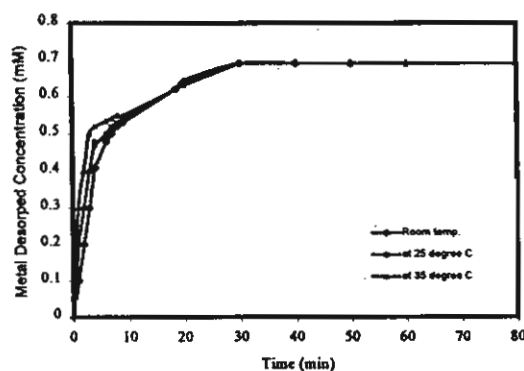


Figure 6 Desorption kinetic of biosorbent with HCl (Concentration of HCl: 0.1 M, biosorbent dose: 2 g/L, agitation speed: 200 rpm).

Table 3 Desorption efficiency at different temperatures.

Temperature (°C)	Desorption Efficiency (%)
18	96
25	96.2
30	96.5
35	96.8

CONCLUSIONS

The desorption and recovery of Cu^{2+} from a biosorbent material derived from marine alga *Padina sp* were studied. Among eleven eluting agents

evaluated, HCl, H₂SO₄ and EDTA were found to be efficient in desorbing Cu²⁺ from the biosorbent, and HCl was selected as the most appropriate. HCl at 0.1 M successfully desorbed most of the adsorbed Cu²⁺ and 0.1 M was selected as optimum concentrations for desorption. HCl appeared to cause damage (in the term of weight loss and capacity reduction) to the biomass in multiple adsorption-desorption cycles. However, when using a mixture of 0.1 M HCl and 0.5 M CaCl₂ as eluting agent, desorption capacity after the fifth cycle was close to the original values. Desorption experiments in fixed-beds indicated that the biosorbents can be fully regenerated.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Thailand Research Fund. The author also thanks Ms.Naline Thongtham from the Phuket Marine Biological Center, Thailand for making available the sample of biomass.

REFERENCES

- 1 Q. Yu and P. Kaewsarn, In: Proc. Of the 8th APCChE Congress and SICHem'99 Conference, Korea, 16-19 August (1999).
- 2 J. S. Chang, R. Law and C. C. Chang, *Res.*, **31**, 1651-1658, (1997).
- 3 Q. Yu, J. T. Matheickal, P. Yin and P. Kaewsarn, *Wat. Res.*, **33**(6), 1534-1537, (1999).
- 4 B. Volesky, H. May and Z. Holan, *Biotech. Bioeng.*, **41**, 826-829, (1993).

- 5 K. H. Chu, M. A. Hashim, S. M. Phang and V. B. Samuel, *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 115-122, (1997).
- 6 D. W. Damall, B. Greene, M. Henzel, J. M. Hosea, R. A. McPherson, J. Snedden and M. D. Alexander, *Env. Sci. Tech.*, **20**, 206-208, (1986).
- 7 J. Feer, J. Baezar, H. Maturanna and G. Palma, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **46**, 41-48, (1989).
- 8 J. T. Matheickal, L. Iyengar and C. Venkobachar, *Wat. Poll. Res. J. Canada*, **26**, 187-200, (1991).
- 9 N. Kuyucak and B. Volesky, *Biotech. Bioeng.*, **33**, 815-822, (1989).
- 10 N. Kuyucak and B. Volesky, *Biorecovery*, **1**, 205-218, (1989).
- 11 J. T. Matheickal, Ph.D thesis, Griffith University, Australia, (1998).
- 12 M. Tsezos and B. Volesky, *Biotech. Bioeng.*, **23**, 583-604, (1981).
- 13 M. Tsezos and B. Volesky, *Biotech. Bioeng.*, **24**, 385-401, (1982).

Pairat Kaewsarn (Preparing) Adsorbents from Marine Alga *Padina Sp* for Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater.

Adsorbents from Marine Alga *Padina sp* for Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater

Pairat Kaewsarn

Department of Chemical Engineering, Ubon Ratchathani University, Warinchamrab, Ubon Ratchathani 34190

Abstract

Heavy metal pollution from industrial wastewater is a worldwide environmental issue. Biosorption of heavy metals by using biosorbents derived from various types of biomass has been shown to be effective for the uptake of heavy metal ions. In this study, biosorbents derived from the biomass of a marine macroalga *Padina sp* was used for the removal and recovery of heavy metal ions from aqueous solutions. Results indicated that the biosorbents have high uptake capacities and affinities for a number of heavy metal ions. The uptake capacities of the biosorbents were in the range of 0.6 to 0.8 mmol g⁻¹ for divalent heavy metal ions. The kinetics of the uptake process was fast and the process can be used in both batch and fixed-bed operations. It appears that the biosorption process by using biosorbents from the marine macroalga can be an efficient and cost effective technology for the treatment of heavy metal containing wastewater.

Introduction

Environmental pollution from heavy metals is an important issue in many parts of the world. The toxicity of a number of heavy metals such as lead and cadmium to humans and to the natural environment has been well-documented (Merian, 1991). The main sources of heavy metal pollution are the release of large quantities of industrial wastewater that contain heavy metal ions to the natural environment. As heavy metals cannot be destroyed in the natural environment, technologies that can remove and recover the heavy metals from the wastewater are needed. At present, a number of technologies, such as chemical precipitation, evaporation, electroplating, adsorption and ion exchange processes, can be used for the treatment of heavy metal containing wastewater streams. Among them, chemical precipitation is the most commonly used method for heavy metal removal from wastewater streams with high heavy metal concentrations. However, this method is not effective when the heavy metal concentrations in the wastewater are low (e.g. less than 100mg L⁻¹) (Chang, 1996), while other methods may not be economically feasible to meet the stringent control limits.

Biosorption of heavy metals, in which biomass is used to uptake heavy metal ions from aqueous solutions, is an emerging technology for the treatment of industrial wastewater (Volesky, 1990). The most prominent features of biosorption are the use of low cost biomass materials (biosorbents) and the high efficiency of some biomass to uptake heavy metals in very low concentrations. As a consequence, there have been many interests in biosorption research in recent years. Various types of biomass, including bacteria, fungi, yeast, and algae, have been evaluated for their heavy

metal uptake properties (Matheickal, 1998). Recently, the heavy metal uptake properties of the biomass of a number macroalgae species has been studied (Matheickal, 1998; Matheickal et al, 1999; Yu et al, 1998; Matheickal and Yu, 1997; Yu et al, 1999; Aderhold and Williams, 1996; Chong and Volesky, 1995; Fourest and Volesky, 1996). In general, the uptake capacities of the biomass of marine macroalgae are comparable to commercial ion exchange resins and are much higher those of other types of biomass (Fourest and Volesky, 1998).

This paper presents experimental results for a biosorption process by using biosorbents derived from the biomass of marine macroalga *Padina sp* for the removal and recovery of heavy metal ions from aqueous solutions. The results indicate that the biosorption process can be an efficient and cost effective technology for the treatment of heavy metal containing wastewater.

Biosorbents from Marine Macroalgae

Marine macroalgae are ubiquitous natural resources, cheaply available in large quantities in many parts of the world. They have been used as a raw material for alginate extraction and in food and cosmetic industries. In addition to their higher heavy metal uptake capacities, when pretreated, they have much better chemical and mechanical stabilities than other types of biomass such as bacterium and yeast biomass (Yu et al, 1998). The algal biomass can also be made into pellets with various sizes that are suitable for industrial applications. It might also be possible that the biomass can be chemically modified to improve the adsorption properties.

In this study, the pretreated biomass (biosorbents) of a macroalga *Padina sp* from Southern of Thailand has been examined for their heavy metal uptake properties. The biomass was pretreated with a simple two-step (Calcium Chloride and thermal) treatment process as in [6]. A number of other pretreatment methods can also be used to further improve the chemical and mechanical stabilities of the biosorbents (Yu et al, 1998).

In this paper, the particle size of the biosorbents used in all experiments was in the range of 300-600 μm , unless otherwise indicated. The details of the experimental procedures for measurements of adsorption isotherms, batch kinetics, and fixed-bed breakthrough curves were as in [6].

Heavy Metal Uptake Properties

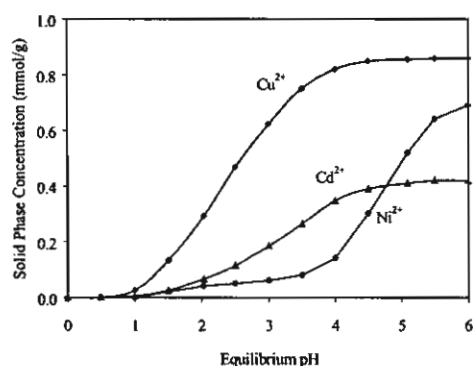


Figure 1. Amount of nickel, copper and cadmium uptake by pre-treated biomass of *Padina sp* at various pH (biomass dose: 2 g L⁻¹, initial concentration: 2 mM).

Most biosorption studies indicate that the heavy metal uptake is strongly influenced by the solution pH values (Volesky, 1990). This effect for biosorbents from the biomass of *Padina sp* is shown in Figure 1. The amount of heavy metal uptake in a low solution pH is generally low. As the solution pH values increase, the amount of the uptake increases and then levels off at a high solution pH. This phenomenon is attributed to association-dissociation equilibrium of the functional groups involved and the competition effect of hydrogen ions in a low pH solution (Matheickal, 1998), with the inflection points corresponding to the respective apparent pKa values of the functional groups. The property of strong pH dependence of biosorption can be utilised for the recovery of the adsorbed heavy metal ions and for the regeneration of the biosorbents for reuse (Volesky, 1990).

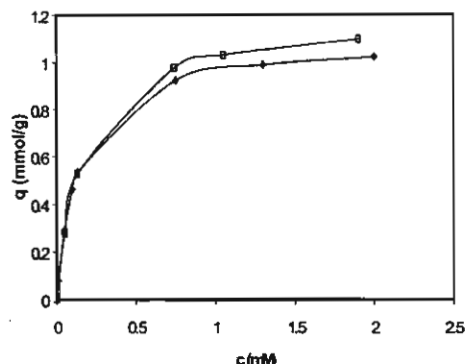


Figure 2. Adsorption isotherms of various biosorbents (temperature: 25°C; pH: 5.0).

Adsorption isotherms obtained at various solution pH values can be used to demonstrate the uptake capacities and the adsorption affinities of biosorption systems. Typical isotherms for the biosorbents are shown in Figure 2. The initial slopes of the isotherms for most heavy metal ions are steep, indicating high relative affinities to light metal ions. The observed maximum uptake capacities of all the biosorbents are in the range of 0.6-0.8 mmol g⁻¹ (dry wt) for most divalent heavy metal ions studied.

The adsorption kinetics of the biosorption systems was also evaluated. Figure 3 shows a set of typical concentration profiles for copper(II) and cadmium(II) ions in a batch adsorber for a biosorbent with different particle sizes. In general, the kinetics of the biosorption process is fast, with equilibrium reached within 1-3 hrs of slow stirring for particle sizes up to 2 mm.

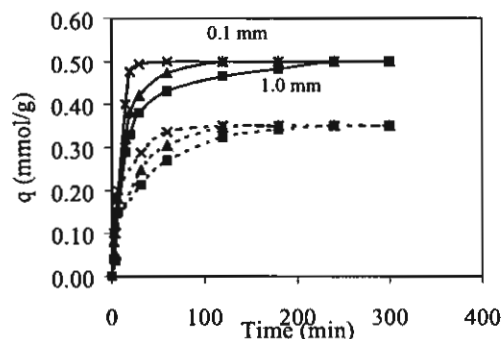


Figure 3. Kinetics profiles of copper(II) and cadmium(II) uptake by *Padina sp* with different particle sizes (biosorbent dosage: 2 g L⁻¹; temperature: 25°C).

Modes of Operation

The biosorbents can be used in standard unit operations for adsorption and ion exchange processes, typically in either batch and fixed-bed mode of operations. For the

batch mode of operation, the raw biomass can also be used. However, the raw biomass has a lower stability and it may not be suitable for reuse and for fixed-bed mode of operations. On the other hand, the pretreated biomass have the necessary chemical and mechanical stability for reuse and fixed-bed applications.

As an example, the results of a case study for the batch mode of operation are presented in Table 1. An industrial wastewater sample contained a number of heavy metal ions and very high levels of Calcium and Magnesium ions. A biosorbent dose of only 0.1 g / 60 ml was used. As can be seen in Table 1, the efficiencies for the simultaneous removal of Barium, Chromium, Copper, Iron, Lead, and Zinc are reasonably high, but the removal efficiency for Strontium is low.

Table 1. Removal Efficiencies of Metal Ions in a Batch Case Study (Biosorbent dose: *Padina sp.* 0.1g / 60 ml).

Metal Ions	Initial Concentration (mg L ⁻¹)	% Removal
Barium	1.45	62
Calcium	540	13
Chromium	2.4	62
Copper	2.95	67
Iron	2.9	34
Lead	0.48	76
Magnesium	190	7.9
Strontium	3.1	0
Zinc	3.8	28

Examples of breakthrough curves for fixed-bed operations are shown in Figure 4. The capacity utilization for the biosorbents can be much higher in fixed-beds and the complete removal of the heavy metal ions can be achieved before breakthrough.

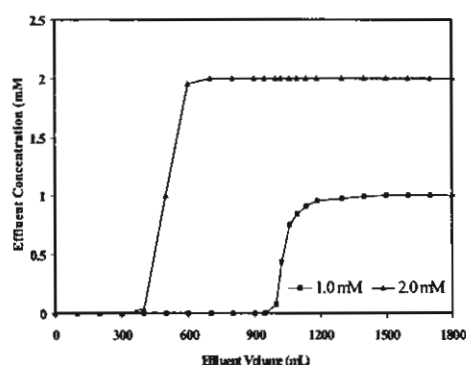


Figure 4. Breakthrough curves for fixed-bed of copper(II) removal by *Padina sp.* at different influent concentrations (bed volume: 6.6 mL, flow rate: 1.0 mLmin⁻¹).

Conclusions

This study indicated that biosorbents derived from the biomass of marine macroalgae have excellent heavy metal uptake capacities, affinities and kinetics for the removal and recovery of heavy metals ions from aqueous solutions. The biosorption process can be operated in standard unit operations of adsorption processes. In addition, the biosorbents can be prepared from a cheaply available natural resource with minimum environmental impact. Therefore, it appears that the biosorption process is an efficient and cost effective technology for the large-scale treatment of heavy metal containing wastewater streams.

Acknowledgements:

This work was support by the Thailand Research Fund. The author thanks the Phuket Marine Biological Center.

References

1. Aderhold, D., Williams, C. J. and Edyvean, R. G. J., *Biores. Technol.* **58**, 1(1996).
2. Change, L. Y., *Environ. Prog.* **15**, 28(1996).
3. Chong, K. H. and Volesky, B., *Biotechnol. Bioeng.* **47**, 451(1995).
4. Fourest, E. and Volesky, B., *Environ. Sci. Technol.* **30**, 277(1996).
5. Matheickal, J. T and Yu, Q., *Mineral Eng.* **10**, 947(1997).
6. Matheickal, J. T., Ph.D Thesis, School of Environmental Engineering, Griffith University, Australia (1998).
7. Matheickal, J. T., Yu, Q. and Woodburn, G. M., *Water Res.* **33**, 335(1999).
8. Merian, E., *Metals and Their Compounds in the Environment*, New York (1991).
9. Volesky, B., *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton (1990).
10. Yu, Q., Matheickal, J. T. and Latten, L., *Chinese J. Chem. Eng.* **6**, 68(1998).
11. Yu, Q., Matheickal, J. T., Yin, P. and Kaewsarn, P., *Proceedings of Chemeca'98*, Port Douglas, Australia (1998).
12. Yu, Q., Matheickal, J. T., Yin, P. and Kaewsarn, P., *Water Res.* **33**(6), 1534(1999).

บทที่ 8

เอกสารอ้างอิง

1. Aderhold, D., Williams, C. J. and Edyvean, R. G. J. (1996). The Removal of Heavy Metal Ions by Seaweeds and their Derivatives. *Biores. Technol*, **58**,1-6
2. Aksu, Z., Sag, Y. and Kutsal, T. (1992). The Biosorption of Copper by *C. Vulgaris* and *Z. Ramigera*. *Environ. Technol*, **13**, 579-586.
3. Allen, S. J. and Brown, P. A. (1995). Isotherm Analysis for Single Component and Multi-component Metal Sorption onto Lignite. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, **62**, 17-24.
4. Benefield, L. D., Judkins, S. F. and Weand, B. L. (1982). Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall of Australia Pty. Ltd., Sydney, Australia.
5. Benjamin, M. M. and Leckie, J. O. (1981). Conceptual Model for Metal-Ligand-Surface Interaction during Adsorption. *Environ. Sci. Technol*, **15**, 1050-1057.
6. Birnbaum, S., Pendleton, R., Larson, P. O. and Mosbach, K. (1982). Covalent Stabilisation of Alginate Gel for the Entrapment of Living Whole Cells. *Biotechnol Letts*, **3**, 393-402.
7. Blanchard, G. (1984). Removal of Heavy Metals from Water by Means of Natural Zeolites. *Wat. Res*, **18**, 1501-1507.
8. Chang, J. S., Law, R. and Chang, C. C. (1997). Biosorption of Lead, Copper and Cadmium by Biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. *Wat. Res*, **31**, 1651-1658.
9. Chong, K. H. and Volesky, B. (1995). Description of Two Metal Biosorption Equilibria by Langmuir-type Models. *Biotechnol. Bioeng*, **47**, 451-460.
10. Connel, D. W. (1974). Water Pollution: Causes and Effects in Australia. University of Queensland Press, Brisbane, Australia, ppl 18-143.
11. Crist, D. R., Crist, R. H., Martin, J. R. and Watson, J. R. (1994). Ion Exchange Systems in Proton-Metal Reactions with Algal Cell Walls. *FEMS Microbial. Rev*, **14**, 309-314.
12. Crist, R. H., Martin, J. R., Carr, D., Watson, J. R. and Clarke, H. J. (1992). Interaction of Metals and Proton with Algae-4 Ion Exchange Vs Adsorption Models and a Reassessment of Scatchard Plots; Ion Exchange Rates and Equilibrium Compared with Calcium Alginate. *Environ. Sci. Technol*, **26**, 1859-1866.
13. Crist, R. H., Martin, J. R., Chenko, J. and Crist, D. R. (1996). Uptake of Metals on Peat Moss: An Ion-exchange Process. *Environ. Sci. Technol*, **30**, 2456-2461.
14. Crist, R. H., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M. (1981). Nature of Bonding between Metallic Ions and Algal Cell walls. *Environ. Sci. Technol*, **15**, 1212-1217.
15. de-Rome, L. and Gadd, G. M. (1987). Copper(II) Adsorption by *Rhizopus arrizus*, *Cladoporium resinae* and *Pencilium italicum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, **26**, 84-90.
16. Deshkar, A. M., Bokade, S. S. and Dara, S. S. (1990). Modified *Hardwickia binata* Bark for Adsorption of Mercury (II) from Water. *Wat. Res*, **24**,1011-1016.
17. Doyle, R. J., Matthews, T. H. and Streips, U. N. (1980). Chemical Basis for Selectivity of Metal Ions by the *Bacillus Subtilis* Cell wall. *J. of Bacteriology*, **5**, 471-480.
18. Failla, M. L., Benedict, C. D. and Weinberg, E. D. (1976). Accumulation and Stronage of Zn^{2+} by *Candida utilis*. *J. Gen Microbiol*, **94**, 23-26.
19. Forster, C. F. and Wase, D. A. J. (1993). Biosorption of Heavy Metals: An Introduction. In: Biosorbents for metal Ions. Wase, D. A. J. And Forster, C. F. (Eds.), Taylor & Francis, London, England, ppl 1-10.

20. Fourest, E., Canal C. and Roux, J. C. (1994). Improvement of Heavy Metal Biosorption by Mycelial Dead Biomass (*Rhizopus Arrhizus*, *Mucor Miechei* and *Penicillium Chrysogenum*): pH Control and Cationic Activation. *FEMS Microbiol*, **14**, 325-352.
21. Friberg, L. T., Norberg, G. F. and Vouk, V. B. (1979). Handbook on the Toxicology of Metal. Elsevier/Nprth-Holland Biomedical Press, Amsterdam, The Netherlands, pp1-11.
22. Gadd, G. M. (1990). Fungi and Yeast for Metal Accumulation. In: Microbial Mineral Recovery. Ehrlich, H. C. and Bireley, C. C. (eds.), McGraw Hill, New York, pp. 244-274.
23. Gottlieb, R. (1995). Reducing Toxics: a New Approach to Policy and Industrial Decision-Making. Island Press, Washington D. C., USA.
24. Grosse, D. W. (1986). A Review of Alternative Treatment Processes for Metal Bearing Hazardous Waste Stream: Treatment Technologies for Hazardous Waste, Part IV. *J. Poll. Con. Asso*, **36**(5), 603.
25. Harrison, P. M. and Laxen, D. P. H. (1982). Lead Pollution: Causes and Control. Chapman and Hall, New York, USA.
26. Holan, Z. R. Volesky, B. and Prasetyo, I. (1993). Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng*, **41**, 819-825.
27. Huang, J. P., Huang, C. P. and Morehart, A. L. (1990). The Removal of Cu (II) from Dilute Aqueous Solutions by *Saccharomyces cerevisiae*. *Wat. Res*, **24**, 433-499.
28. Huang, J. P., Huang, C. P. and Morehart, A. L. (1991). Removal of Heavy Metal by Fungi (*Aspergillus oryzae*) Adsorption, In: Heavy Metals in the Environment Vernet, J.P.(ed), Elseivier, London, UK, pp.329-349.
29. Kaewsarn, P. and Yu, Q. (2000). Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Marine Macro-Alga *Padina sp.* *Environ. Poll*, **112**, 1-5.
30. Kalin, M. (1997). The Role of Applied Biotechnology in Decommissioning Mining Operation. Chapman and Hall, New York, USA. pp103.-120.
31. Kratochvil, D and Volesky, B. (1998). Advances in the Biosorption of Heavy Metals. *TIBTECH*, **6**, 291-300.
32. Kratochvil, D., Volesky, B. and Demopoulos, G. (1997). Optimising Cu Removal/Recovery in Biosorption Column. *Wat. Res*, **31**, 2327-2339.
33. Krenkel, P. A. (1975). Heavy Metals in the Aquatic Environment. Pergamon Press Ltd, Oxford, England.
34. Kunin, R. (1985). Ion Exchange Resins. J. Wiley & Sons Inc., New York, USA. Pp73-105.
35. Kuyucak, N. (1990). Feasibility of Biosorbents Applications, In: Biosorption of Heavy Metals Volesky, B. (ed), CRC Press, Boca Ratton, USA, pp. 372-377.
36. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1988). Biosorbents for Recovery of Metals from Industrial Solution. *Biotechnol. Lett*, **10**(2), 137-142.
37. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989a). Accumulation of Cobalt by Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng*, **33**, 809-814.
38. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989b). Desorption of Cobalt-laden Algal Biosorbent. *Biotechnol. Bioeng*, **33**, 815-820.
39. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989c). The Mechanism of Cobalt Biosorption. *Biotechnol. Bioeng*, **33**, 821-831.
40. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989d). Accumulation of Gold by Algal Biosorbent. *Biorecovery*, **1**, 189-204.
41. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989e). The Elution of Gold Sequestered on a Natural Biosorbent. *Biorecovery*, **1**, 205-218.
42. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989f). The Mechanism of Gold Biosorption. *Biorecovery*, **1**, 218-235.

43. Matheickal, J. T. (1998). Biosorption of heavy Metals from Wastewater using macro algae *Durvillaea potatorum* and *Ecklonia radiata*. Ph.D thesis, Griffith University, Australia.
44. Matheickal, J. T. and Yu, Q. (1996). Biosorption of Lead from Aqueous Solutions by Marine Algae *Ecklonia radiata*. *Wat. Sci. Technol*, **34**(9),1-7.
45. Matheickal, J. T. and Yu, Q. (1997a). Biosorption of Heavy Metals from Wastewater Using Australian Biomass. *Dev. Chem. Eng. & Min. Proc. J*, **5**(1/2), 101-114.
46. Matheickal, J. T. and Yu, Q. (1997b). Recovery of Lead from Biosorption Columns. Proceedings of the 17th Federal convention of AWWA, Melbourne.
47. Matheickal, J. T., Iyengar, L. and Venkobachar, C. (1991). Sorption and Desorption of Cu (II) by *Ganoderma lucidum*. *Wat. Poll. Res. J. Canada*, **26**, 187-200.
48. Matheickal, J. T., Yu, Q. and Feltham, J. (1997). Copper(II) Binding by *E. radiata* Biomaterial. *Environ. Technol*, **18**, 25-34.
49. McKay, G. (1995). Industrial Pollution In: Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. McKay, G. (Ed)., CRC Press, New York, USA, pp31-38.
50. Montgomery, J. M. (1985). Water Treatment Principles and Design. John Wiley & Son, Inc., New York, USA.
51. Ozer, D., Aksu, Z., Kutsal, T. and Calglar, A. (1994). Adsorption Isotherms of Lead (II) and Chromium (VI) on *Cladophora crispata*. *Environ. Technol*, **15**, 439-448.
52. Patterson, P. W. (1985). Industrial Wastewater Treatment Technology. Butterworth Publishers, Boston, USA, pp25-48.
53. Phillips, D. J. H. (1977). The Use of Biological Indicator Organisms to Monitor Trace Metal Pollution in Marine and Estuarine Environments: A Review. *Environ. Poll*, **13**, 281-317.
54. Sag, Y. and Kustal, T. (1997). The Simultaneous Biosorption Process of Lead (II) and Nickel (II) on *Rhizopus arrhizus*. *Process. Biochem*, **32**(7), 591-597.
55. Sakaguchi, T. and Nakajima, A. (1991). Accumulation of Heavy Metals such as Uranium and Thorium by Microorganisms. In: R. W. Smith and M. Misra (Eds), Mineral Bioprocessing, The Minerals, Metals and Materials Society.
56. Samiullah, Y. (1990). Prediction of the Environmental Fate of Chemicals. Elsevier Science Publishers Ltd, Essex, England.
57. Scott, J. A. and Palmer, S. J. (1990). Sites of Cadmium Uptake in Bacteria Used for Biosorption. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, **33**, 221-225.
58. Solt, G. S. and Shirley, C. B. (1991). An Engineer's Guide to Water Treatment. Avebury Technical, Sydney, Australia.
59. Starndberg, G. W., Shumate, S. E. and Parrot, J. R. (1981). Accumulation of Uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *J. Appl. Environ. Microbiol*, **41**, 237-245.
60. Tobin, J. M., Cooper, D. G. and Neufeld, R. J. (1984). Uptake of Metal Ions by *Rhizopus arrhizus* Biomass. *Appl. Environ. Microbiol*, **47**, 821-824.
61. Tsezos, M. (1990). Engineering Aspects of Metal Binding by Biomass In: Microbial Mineral Recovery Henry, L. E. and Brierly, C. L., (eds.), McGraw Hill, New York, USA, pp. 325-335.
62. Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of Metals by Biosorption: a Review. *Hydrometallurgy*, **44**, 301-316.
63. Volesky, B. (1987). Biosorbents for Metal Recovery. *Trend Biotechnol*, **5**, 96-101.
64. Volesky, B. (1990). Biosorption of Heavy Metals CRC Press, Boca Raton, USA.
65. Volesky, B. (1994). Advances in Biosorption of Metals: Selection or Biomass Types. *FEMS Microbiol. Rev*, **14**, 291-302.

66. Volesky, B., May, H. and Holan, Z. R. (1993). Cadmium Biosorption by *Saccharomyces Cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng*, **41**, 826-829.
67. Yu, Q. and Kaewsarn, P. (1999a). Binary Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions by Biomass of Marine Alga *Durvillaea Potatorum*. *Sep. Sci. Technol*, **34**(8), 1595-1605.
68. Yu, Q. and Kaewsarn, P. (1999b). Fixed-Bed Study for Copper Removal from Aqueous Solutions by Marine Alga *Durvillaea Potatorum*. *Environ. Technol*, **20**, 1005-1008.
69. Yu, Q. and Kaewsarn, P. (1999c). A Model for pH Dependent Equilibrium of Heavy Metal Biosorption. *Korean J. of Chem. Eng.*, **16**(6), 753-757.
70. Yu, Q. and Kaewsarn, P.(2000). Adsorption of Nickel from Aqueous Solutions by Pretreated Biomass of Marine Macroalga *Durvillaea Potatorum*. *Sep. Sci. Technol*, **35**(5), 689-701.
71. Yu, Q., Kaewsarn, P. and Loc, V. D. (2000). Electron Microscopy Study of Biosorbents from Marine Alga *Durvillaea Potatorum*. *Chemosphere*, **41**, 589-594.
72. Yu, Q., Matheickal, J. T., Yin, P. and Knewsarn, P. (1999). Heavy Metal Uptake Capacities of Common Marine Macro Algal Biomass. *Wat. Res*, **33**(6), 1534-1537.