



ผลของอุณหภูมิในการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่า: เปรียบเทียบระหว่างเขม่าจาก  
เครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าจากชีวมวล

**Effect of Temperature on Adsorption of Humic Acid in Water on Soot:  
Compared between Soot of Diesel Engine and Biomass Fuel**

อุทัยวรรณ กันใจแก้ว

Utaiwan Kanjaikaew

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Engineering in Chemical Engineering  
Prince of Songkla University**

2554

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(1)

ชื่อวิทยานิพนธ์                      ผลของอุณหภูมิในการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเยมะ: เปรียบเทียบ  
ระหว่างเยมะจากเครื่องยนต์ดีเซลและเยมะจากชีวมวล

ผู้เขียน                                      นางสาวอุทัยวรรณ กันใจแก้ว

สาขาวิชา                                    วิศวกรรมเคมี

---

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ถิอพงค์ แก้วศรีจันทร์) (รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยา ศรีสุวรรณ)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ถิอพงค์ แก้วศรีจันทร์)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.จำเป็น อ่อนทอง)

.....กรรมการ  
(ดร.พรศิริ แก้วประดิษฐ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	ผลของอุณหภูมิในการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่า: เปรียบเทียบระหว่างเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าจากชีวมวล
ผู้เขียน	นางสาวอุทัยวรรณ กันใจแก้ว
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2553

### บทคัดย่อ

เขม่าที่เกิดขึ้นในปัจจุบันไม่ว่าจะเป็นจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลหรือจากอุตสาหกรรมไม่อย่างพารา สามารถดูดซับกรดฮิวมิกซึ่งมีประโยชน์ต่อการเพาะปลูก ดังนั้นจุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาการกระจายตัวของกรดฮิวมิกในน้ำและในเขม่า ซึ่งเป็นเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลและเชื้อเพลิงชีวมวล ที่อุณหภูมิ 28°C, 40°C และ 60°C โดยเริ่มจากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของเขม่าทั้งสองชนิด ได้แก่ ศึกษาภาพถ่ายขยายระดับไมครอนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ วิเคราะห์หาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเขม่า และการวิเคราะห์ทางเคมีหาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (%CHN) พบว่าเขม่าทั้งสองชนิดมีปริมาณธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบโดยส่วนใหญ่ และยังพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลสูงกว่าเขม่าจากชีวมวล จากนั้นจากการศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกที่ละลายในน้ำบนเขม่าทั้งสองชนิด เพื่อหาค่าไอโซเทอมการดูดซับกับแบบจำลองของแลงเมียร์ ฟรุนดลิช และดูบินิน-ราดซ์เควิชพบว่า ไอโซเทอมการดูดซับแบบดูบินิน-ราดซ์เควิชสามารถอธิบายลักษณะการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำได้ดีที่สุด และจากการคำนวณค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ จากแบบจำลองดูบินิน-ราดซ์เควิช เขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลสามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้มากกว่าเขม่าจากชีวมวลในทุก ๆ อุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับพื้นที่ผิวที่วิเคราะห์ได้ในข้างต้น และความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกจะลดลงเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทั้งในเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าจากชีวมวล รวมทั้งพลังงานการดูดซับที่คำนวณจากสมการดูบินิน-ราดซ์เควิชพบว่าการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลมีค่าพลังงานการดูดซับ 23.1-26.7 กิโลจูลต่อโมล และค่าพลังงานการดูดซับบนเขม่าจากชีวมวลมีค่า 23.4-28.9 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งเห็นได้ว่าค่าพลังงานการดูดซับที่ได้ไม่แตกต่างกันทั้งในเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าจากชีวมวล

**Thesis Title** Effect of Temperature on Adsorption of Humic Acid in Water on soot:  
Compared between Soot of Diesel Engine and Biomass Soot

**Author** Miss Utaiwan Kanjaikaew

**Major Program** Chemical Engineering

**Academic Year** 2010

### ABSTRACT

The soot was thermally altered carbonaceous particles what it was produced from the incomplete combustion of diesel engine and biomass fuel. It could be adsorped humic acid what provided numerous benefits to grow plant. This study investigated distribution of humic acid between water and soot at 28°C, 40°C and 60°C. Characteristics of soot, such as scanning electron microscopy, specific surface area, particle size distribution and carbon contents were also investigated. The total content of carbon, hydrogen and nitrogen (% CHN) was determined. The major constituents of soot were carbon and a little amount of nitrogen and hydrogen. BET surface area of diesel soot was higher than biomass soot. The results from the study of adsorption isotherms models such as Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich were found that Dubinin-Radushkevich was fitted well to the experimental data. The adsorption capacities of the humic acid on diesel soot were higher than those on biomass soot for all cases but it decreased as the temperature increased. The free energies of adsorption of humic acid on the different soot at 28°C, 40°C and 60°C were calculated by using the Dubinin-Radushkevich model. The results showed that there was no significant difference of the adsorption energy between the two soot which were 23.1-26.7 kJ mol<sup>-1</sup> on diesel soot and 23.4-28.9 kJ mol<sup>-1</sup> on biomass soot, respectively.

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(9)
สัญลักษณ์คำย่อ และตัวย่อ	(11)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การตรวจเอกสารและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 กรดฮิวมิก	4
2.1.1 รูปแบบการเกิดสารฮิวมิก	5
2.1.2 โครงสร้างทางเคมีของกรดฮิวมิก	6
2.1.3 คุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของกรดฮิวมิก	7
2.1.4 ประโยชน์ของกรดฮิวมิกที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของพืช	8
2.2 การดูดซับ	10
2.2.1 กลไกการดูดซับ	10
2.2.2 ประเภทการดูดซับ	11
2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ	12
2.2.4 สมดุลการดูดซับ	13
2.2.5 ไอโซเทอมของการดูดซับ	14
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17
บทที่ 3 วัสดุ สารเคมีและวิธีการ	22
3.1 วัสดุ	22
3.2 สารเคมี	22
3.3 เครื่องมืออุปกรณ์	22

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 การเตรียมตัวอย่างก่อนการทดลอง	23
3.5 การวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบทางเคมีของเขม่า	23
3.6 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของเขม่า	23
3.7 การทดสอบการดูดซับกรดฮิวมิกที่ละลายในน้ำของเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซล และชีวมวล	24
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	25
4.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของเขม่า	25
4.1.1 ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบทางเคมีของเขม่าทั้งสองชนิด	25
4.1.2 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด	26
4.1.3 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)	28
4.1.4 การศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเขม่า	29
4.2 การดูดซับกรดฮิวมิกที่ละลายในน้ำของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล	30
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	51
บรรณานุกรม	53
ภาคผนวก	55
ภาคผนวก ก เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	55
ภาคผนวก ข คุณสมบัติทางกายภาพ	57
ภาคผนวก ค ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซล และเขม่าชีวมวลในน้ำที่อุณหภูมิ 28°C, 40°C และ 60°C	62
ภาคผนวก ง ไอโซเทอร์มการดูดซับ	75
ภาคผนวก จ สัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันระหว่างเขม่าและน้ำ	80
ประวัติผู้เขียน	84

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า	
2.1	เปรียบเทียบการดูดซับระหว่างการดูดซับแบบกายภาพและแบบเคมี	12
4.1	แสดงปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (%CHN) ของเขม่า	25
4.2	พื้นที่ผิวจำเพาะของเขม่าแต่ละชนิด	28
4.3	การเปรียบเทียบสัดส่วนเชิงปริมาตรของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล ในช่วงขนาดอนุภาคต่าง ๆ	29
4.4	แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสมการแลงเมียร์ ฟรุนดลิช และคูบินิน-ราตซ์เควิช ของการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล	47
4.5	ปริมาณการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สถานะสมดุล	49

## รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่	หน้า
2.1 การละลายของสารชีวมีก	4
2.2 แสดงแรงควัดลึงซึ่งจำแนกตามองค์ประกอบที่มีในสารชีวมีก	5
2.3 รูปแบบการเกิดสารชีวมีก	6
2.4 โครงสร้างสมมติฐานของกรดชีวมีก	6
2.5 การปลดปล่อยธาตุอาหารจากกรดชีวมีกมาสู่รากพืช	9
2.6 การปรับปรุงดินเหนียวด้วยกรดชีวมีก	9
2.7 การปรับปรุงดินทรายด้วยกรดชีวมีก	10
2.8 ไอโซเทอมการดูดซับพื้นฐาน 5 แบบ	14
4.1 ลักษณะพื้นผิวของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลที่กำลังขยาย 150 1000 5000 เท่า	26
4.2 ลักษณะพื้นผิวของเขม่าชีวมวลที่กำลังขยาย 150 1000 5000 เท่า	27
4.3 $N_2$ adsorption isotherms ของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล	29
4.4 ลักษณะเขม่า	30
4.5 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายกรดชีวมีกในน้ำบนเขม่าที่อุณหภูมิ $28^{\circ}C$	31
4.6 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายกรดชีวมีกในน้ำบนเขม่าที่อุณหภูมิ $40^{\circ}C$	32
4.7 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายกรดชีวมีกในน้ำบนเขม่าที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$	33
4.8 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดชีวมีกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $28^{\circ}C$	34
4.9 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดชีวมีกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $40^{\circ}C$	34
4.10 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดชีวมีกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $60^{\circ}C$	35
4.11 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดชีวมีกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองแลงเมียร์ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $28^{\circ}C$	36
4.12 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดชีวมีกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองแลงเมียร์ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ $40^{\circ}C$	37



## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
4.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองแลงเมียร์ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C	38
4.14 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองฟรุนดลิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C	40
4.15 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองฟรุนดลิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C	41
4.16 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองฟรุนดลิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C	42
4.17 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองคูบินิน-ราดซ์เควิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C	44
4.18 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองคูบินิน-ราดซ์เควิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C	45
4.19 ไอโซเทอร์มการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าแต่ละชนิดกับแบบจำลองคูบินิน-ราดซ์เควิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C	46

## สัญลักษณ์คำย่อ และตัวย่อ

SEM	=	Scanning Electron Microscope
BET	=	Brunauer-Emmet-Teller
$C_w$	=	ความเข้มข้นของสารละลาย
$C_s$	=	ปริมาณกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อกรัมของเขม่า
$q_e$	=	ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ ที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)
$q_m$	=	ปริมาณสูงสุดของตัวถูกดูดซับ ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียวต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)
$C_e$	=	ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)
$b$	=	ค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์
$K_F$	=	ค่าคงที่การดูดซับแบบฟรุนดลิช
$1/n$	=	ค่าคงที่ที่แสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิว
$k$	=	ค่าคงที่การดูดซับแบบดูบินิน-ราดซ์เควิช (โมล <sup>2</sup> ต่อกิโกลูต <sup>2</sup> )
$\varepsilon$	=	Polanyi potential (กิโกลูตต่อ โมล)
$R$	=	ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ (กิโกลูตต่อ โมลเคลวิน)
$T$	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
$E$	=	พลังงานอิสระในการดูดซับ (กิโกลูตต่อ โมล)
$K_d$	=	ค่าสัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันระหว่างเขม่าและน้ำ

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.2 บทนำต้นเรื่อง

ในธรรมชาติโดยทั่วไปกรดฮิวมิก (Humic Acid) เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่เป็นองค์ประกอบของอินทรีย์วัตถุ ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายของซากพืชซากสัตว์โดยจุลินทรีย์ และเป็นที่ยอมรับกันดีในกลุ่มเกษตรกรว่า กรดฮิวมิกมีประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของพืช ทำให้ดินมีความอุดมสมบูรณ์สามารถดูดซับน้ำและธาตุอาหารพืชได้ดี ส่งผลให้ดินมีระดับอินทรีย์วัตถุในปริมาณที่พอเหมาะ ตลอดจนช่วยลดปริมาณการใช้ปุ๋ยเคมีให้น้อยลงซึ่งเป็นผลดีต่อสิ่งแวดล้อม กรดฮิวมิกเป็นสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นโพลีฟีนอล ที่เสถียรแต่สลับซับซ้อน กรดฮิวมิกมีส่วนประกอบของหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) หมู่ฟีนอลิก (phenolic group) หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) หมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde acid group) หมู่เมทอกซิล (methoxyl group) และหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ (Doulia et al., 2009) แต่ในปัจจุบันเขม่าจำนวนมากที่เกิดจากกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ไม่ว่าจะเป็นการใช้ยานพาหนะ รวมไปถึงอุตสาหกรรมที่ต้องมีการเผาไหม้เชื้อเพลิง โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมไม้ยางพารา ซึ่งถือเป็นอุตสาหกรรมหลักทางภาคใต้ โดยจากข้อมูลสรุปสถานการณ์มลพิษของประเทศไทยปี 2548 ของกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม ได้ให้ข้อมูลปริมาณฝุ่นละอองในกรุงเทพมหานครปี 2538-2548 พบว่าฝุ่นละอองโดยส่วนใหญ่มีแหล่งกำเนิดมาจากท่อไอเสียรถยนต์ ซึ่งนั่นหมายถึงเขม่าฝุ่นละอองมีปริมาณมากบริเวณริมถนนและสามารถพบได้ในพื้นที่ทั่วไป เขม่าที่เกิดขึ้นนี้กลับไปดูดซับกรดฮิวมิกไว้ทำให้กรดฮิวมิกไม่สามารถเอื้อประโยชน์ให้กับพืชได้ ซึ่งเขม่าเกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิง (Sybille et al., 2002) และด้วยลักษณะทางกายภาพของเขม่าที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิว จึงสามารถดูดซับกรดฮิวมิกเอาไว้บนพื้นผิวได้

การดูดซับที่เกิดขึ้นนอกจากจะประกอบไปด้วยตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับแล้ว ปัจจัยภายนอกอื่น ๆ ก็มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับตัวอย่างเช่น ความสามารถในการละลายของตัวถูกดูดซับ ขนาดและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ พีเอช และอุณหภูมิ ซึ่งในแต่ละพื้นที่อุณหภูมิของน้ำผิวดินย่อมแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับสภาพอากาศในบริเวณนั้น ๆ ดังนั้นอุณหภูมิจึงเป็นปัจจัยที่นำมาใช้เพื่อศึกษาถึงผลต่อการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่าในน้ำ รวมถึงสัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันระหว่างเขม่าและน้ำ (Soot-Water Partitioning Coefficient;  $K_p$ ) ที่ใช้อธิบายการกระจายตัวของสารประกอบระหว่างเขม่าและน้ำ

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าเชื้อเพลิงชีวมวล เพื่อที่จะได้ทราบถึงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี เช่นพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน คุณลักษณะของเขม่าที่วิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) เพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นนำไปศึกษาการกระจายตัวของกรดฮิวมิกระหว่างน้ำและเขม่าแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในการศึกษาจะรวบรวมข้อมูลปริมาณการกระจายตัวของกรดฮิวมิคในเขม่าและน้ำที่สภาวะสมดุล เพื่อนำมาหารูปแบบความสัมพันธ์เชิงเส้นกับแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ฟรุนดลิช และคูบินิน-ราตซ์เควิช

### 1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อตรวจวัดคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซลและชีวมวล
2. เพื่อหาสภาวะสมดุลของกรดฮิวมิกระหว่างในน้ำ (ของเหลว) และในเขม่า (ของแข็ง) จากเครื่องยนต์ดีเซลและชีวมวล พร้อมทั้งค่าไอโซเทอมการดูดซับกับแบบจำลองแลงเมียร์ ฟรุนดลิช และคูบินิน-ราตซ์เควิช ที่อุณหภูมิ 28°C, 40°C และ 60°C

### 1.4 ขอบเขตการวิจัย

ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของเขม่าแต่ละชนิด คือ ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของเขม่าโดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET) และศึกษาคุณลักษณะของเขม่าทำการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

ตรวจหาองค์ประกอบทางเคมีของเขม่าแต่ละชนิด โดยการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน โดยใช้เครื่อง CHNS elemental analyzer (CHNS-001)

ศึกษาสมดุลวัฏภาคระหว่างของแข็ง(เขม่า)-ของเหลว(น้ำ) และคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันของกรดฮิวมิค ระหว่างน้ำและเขม่าแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 28°C, 40°C และ 60°C

หารูปแบบความสัมพันธ์ของข้อมูลค่าสัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันของกรดฮิวมิคกับแบบจำลองแลงเมียร์ ฟรุนดลิชและ คูบินิน-ราตซ์เควิช รวมทั้งใช้แบบจำลองคูบินิน-ราตซ์เควิช เพื่อหาค่าพลังงานการดูดซับกรดฮิวมิคบนเขม่าที่อุณหภูมิต่าง ๆ

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

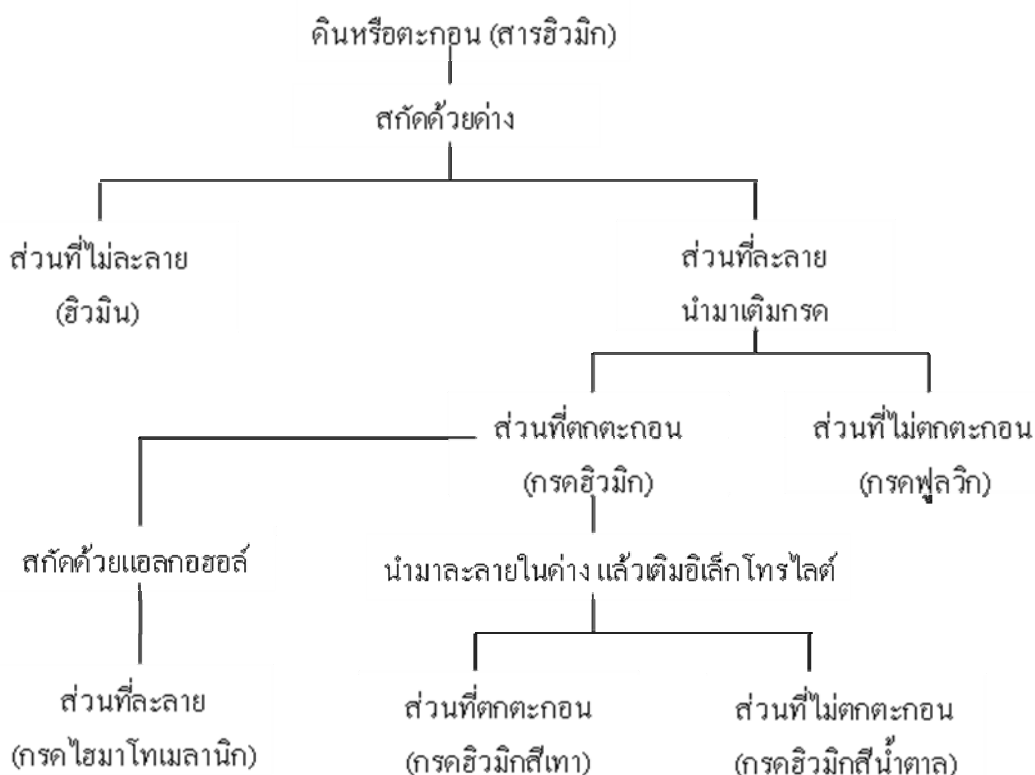
เป็นข้อมูลเบื้องต้นเพื่อศึกษาถึงผลกระทบจากเขม่าที่มีผลต่อกรดฮิวมิคในดิน ซึ่งกรดฮิวมิคช่วยเอื้อประโยชน์ในการเพาะปลูกพืช

## บทที่ 2

### การตรวจเอกสารและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 กรดฮิวมิก (humic acid)

สารฮิวมิก (humic substance) เป็นส่วนประกอบหลักของสารอินทรีย์ในดินและน้ำ มีกรดฮิวมิก (humic acid) เป็นองค์ประกอบอยู่ 40-90% นอกนั้นเป็นกรดฟุลวิก (fulvic acid) และ ฮิวมิน (humic) (Wang et al., 2007) ซึ่งกรดฮิวมิกละลายในเบสแต่ไม่ละลายในกรด ส่วนกรดฟุลวิกละลายได้ทั้งในกรดและเบส ส่วนฮิวมินไม่สามารถละลายได้ สารฮิวมิกมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.001-1 ไมโครเมตร ซึ่งกรดฮิวมิกมีขนาดอยู่ในช่วงนี้เช่นกัน และส่วนกรดฟุลวิกที่มี

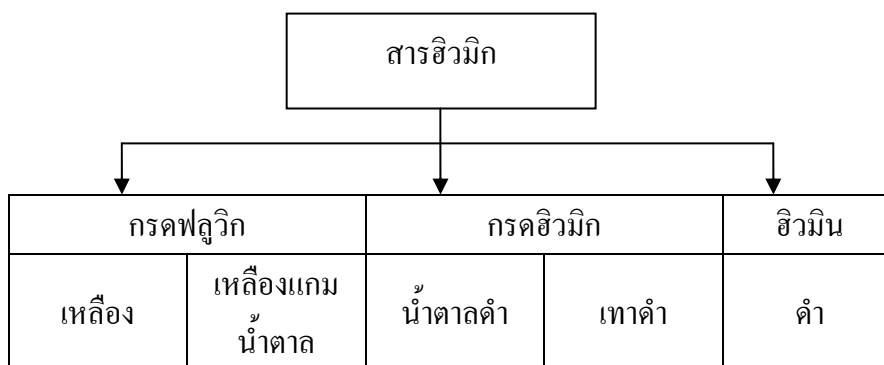


ภาพประกอบที่ 2.1 การละลายของสารฮิวมิก (humic substance)

ที่มา: Bio Ag Technologies International (1999)

น้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าจะมีขนาดเล็กกว่ากรดฮิวมิก สารฮิวมิกเป็นพวกชอบน้ำโดยจะเป็นอนุภาคทรงกลมเมื่ออยู่ในสารละลายซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันกับน้ำ (Sparks, 1995)

Stevenson (1982) บันทึกไว้ว่าสารฮิวมิกน่าจะมีลักษณะเป็นสายโซ่ยาวที่ขดตัวกัน เป็นก้อน หรือมีลักษณะเป็น โมเลกุลขนาดใหญ่ที่มี 2-3 มิติ ซึ่งมีประจุเป็นลบที่เกิดจากการไอออไนเซชันของหมู่ฟังก์ชันกรดเช่น หมู่คาร์บอกซิล เป็นต้น



ภาพประกอบที่ 2.2 แสดงรงควัตถุซึ่งจำแนกตามองค์ประกอบที่มีในสารฮิวมิก  
ที่มา: Stevenson (1982)

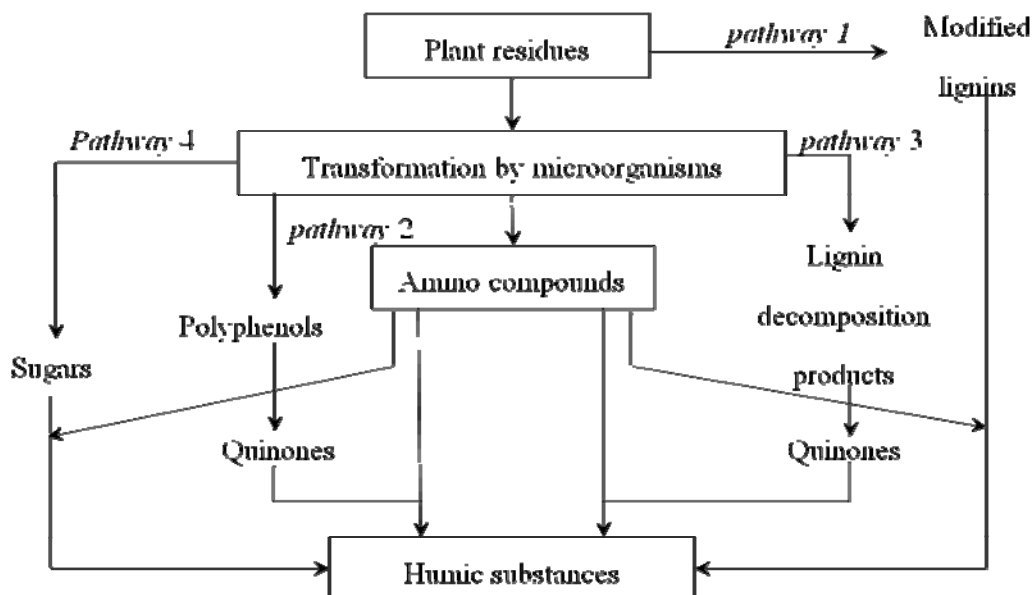
สารทั้ง 3 ชนิดนี้มีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน แต่แตกต่างกันที่น้ำหนักโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันของแต่ละชนิด กรดฟลูวิกมีน้ำหนักโมเลกุลน้อย แต่มีหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจนมากกว่ากรดฮิวมิกและฮิวมิน

### 2.1.1 รูปแบบการเกิดสารฮิวมิก

การเกิดสารฮิวมิกเป็นกระบวนการที่เรียกว่า ฮิวมิกฟิเคชัน (humification) ซึ่งประกอบไปด้วยหลาย ๆ กระบวนการเกี่ยวเนื่องกัน โดยเริ่มต้นจากสารอินทรีย์แล้วเปลี่ยนรูปไปเป็นกรดฮิวมิกและกรดฟลูวิก จากภาพประกอบ 2.2 สารฮิวมิกเป็นลิกนินที่เปลี่ยนรูปมาจากซากพืชใน pathway ที่ 1 โดยเกิดจากการสูญเสียกลุ่ม methoxy ( $-OCH_3$ ) แล้วเกิดเป็น O-hydroxyphenol และการออกซิเดชันของสายโซ่อะลิฟาติก (aliphatic) แล้วเกิดเป็นกลุ่มคาร์บอกซิลิก ( $-COOH$ ) ซึ่งลิกนินเหล่านี้จะผ่านการเปลี่ยนรูปหลาย ๆ ครั้ง จนกลายเป็นสารฮิวมิกแล้วเป็นกรดฮิวมิกและกรดฟลูวิกต่อไป ส่วนใน pathway ที่ 3 สารประกอบหลักในการเกิดสารฮิวมิกยังคงเป็นลิกนิน โดยลิกนินที่ถูกย่อยสลายโดยเอนไซม์ของจุลินทรีย์จะปล่อยฟีนอลิกอัลดีไฮด์ (phenolic aldehyde) และกรดฟีนอลิก (phenolic acid) แล้วเปลี่ยนไปเป็น quinone ซึ่งสารพอลิเมอร์เหล่านี้อาจจะมีสารประกอบอะมิโนหรืออาจไม่มี แล้วเปลี่ยนไปเป็น humic-like ที่เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่

Pathway ที่ 2 และ 3 มีลักษณะที่คล้ายกัน แต่แตกต่างกันที่โพลีฟีนอล (polyphenol) ซึ่งสังเคราะห์จากแหล่งคาร์บอนที่ไม่มีลิกนินโดยจุลินทรีย์ และออกซิไดซ์โดย

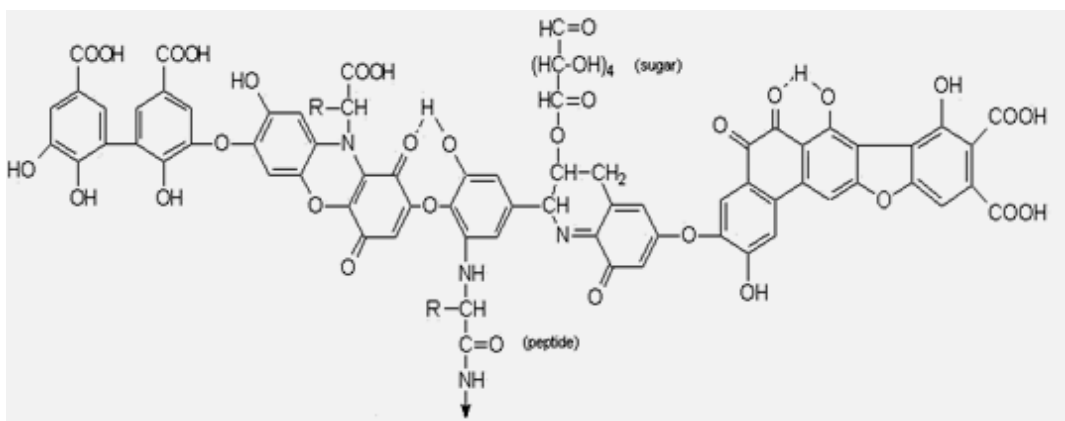
เอนไซม์ไปเป็น quinone และสารฮิวมิก สุดท้ายใน pathway ที่ 4 เป็นการรวมตัวกันของ sugar-amine แล้วกลายเป็นสารฮิวมิก (Weber, 2009)



ภาพประกอบที่ 2.3 รูปแบบการเกิดสารฮิวมิก

ที่มา: Weber (2009)

### 2.1.2 โครงสร้างทางเคมีของกรดฮิวมิก



ภาพประกอบที่ 2.4 โครงสร้างสมมติฐานของกรดฮิวมิก

ที่มา: Stevenson 1982

กรดฮิวมิกเป็นสารอินทรีย์ ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายของซากพืชซากสัตว์โดยจุลินทรีย์ พบได้ในพีท ลิกไนต์ และแร่ลีโอนาไต์ เป็นต้น โครงสร้างทางเคมีของกรดฮิวมิกซึ่ง

ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ เช่น หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) หมู่ฟีนอลิก (phenolic group) หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) หมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) หมู่อัลดิไฮด์ (aldehyde acid group) หมู่เมทอกซิล (methoxyl group) และหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่น้อยกว่า 500 จนถึง 250,000 (Doullia et al., 2009) กรดชีวมิกลสามารถละลายได้ในต่างแต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ มีองค์ประกอบของคาร์บอน (C) 53.8-58.7% ออกซิเจน (O) 32.8-38.3% ไฮโดรเจน (H) 3.2-7% กำมะถัน (S) 0.1-1.5% ไนโตรเจน (N) 0.8-4.3% และธาตุอื่น ๆ อีกเล็กน้อย (Stevenson, 1994)

องค์ประกอบหลักกรดชีวมิกลมี 3 ส่วนคือ คาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) สารประกอบไนโตรเจน อัลเคน และกรดไขมัน

#### 2.1.2.1 คาร์โบไฮเดรต

กรดชีวมิกลในดินมีคาร์โบไฮเดรตอยู่ร้อยละ 10 ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของ โพลีแซ็กคาไรด์ (polysaccharides) เมื่อเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยกรด (acid hydrolysis) จะให้เฮกโซส (hexoses) เพนโทส (pentoses) ไดออกซีเฮกโซส (deoxyhexoses) กรดยูโรนิก (uronic acids) กาแลกทูโรนิก (galacturonic acid) ฟรุคโทส (fructose) แรมโนส (rhamnose) กาแลกโทส (galactose) และบางส่วนเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์ (sugar alcohols) การสลายตัวของคาร์โบไฮเดรตในดินโดยทั่วไป จะให้น้ำตาลอะมิโน (amino sugar) ซึ่งเป็นส่วนที่ละลายน้ำได้

#### 2.1.2.2 สารประกอบไนโตรเจน

โดยทั่วไปกรดชีวมิกลในดินประกอบด้วยสารประกอบไนโตรเจน เช่น สารพวก โปรตีน (proteinaceous materials) น้ำตาลอะมิโน (amino sugar) แอมโมเนีย พิวรีน (purines) และไพริมิดีน (pyrimidines)

#### 2.1.2.3 อัลเคนและกรดไขมัน

กรดชีวมิกลจะมีอัลเคนชนิดโซ่ปกติ โซ่กิ่ง และวงกลม เป็นองค์ประกอบอยู่ถึงร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก องค์ประกอบอัลเคนทั้งหมดพบที่ 1 ใน 3 ส่วน จะมีคาร์บอนอยู่ระหว่าง 14-36 อะตอม และ 24-36 อะตอม (นฤมล เครือทองอาจนกุล, 2535)

### 2.1.3 คุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของกรดชีวมิกล

กรดชีวมิกลเป็นสารประกอบแอมโฟเทอริก (amphoteric compound) แต่จัดให้อยู่ในพวกกรดอ่อน กรดชีวมิกลสามารถทำปฏิกิริยาได้ทั้งกรดและเบส ดังนั้นจึงมีทั้งประจุบวกและประจุลบ ซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของสารแอมโฟเทอริก ประจุของกรดชีวมิกลเกิดจากการไอออไนเซชัน (ionization) และการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของกรดชีวมิกล

#### 2.1.3.1 ประจุลบ



ประจุลบเกิดจากการแตกตัวของโปรตอนในหมู่ฟังก์ชันของกรดฮิวมิกซึ่งได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล และหมู่ฟีนอลิก โดยปกติหมู่ฟังก์ชันทั้งสองนี้จะเป็นตัวควบคุมพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของกรดฮิวมิก และเป็นเหตุผลหลักในการดูดซับ การแลกเปลี่ยนแคตไอออน การเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อน และปฏิกิริยาคีเลชัน (chelation reaction) เมื่อหมู่คาร์บอกซิลแตกตัวให้โปรตอนที่พีเอช 3 กรดฮิวมิกจะมีประจุลบและถ้าพีเอชน้อยกว่า 3 ประจุจะมีค่าน้อยมาก ๆ จนเป็นศูนย์ ส่วนที่พีเอช 9 หมู่ฟีนอลิกจะแตกตัวให้โปรตอน และมีประจุลบที่มีค่าสูงขึ้น

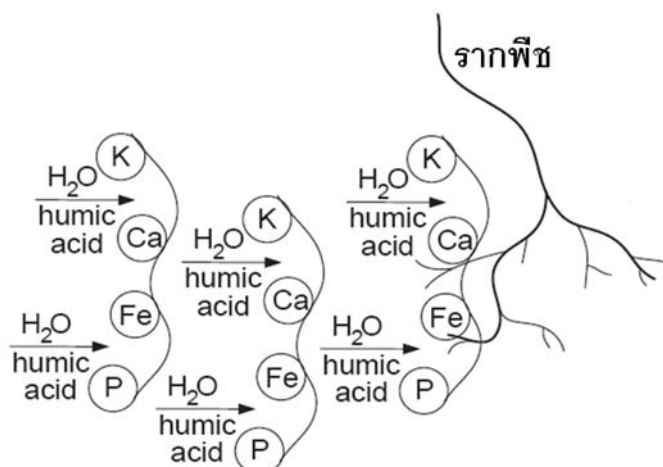
### 2.1.3.2 ประจุบวก

ประจุบวกมีสาเหตุมาจากการเกิดหมู่อะมิโน ซึ่งเกิดจากการโปรโตเนชัน (protonation) ของหมู่อะมิโน ทำให้เกิดเป็นประจุบวก หากเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจน หมู่อะมิโนในกรดฮิวมิกถือว่ามีค่าน้อยมาก ดังนั้นประจุบวกของกรดฮิวมิกจึงไม่ถือเป็นประเด็นสำคัญ (Prapalimrungsi, 2007)

ดังนั้นการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างกรดฮิวมิกและโลหะสามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งประสิทธิภาพในการเกิดสารเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับลักษณะของแคตไอออน และจำนวนออกซิเจนที่มีอยู่ในหมู่ฟังก์ชัน ตัวอย่างเช่น กลุ่มคาร์บอกซิลิก ฟีนอลิก และ คาร์บอนิล (Jada et al., 2006)

### 2.1.4 ประโยชน์ของกรดฮิวมิกที่ส่งผลต่อการเจริญเติบโตของพืช (Bio Ag Technologies Internation, 1999)

จากคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของกรดฮิวมิกข้างต้น จึงทำให้กรดฮิวมิกสามารถดูดซับธาตุอาหารที่มีอยู่ในดิน และปลดปล่อยธาตุอาหารเหล่านั้นให้แก่พืช เพื่อนำไปใช้ในการเจริญเติบโต การออกดอกออกผล

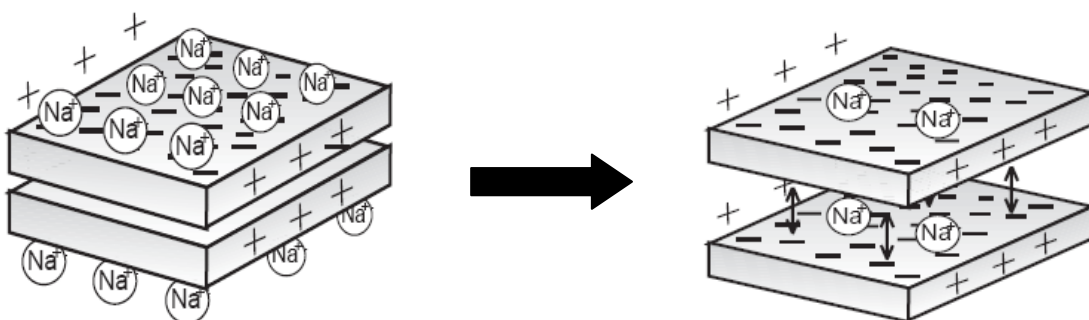


ภาพประกอบที่ 2.5 การปลดปล่อยธาตุอาหารจากกรดฮิวมิกมาสู่รากพืช

ที่มา: Bio Ag Technologies Internation (1999)

โดยระบบรากพืชจะมีประจุลบทำให้พวกธาตุอาหารถูกปล่อยจากโมเลกุลของกรดฮิวมิกเข้าไปสู่ระบบรากพืช จึงสามารถกล่าวได้ว่า กรดฮิวมิกมีความสำคัญอย่างมาก ในการเป็นสื่อกลางการลำเลียงธาตุอาหารจากดินไปสู่รากพืช

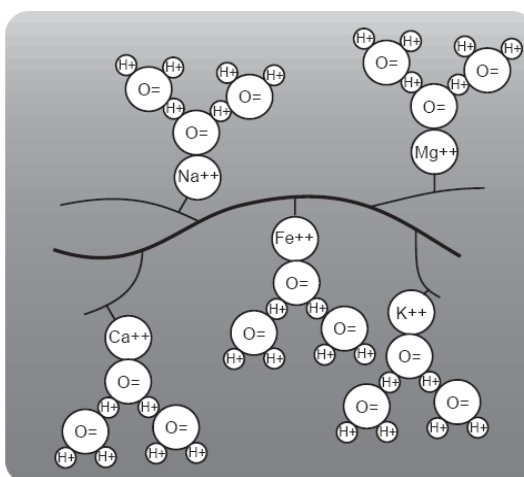
ประโยชน์ของกรดฮิวมิกอีกอย่างหนึ่งคือ สามารถรักษาโครงสร้างของดินให้อุ่มน้ำและระบายอากาศได้ดีตัวอย่างเช่น ในลักษณะของดินที่เป็นดินเหนียวสูง ซึ่งดินประเภทนี้จะมีประจุบวกและประจุลบอยู่อย่างหนาแน่น ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวสูง จึงส่งผลต่อดินทำให้ดินมีความละเอียดและความหนาแน่นมาก ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อระบบรากที่จะดูดซึมแร่ธาตุอาหารและน้ำ กรดฮิวมิกสามารถปรับปรุงดินที่มีความเป็นดินเหนียวสูงได้ เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮิวมิกมีหมู่คาร์บอกซิล ซึ่งจะไปสร้างพันธะกับแคตไอออนในดิน และทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างประจุบวกและประจุลบ ซึ่งจะทำให้ชั้นดินมีความโปร่งขึ้น ส่งผลให้น้ำและอากาศหมุนเวียนถ่ายเทได้ดีขึ้น



ภาพประกอบที่ 2.6 การปรับปรุงดินเหนียวด้วยกรดฮิวมิก

ที่มา: Bio Ag Technologies Internation (1999)

นอกจากนี้กรดฮิวมิกสามารถป้องกันไม่ให้น้ำระเหยไปจากดินซึ่งได้แก่ ดินที่มีความเป็นดินเหนียวต่ำ ดินทราย และดินในพื้นที่แห้งแล้ง ที่ไม่สามารถดูดซับน้ำไว้ได้ หากดินเหล่านี้มีกรดฮิวมิก เมื่อน้ำไหลผ่านเข้ามา แคตไอออนที่กรดฮิวมิกได้ดูดซับไว้ จะสร้างพันธะกับประจุลบของน้ำคือ ออกซิเจน ส่วนประจุบวกที่เหลืออยู่ในน้ำคือไฮโดรเจนก็จะสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมของออกซิเจนในน้ำโมเลกุลอื่น ๆ ต่อไป ทำให้น้ำระเหยออกจากดินน้อยลงหรือสามารถอุ้มน้ำ



น้ำได้มากขึ้นนั่นเอง

ภาพประกอบที่ 2.7 การปรับปรุงดินทรายด้วยกรดฮิวมิก  
ที่มา: Bio Ag Technologies Internation (1999)

## 2.2 การดูดซับ

กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อก๊าซหรือของเหลว เกิดการสะสมบริเวณผิวสัมผัสของของแข็งหรือของเหลว แล้วเกิดการฟอรัมตัวเป็นชั้น โมเลกุลหรืออะตอม (Prapalimrungsi, 2007) โดยโมเลกุลหรือสารที่มาเกาะติดบนผิวสัมผัส เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วน โมเลกุลหรือสารที่ให้ตัวถูกดูดซับมาเกาะติดเรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent)

### 2.2.1 กลไกการดูดซับ

ขั้นตอนในกระบวนการดูดซับ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้ (นิ่มนวล มานพ, 2552)

1. การเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับจากสารละลายไปยังผิวหน้าของตัวดูดซับ
2. โมเลกุลของสารถูกดูดซับ จะเกิดการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มของน้ำ (film diffusion) ซึ่งเป็นชั้นของไหลบาง ๆ ล้อมรอบตัวดูดซับ ชั้นของไหลนี้เป็นอุปสรรคต่อการดูดซับ
3. โมเลกุลของตัวถูกดูดซับแพร่เข้าสู่โพรงของตัวถูกดูดซับ และเกิดการดูดซับระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวดูดซับ

### 2.2.2 ประเภทการดูดซับ

การดูดซับจำแนกออกเป็น 2 ประเภท ตามชนิดของแรงที่ดูดจับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับไว้บนผิวของตัวดูดซับ

#### 2.2.2.1 การดูดซับแบบกายภาพ (physisorption หรือ physical adsorption)

เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของการแพร่ (dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะยึดติดแบบกายภาพกับโมเลกุลของสารดูดซับ โดยสารที่ถูกดูดซับและสารดูดซับจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีใด ๆ การดูดซับแบบนี้สามารถเกิดการผันกลับได้นั่นคือ เกิดการหลุดออกของสารถูกดูดซับจากตัวดูดซับ (Prapalimrungsi, 2007) ลักษณะสำคัญของการดูดซับประเภทนี้คือ การดูดซับเกิดขึ้นได้ดี ณ อุณหภูมิปกติ หรือ ณ อุณหภูมิบรรยากาศทั่วไป และเกิดได้ดีมากยิ่งขึ้น ณ อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิบรรยากาศ เช่น การดูดซับกลิ่นอับต่าง ๆ ในตู้เย็นและใน

ห้องโดยสารปรับอากาศ เป็นต้น สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบนผิวของตัวดูดซับโดยตรง และเกิดขึ้นบนชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับ ที่สะสมบนผิวของตัวดูดซับแล้ว โดยไม่จำกัดจำนวนโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่ซ้อนทับกัน จึงมักเรียกการดูดซับลักษณะนี้ว่า การดูดซับหลายชั้น (multilayer adsorption) หากพิจารณาพลังงานในการดูดซับจะมีค่าอยู่ในช่วง 5-40 กิโลจูลต่อโมล แต่ถ้าเป็นการดูดซับทางเคมีจะมีค่า 80-400 กิโลจูลต่อโมล (Özcan and Özcan, 2004)

การดูดซับด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุของตัวถูกดูดซับชนิดไอออน กับประจุบนผิวตัวดูดซับ เป็นการดูดซับทางกายภาพอีกประเภทหนึ่ง เช่น การดูดซับไอออนแคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ) และไอออนแมกนีเซียม ( $Mg^{2+}$ ) ในน้ำกระด้างด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนบนผิวตัวดูดซับชนิดพอลิเมอร์

#### 2.2.2.2 การดูดซับแบบเคมี (chemisorption หรือ chemical adsorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดพันธะเคมีหรือการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับกับตำแหน่งดูดซับ (adsorption site) ในลักษณะเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี การดูดซับประเภทนี้จึงต้องการพลังงานกระตุ้น เช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นการดูดซับจึงมักเกิดขึ้นได้ดีหรือเกิดขึ้นได้เร็ว ณ อุณหภูมิสูง ๆ และการดูดซับจะเกิดขึ้นเฉพาะบนผิวของตัวดูดซับเท่านั้น นั่นคือการดูดซับแบบเคมีนี้จะไม่เกิดบนชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับ ที่สะสมบนผิวของตัวดูดซับเช่นเดียวกับการดูดซับแบบกายภาพ การดูดซับแบบเคมีจึงเกิดขึ้นได้เพียงชั้นเดียวเท่านั้น และมักเรียกการดูดซับประเภทนี้ว่า การดูดซับชั้นเดียว (monolayer adsorption) การดูดซับแบบนี้ไม่สามารถผันกลับได้ การหลุดออกของการดูดซับเกิดขึ้นได้น้อยมาก (นันทนวล มานพ, 2552 และ เศษ นัศรศิริเวช, 2552)

#### ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบการดูดซับระหว่างการดูดซับแบบกายภาพและแบบเคมี

การดูดซับแบบกายภาพ	การดูดซับแบบเคมี
1. การดูดซับเกิดจากแรงแรงแวนเดอร์วาล	1. การดูดซับเกิดจากการเกิดพันธะเคมีหรือการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ
2. สามารถผันกลับได้	2. ไม่สามารถผันกลับได้
3. เกิดขึ้นได้ดี ณ อุณหภูมิปกติ หรือ ณ อุณหภูมิบรรยากาศทั่วไป	3. เกิดขึ้นได้ดีและเร็ว ณ อุณหภูมิสูง ๆ
4. เกิดขึ้นได้ทั้งบนผิวของตัวดูดซับ และบนชั้น	4. เกิดขึ้นเฉพาะบนผิวของตัวดูดซับเท่านั้น

ของโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่สะสมบนผิวของตัวดูดซับแล้ว	
5. พลังงานการดูดซับมีค่า 5-40 กิโลจูล/โมล	5. พลังงานการดูดซับมีค่ามากกว่า 80 กิโลจูล/โมล

### 2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

ประสิทธิภาพในการดูดซับขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวดูดซับ ตัวถูกดูดซับ และปัจจัยภายนอกต่าง ๆ ดังนี้

#### 2.2.3.1 ขนาดและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ

ขนาดของตัวดูดซับจะแปรผกผันกับอัตราเร็วในการดูดซับ โดยตัวดูดซับที่มีขนาดเล็ก จะมีอัตราเร็วในการดูดซับสูงกว่าตัวดูดซับที่มีขนาดใหญ่ ส่วนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ จะแปรผันโดยตรงกับความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) โดยตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมาก จะดูดซับได้มากกว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวน้อย

#### 2.2.3.2 ความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกดูดซับ

การดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับ ถูกดึงออกจากตัวทำละลาย ซึ่งส่วนใหญ่เป็นน้ำ แล้วจึงไปเกาะติดบนผิวของตัวดูดซับ หากตัวถูกดูดซับสามารถละลายในตัวทำละลายได้ดี ก็จะทำให้ยากต่อการดูดซับ เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวทำละลาย แต่อย่างไรก็ตามอาจไม่เป็นเช่นนี้เสมอไป เพราะตัวถูกดูดซับบางชนิด ที่ละลายน้ำได้ดีก็สามารถเกาะติดผิวของตัวดูดซับได้ง่าย ดังนั้นความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกดูดซับ ไม่สามารถเป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการดูดซับได้

#### 2.2.3.3 ค่าพีเอช

เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการละลาย ซึ่งตัวถูกดูดซับบางชนิดละลายได้ดี ในสภาวะที่มีค่าพีเอชสูงหรือละลายได้ดีในสภาวะที่มีค่าพีเอชต่ำ และยังมีผลต่อการแตกตัวของไอออน ซึ่งจะส่งผลต่อการดูดซับที่เป็นการดูดซับแบบแลกเปลี่ยน ไอออน

#### 2.2.3.4 อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่อการดูดซับหรือไม่ขึ้นอยู่กับว่า การดูดซับในระบบเป็นการดูดซับทางกายภาพหรือทางเคมี หากเป็นการดูดซับทางกายภาพ อุณหภูมิจะทำให้ความสามารถใน

การดูดซับน้อยลงหรือคงที่ แต่ถ้าหากเป็นการดูดซับทางเคมี อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เพราะความร้อนจะไปช่วยเร่งสร้างพันธะเคมี และเพิ่มโอกาสในการเคลื่อนที่เข้าหากันระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกละลาย และในทำนองเดียวกันที่อุณหภูมิต่ำ ความสามารถในการดูดซับก็จะลดลงตามไปด้วย

#### 2.2.3.5 ความปั่นป่วน

ความปั่นป่วนของระบบ จะมีผลต่อความหนาของชั้นฟิล์มของตัวทำละลาย ซึ่งอยู่ล้อมรอบตัวดูดซับ โดยถ้าหากระบบมีความปั่นป่วนของตัวทำละลายต่ำ ชั้นฟิล์มก็จะมีความหนามาก ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่เข้าไปหาตัวดูดซับ ดังนั้นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับจึงเป็นการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม แต่ในทางตรงกันข้ามหากระบบมีความปั่นป่วนของตัวทำละลายสูง ชั้นฟิล์มที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับก็จะมีความหนาไม่มาก ทำให้ตัวถูกละลายสามารถผ่านชั้นฟิล์มได้เร็วขึ้น เพื่อเคลื่อนที่เข้าไปในรูพรุน การแพร่ผ่านรูพรุนจึงกลายเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการดูดซับ

#### 2.2.4 สมดุลการดูดซับ (adsorption equilibrium)

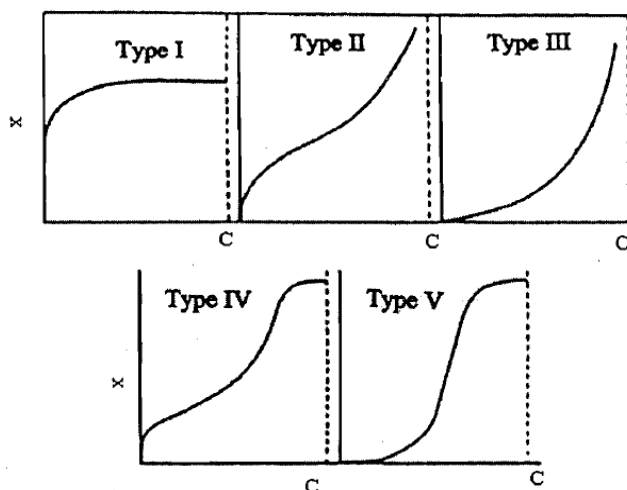
การดูดซับจากสารละลาย มีผลทำให้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นผิวของตัวดูดซับเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เกิดการดูดซับตัวถูกละลาย ที่เกาะติดผิวตัวดูดซับ มีแนวโน้มที่จะหลุดออกมาสู่สารละลาย เมื่ออัตราการคายสารเข้าสู่สภาวะคงที่ (equilibrium state) ซึ่งเรียกว่า สมดุลของการดูดซับ (adsorption equilibrium) ที่จุดสมดุลนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลาย บนพื้นผิวของตัวดูดซับหรือในสารละลาย สมดุลนี้จึงเป็นลักษณะเฉพาะของระบบทั้งหมด ไม่ว่าจะเป็นตัวถูกละลาย ตัวดูดซับ ตัวทำละลาย พิเอช อุณหภูมิ และอื่น ๆ ปริมาณของตัวถูกละลายที่เกาะติดผิวที่จุดสมดุล โดยปกติจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลาย การแสดงปริมาณของตัวถูกละลายที่เกาะติดผิวต่อหน่วยของตัวดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นที่จุดสมดุลในสารละลาย ที่อุณหภูมิคงที่ เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ (นิ่มนวล มานพ, 2552)

#### 2.2.5 ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับ เป็นความสัมพันธ์ในสภาวะสมดุล ระหว่างปริมาณของตัวถูกละลายที่เกาะติดผิวของตัวดูดซับ กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ อุณหภูมิคงที่ เมื่อนำความสัมพันธ์นี้มาเขียนเป็นกราฟ จะได้เส้นแนวโน้มที่เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ

รูปแบบของไอโซเทอมการดูดซับ สามารถอธิบายลักษณะของกระบวนการดูดซับ ไอโซเทอมการดูดซับสามารถแบ่งเป็น 5 รูปแบบพื้นฐาน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.8 โดยที่ X

คือปริมาณตัวถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ และ  $C$  คือความเข้มข้นที่เหลือของตัวละลายในสารละลาย ซึ่งจากไอโซเทอมรูปแบบที่ 1 เป็นระบบที่การดูดซับเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว และเกิดขึ้นบนตัวดูดซับที่พื้นผิว micropore ไอโซเทอมรูปแบบที่ 2 และ 3 เป็นการดูดซับของโมเลกุลหลายชั้น โดยเกิดขึ้นบนตัวดูดซับที่พื้นผิว mesopore และ macropore ส่วนไอโซเทอมที่ 4 และ 5 จะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวในขณะที่เริ่มการดูดซับ และกลายเป็นการดูดซับแบบหลายชั้นต่อไป



ภาพประกอบที่ 2.8 ไอโซเทอมการดูดซับพื้นฐาน 5 แบบ  
ที่มา: นิ่มนวล มานพ (2552)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นำมาใช้อธิบายการดูดซับและเป็นที่ยอมรับคือ สมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์, สมการไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิคซ์ และสมการไอโซเทอมการดูดซับของคูบินิน-ราดซ์เควิช

#### 2.2.5.1 สมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir's adsorption isotherm)

สมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ได้นำมาใช้อธิบายการดูดซับบนผิวตัวดูดซับ โดยมีสมมติฐานของสมการดังนี้ (นิ่มนวล มานพ, 2552)

1. ทุก ๆ ตำแหน่งดูดซับ (adsorption site) มีลักษณะเหมือนกัน (homogeneous)
2. การดูดซับจะเกิดบนพื้นผิวที่มีพื้นที่ในการดูดซับที่แน่นอน และพื้นที่นั้น ๆ สามารถดูดซับโมเลกุลได้เพียงชั้นเดียว (monolayer)
3. ไม่มีการเคลื่อนย้ายหรือเปลี่ยนตำแหน่งของโมเลกุล ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ
4. พลังงานในการดูดซับจะเท่ากันในทุก ๆ พื้นที่ของการดูดซับ
5. โมเลกุลตัวถูกดูดซับจะไม่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน

ความสัมพันธ์ที่สมดุลของการดูดซับสามารถเขียนสมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ได้ดังสมการที่ 2.1

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad 2.1$$

โดยที่  $q_e$  คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ ที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)  
 $q_m$  คือ ปริมาณสูงสุดของตัวถูกดูดซับ ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียวต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)  
 $C_e$  คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)  
 $b$  คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์

เขียนสมการแลงเมียร์ในรูปของสมการเชิงเส้นตรงจะได้ดังสมการที่ 2.2

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad 2.2$$

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับแลงเมียร์ (สมการที่ 2.2) ค่า  $1/bq_m$  และ  $1/q_m$  สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน y และความชัน ตามลำดับ จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/q_e$  กับ  $1/C_e$

#### 2.2.5.2 สมการไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิคซ์ (Freundlich's adsorption isotherm)

สมการไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิคซ์ สามารถอธิบายการดูดซับของตัวดูดซับที่มีพื้นผิวของการดูดซับ ซึ่งมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Ngah et al., 2008) ซึ่งความสัมพันธ์ที่สมดุลของการดูดซับ เป็นดังสมการ

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 2.3$$

โดยที่  $K_F$  คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบฟรุนดลิคซ์

$1/n$  คือ ค่าคงที่ที่แสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิว

เขียนสมการฟรุนดลิคซ์ในรูปของสมการเชิงเส้นตรงจะได้ดังสมการที่ 2.4

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad 2.4$$



จากสมการไอโซเทอมการดูดซับฟรุนดลิช (สมการที่ 2.4) ค่าคงที่  $K_f$  และ  $1/n$  สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน  $y$  และความชัน ตามลำดับ จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log q_e$  กับ  $\log C_e$  เมื่อค่า  $1/n$  มีค่าเข้าใกล้ 1 หรือมีความชันมาก แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับมีพื้นผิวที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันมาก (heterogeneous) แต่ถ้า  $1/n$  เข้าใกล้ศูนย์ หรือมีความชันต่ำมาก แสดงว่า ตัวดูดซับมีพื้นผิวการดูดซับที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันน้อย (homogeneous) อย่างไรก็ตาม จากลักษณะของสมการจะสังเกตได้ว่าการดูดซับจะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนเป็นชั้นดูดซับหลายชั้น (multilayer) ตามความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่เพิ่มขึ้น

2.2.5.3 สมการไอโซเทอมการดูดซับของคูบินิน-ราดซ์เควิช (Dubinin-Radushkevich's adsorption isotherm)

สมการไอโซเทอมการดูดซับของคูบินิน-ราดซ์เควิช เป็นสมการที่ไม่เฉพาะเจาะจง เมื่อเทียบกับสมการแลงเมียร์ เนื่องจากเป็นการดูดซับที่ไม่จำเป็นต้องมีพื้นที่ผิวดูดซับแบบ เอกพันธ์ (Ramnami และ Sabharwal, 2006)

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad 2.5$$

โดยที่  $k$  คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบคูบินิน-ราดซ์เควิช (โมล<sup>2</sup>ต่อกิโจูล<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  คือ Polanyi potential (กิโจูลต่อโมล)

เขียนสมการคูบินิน-ราดซ์เควิชในรูปของสมการเชิงเส้นตรงจะได้ดังสมการที่ 2.6

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad 2.6$$

ค่า  $\varepsilon$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.7

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad 2.7$$

โดยที่  $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ (กิโจูลต่อโมลเคลวิน)

$T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับคูบินิน-ราดซ์เควิช (สมการที่ 2.6)  $\ln q_m$  และค่าคงที่  $k$  สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน  $y$  และความชัน ตามลำดับ จากการเขียนกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln q_e$  กับ  $\varepsilon$  ส่วนค่าพลังงานอิสระการดูดซับ สามารถคำนวณจากการใช้ค่า  $k$  ที่ได้จากสมการที่ 2.8 ด้วยสมการที่ 2.8

$$E = (2k)^{-0.5} \quad 2.8$$

### 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Boonjob (2004) ศึกษาผลของโลหะไอออนซึ่งเป็นแคลเซียมไอออน ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดของกรดฮิวมิก โดยเปรียบเทียบระหว่างกรดฮิวมิกสองชนิดคือ อัลดริชฮิวมิกและกรดฮิวมิกจากปุ๋ยอินทรีย์ ของโครงการส่วนพระองค์สวนจิตรลดา โดยใช้วิธีมาตรฐาน IHSS สกัดกรดฮิวมิกจากทั้งสองแหล่ง ในการทดลองได้ใช้แคลเซียมไอออน ประสานเข้ากับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดของกรดฮิวมิก โดยโปรตอนในหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล และฟีนอลของกรดฮิวมิก ถูกแทนที่ด้วยแคลเซียมไอออน เกิดเป็นสารประกอบแคลเซียม-ฮิวมิก จากนั้นใช้วิธีการไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งจากการไทเทรตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พีเอชได้เพิ่มขึ้นจาก 3.7 ถึง 10.5 ซึ่งเกิดกระบวนการละลาย โดยทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคกรดฮิวมิกมีขนาดลดลงจาก 120.62 ไมโครเมตร ไปจนถึง 3.29 ไมโครเมตร แต่เมื่อพีเอชลดลงจาก 10.5 ถึง 2 โดยการไทเทรตด้วยกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งเกิดกระบวนการแยกเฟส ทำให้กรดฮิวมิกมีเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคเพิ่มขึ้น 0.54-0.81 ไมโครเมตร การเปลี่ยนแปลงทั้งสองกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นมากที่สุดที่ช่วงพีเอช 4-6 จะเห็นได้ว่า การเปลี่ยนแปลงเส้นผ่านศูนย์กลางของทั้งสองกระบวนการแตกต่างกันมาก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยา ระหว่างโปรตอนของหมู่ฟังก์ชัน ทำให้เกิดการยึดตัวของโครงสร้าง และเกิดการละลายในที่สุด เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นและเมื่อพีเอชลดลง กรดฮิวมิกที่ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำลาย ไม่สามารถรวมตัวกันกลับมาเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ได้ ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า โทเทนซิโอเมตริก ฮิสเทอรีซิส ของกรดฮิวมิก และสุดท้ายเป็นการเปรียบเทียบวิธีการหาอัตราส่วนคาร์บอกซิลและฟีนอล ด้วยวิธี PCA กับวิธีไทเทรตโดยตรง กับชุดข้อมูลอนุพันธ์อันดับที่หนึ่งของโทเทนซิโอเมตริกของกรดฮิวมิก และกรดฮิวมิกแปรกชั้นพบว่า วิธี PCA สามารถหาอัตราส่วนคาร์บอกซิลและฟีนอลในกรดฮิวมิกได้สอดคล้องกัน

Prapalimrungsi และ Imyim (2007) ศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำด้วยถ้ำแคลบ โดยเริ่มจากการเตรียมถ้ำแคลบที่ผ่านการปรับสภาพ ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350°C และ 700°C ซึ่งพบว่า ถ้ำแคลบที่ได้จากการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิ 700°C มีประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุดและ

หลังจากใช้ถ้ำแคลบที่เตรียมเสร็จแล้วปริมาณ 50 มิลลิกรัม ดูดซับกรดฮิวมิกที่ความเข้มข้น 5-30 มิลลิกรัมต่อลิตรพบว่า เมื่อนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในสารละลาย ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร การดูดซับกรดฮิวมิกด้วยถ้ำแคลบจะเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที และที่พีเอช 3 สามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้สูงสุดถึง 3.55 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ โดยการดูดซับกรดฮิวมิกนี้เป็นไปตามความสัมพันธ์ของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิช

Ngah et al. (2008) ได้ศึกษาทางด้านจลนพลศาสตร์และความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกสูงสุด ของเม็ดไคโตซาน-อีพิคโลโรไฮดริน (chitosan-ECH beads) เนื่องจากไคโตซานเป็นโพลีเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ ซึ่งมีอยู่ในเปลือกกุ้งหรือปู และสามารถละลายในกรดอินทรีย์ ตัวอย่างเช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก เป็นต้น หมู่อะมิโนในไคโตซานจะทำให้สารละลายมีประจุเป็นบวก อีกทั้งการใช้ปฏิกิริยาครอสลิงค์ เป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดซับ และยังทำให้ไคโตซานทนต่อกรด เบส และสารเคมีอื่น ๆ อีกด้วย ในที่นี้ได้ใช้อีพิคโลโรไฮดรินมาเพิ่มประสิทธิภาพไคโตซาน จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของเม็ดไคโตซานพบว่า มีพื้นผิวน้อยซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นรูพรุนต่ำ และเป็นรูพรุนแบบ mesopore ภาพ SEM ยังบอกถึงลักษณะพื้นผิวที่ไม่เรียบ ซึ่งเหมาะต่อการดูดซับกรดฮิวมิก อีกทั้งจากการศึกษาด้วยเครื่อง FTIR ก่อนและหลังการดูดซับกรดฮิวมิกพบว่า ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ และยังทราบว่า เป็นการดูดซับแบบกายภาพ การดูดซับกรดฮิวมิกที่เวลา อัตราการกวน และพีเอชแตกต่างกันพบว่า เม็ดไคโตซานดูดซับกรดฮิวมิกได้ดีที่สภาวะพีเอชเท่ากับ 6 อัตราการกวน 300 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการดูดซับ 50 นาที แบบจำลองของฟรุนดลิชสามารถอธิบายไอโซเทอมการดูดซับได้ดีที่สุดท้ายเป็นการศึกษาทางจลนพลศาสตร์บ่งบอกว่า การดูดซับฮิวมิกบนเม็ดไคโตซานเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 และในการคายซับกรดฮิวมิกสามารถคายซับได้เพียง 61.2 เปอร์เซ็นต์ ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ โดยใช้เวลาถึง 180 นาที จึงสรุปได้ว่าเม็ดไคโตซาน-อีซีเอช มีประสิทธิภาพเป็นตัวดูดซับกรดฮิวมิกจากสารละลายได้

Jada et al. (2006) ศึกษาผลกระทบของพีเอช แรงไอออนิก ไควาเลนต์แคตไอออนในธรรมชาติ ปริมาณของทรายควอตซ์ และอุณหภูมิต่อพฤติกรรมของกรดฮิวมิกบนทรายควอตซ์ ซึ่งจำเป็นต่อการทำนายกระบวนการทางเคมี ที่เกิดขึ้นในดินและแหล่งน้ำ โดยทรายควอตซ์ที่นำมาใช้ในการทดลองประกอบไปด้วยธาตุหลัก ๆ คือ ซิลิกอน ออกซิเจน นอกนั้นเป็นธาตุคาร์บอนและไนโตรเจนน้อยกว่า 0.3 เปอร์เซ็นต์ และธาตุอื่น ๆ อีกเล็กน้อย พื้นที่ผิวที่วิเคราะห์ด้วยวิธี BET มีค่า 5.099 ตารางเมตรต่อกรัม ค่าพีเอชต่ำกว่า 3.78 การวิเคราะห์ประจุพื้นผิวของกรดฮิวมิกในสารละลายใช้วิธีการไทเทรต ส่วนความเข้มข้นของกรดฮิวมิกที่เหลือในสารละลายหลังจากถูกดูด

ขับใช้วิธีฟลูออเรสเซนซ์ ในการศึกษาถึงผลกระทบของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการดูดซับกรดฮิวมิกบนทรายควอตซ์ ได้ใช้ทรายควอตซ์ปริมาณ 1.5 กรัม และความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิก 1-8 มิลลิกรัมต่อลิตร และใช้โซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  โมลาร์ ที่พีเอชเท่ากับ 6 เพื่อศึกษาผลกระทบของแรงไอออนิก ส่วนผลของไควเลนต์แคดไอออนได้ใช้แคลเซียมคลอไรด์ คอปเปอร์คลอไรด์ แบเรียมคลอไรด์ และซิงค์คลอไรด์ ที่ความเข้มข้น  $10^{-3}$  โมลาร์ ที่พีเอชเท่ากับ 6 ผลของพีเอชจะศึกษาที่พีเอชเท่ากับ 3 และ 6 ผลของปริมาณทรายควอตซ์ที่ใช้ในการดูดซับได้ใช้ทรายควอตซ์ปริมาณ 0.5 และ 2.5 กรัม ซึ่งจะศึกษาที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ทุกสภาวะสุดท้ายเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิจะทดลองที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$  ผลจากการศึกษาพบว่าประจุพื้นผิวของกรดฮิวมิก จะลดขั้นของการเกิดดับเบิลเลเยอร์ทางไฟฟ้าลงในทุกกรณี และในทางการดูดซับผลของแรงไอออนิก จะทำให้การดูดซับกรดฮิวมิกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องมาจากความเข้มข้นของเกลือที่เพิ่มขึ้น จะไปลดความหนาของดับเบิลเลเยอร์ทางไฟฟ้า ผลของไควเลนต์แคดไอออนพบว่าตัวอย่างที่มีคอปเปอร์ไอออน สามารถดูดซับกรดฮิวมิกบนทรายควอตซ์ได้มากที่สุด เนื่องจากในกรณีนี้ เกิดการลดลงของประจุพื้นผิวของกรดฮิวมิกสูงที่สุด ส่วนพีเอชที่เกิดการดูดซับกรดฮิวมิกได้ดีที่สุดคือที่พีเอช 3 ซึ่งบอกได้ว่าเกิดการลดลงของประจุพื้นผิวบนกรดฮิวมิก อีกทั้งปริมาณของทรายควอตซ์ที่เพิ่มขึ้น กลับทำให้การดูดซับกรดฮิวมิกลดลง เนื่องมาจากแรงทางไฟฟ้าและความไม่ชอบน้ำ พันธะไฮโดรเจน และผลจากตัวทำละลาย สุดท้ายการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้การดูดซับกรดฮิวมิกเพิ่มมากขึ้น และเป็นกระบวนการแบบดูดความร้อน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากกรดฮิวมิกจะเคลื่อนที่เพิ่มมากขึ้น จากเฟสของเหลวไปยังผิวหน้าทรายควอตซ์ และยังสรุปได้ว่ากระบวนการดูดซับประกอบด้วย 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการเคลื่อนย้ายกรดฮิวมิกไปยังพื้นผิวของทรายควอตซ์ และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการดูดติดของกรดฮิวมิกบนพื้นผิวทรายควอตซ์

Wang et al. (2008) ได้ศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกร่วมกับโลหะหนักด้วยซีเถ้า ซึ่งซีเถ้าที่นำมาใช้ ได้มาจากโรงงานที่ใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิง ในซีเถ้าจะมีซิลิกา อะลูมินา และเหล็กออกไซด์ ซึ่งสามารถดูดซับโลหะได้ ซีเถ้ามีข้อดีตรงราคาถูกที่จะใช้ในการบำบัดก๊าซหรือน้ำ ในที่นี้ได้ศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกร่วมกับโลหะหนัก ซึ่งใช้ตะกั่ว และทองแดงเป็นตัวแทนของโลหะหนัก ในการทดลองจะใช้ซีเถ้าปริมาณ 50 มิลลิกรัม ที่ความเข้มข้นของกรดฮิวมิก 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชเท่ากับ 5 จะใช้ UV-vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ในการหาความเข้มของกรดฮิวมิก ส่วนความเข้มข้นของโลหะหนักใช้ flame atomic absorption spectrometer (AAS) ที่ความยาวคลื่น 217 และ 324.8 นาโนเมตร สำหรับตะกั่วและทองแดง ตามลำดับ ผลจากการทดลองปรากฏว่า การดูดซับกรดฮิวมิกบนซีเถ้าเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดฮิวมิก

เพิ่มขึ้น และใช้เวลาในการดูดซับเร็วที่สุดที่เวลา 24 ชั่วโมง และเข้าสู่สมดุลหลัง 170 ชั่วโมง และปริมาณกรดฮิวมิกที่ดูดซับได้ที่ความเข้มข้น 10, 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร คือ 18, 31 และ 36 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ แบบจำลองของฟรุนดลิชส์สามารถอธิบายผลการทดลองได้ดีที่สุด เมื่อทำการทดลองการดูดซับโลหะหนักด้วยซีเถ้าพบว่า ซีเถ้าสามารถดูดซับตะกั่วได้ดีกว่าทองแดง และการทดลองการดูดซับกรดฮิวมิกร่วมกับโลหะหนักพบว่า การดูดซับกรดฮิวมิกจะลดลงเมื่อมีโลหะหนัก แต่กลับทำให้โลหะหนักถูกดูดซับเพิ่มมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างกรดฮิวมิกกับโลหะหนัก

Douli et al. (2009) ได้ศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกบนถ่านกัมมันต์เบนทอไนต์ โดยเริ่มจากวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์เบนทอไนต์พบว่า มีค่า 401.638 ตารางเมตรต่อกรัม การทรีตเบนทอไนต์กับกรดซัลฟูริก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับพบว่า ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก 3 โมลาร์ สามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้สูงถึง 46% และที่ความเข้มข้นนี้สามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้สูงที่สุด และใช้เบนทอไนต์ที่ทรีตด้วยกรดที่ความเข้มข้นนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่า การดูดซับกรดฮิวมิกเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นกรดฮิวมิกเพิ่มมากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นด้วย ซึ่งบ่งบอกได้ว่าเป็นการดูดซับที่ไม่ใช่การดูดซับทางกายภาพ แต่เป็นการดูดซับแบบดูดความร้อน ส่วนการศึกษาการดูดซับที่สภาวะสมดุล เปอร์เซ็นต์การดูดซับกรดฮิวมิกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของเบนทอไนต์แต่ความจุในการดูดซับกลับลดลง ประสิทธิภาพการดูดซับที่เพิ่มขึ้นอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิว ที่สามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้ แต่ทำให้ความจุในการดูดซับลดลง เป็นเพราะกระบวนการดูดซับถึงจุดอิ่มตัว ทำให้ไม่เกิดการดูดซับที่เพิ่มขึ้น และการดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีที่สุดที่พีเอชเท่ากับ 3 ส่วนการเพิ่มขึ้นของแรงไอออนิกมีผลทำให้กรดฮิวมิกถูกดูดซับเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้หลายกลไก กลไกแรกเป็นเพราะแรงไอออนิกที่เพิ่มสูงขึ้น ทำให้ปริมาตรโมเลกุลของกรดฮิวมิกลดลง ซึ่งเป็นเพราะเกิดความไม่ชอบทางไฟฟ้าระหว่างหมู่ออกซิเจน กลไกที่สองเป็นเพราะกรดฮิวมิกเกิดการกระจายตัวอย่างรวดเร็ว เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นคอลลอยด์ของกรดฮิวมิก กลไกที่สามการเพิ่มขึ้นของแรงไอออนิก จะทำให้เกิดการควบแน่นขึ้นที่บริเวณรอบ ๆ ของแข็งและของเหลว ทำให้เบนทอไนต์และกรดฮิวมิกใกล้ชิดกันมากขึ้น กลไกที่สี่ การเกิดไอออนเซชันของโซเดียมคลอไรด์ในน้ำ จะไปมีผลขัดขวางการเกิดพันธะระหว่างกรดฮิวมิกกับน้ำ ทำให้กรดฮิวมิกถูกดูดซับด้วยเบนทอไนต์ได้ง่ายขึ้น และกลไกที่ห้า แรงไอออนิกที่สูงจะทำให้ความสามารถในการละลายของกรดฮิวมิกลดลงส่งผลทำให้เกิดการถ่ายโอนมวลของกรดฮิวมิก จากเฟสสารละลายไปยังเฟสของแข็ง แบบจำลองแลงเมียร์และฟรุนดลิชส์สามารถอธิบายผลการทดลองได้ดีเมื่อเทียบกับแบบจำลองเทมกิน และจากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ ค่าเอนโทรปี ( $\Delta H^\circ$ ) บ่งบอกว่าเป็นการดูดซับแบบดูดความร้อน และเป็น

การดูดซับแบบที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติโดยดูจากค่าพลังงานเสรีของกิ๊บส์ ( $\Delta G^\circ$ ) ที่เป็นลบ  
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เบนทอไนต์ที่ทรีตด้วยกรดซัลฟูริก 3 โมลาร์ สามารถนำมาใช้ในการดูดซับกรด  
อิมิกจากสารละลายแทนตัวดูดซับที่มีราคาสูงได้

### บทที่ 3

## วัสดุ สารเคมีและวิธีการ

### 3.1 วัสดุ

เขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งเก็บจากท่อไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล โดยใช้  
แปรงล้างขวดเขม่าออกจากท่อไอเสีย ส่วนเขม่าชีวมวลเก็บจากเตาเผาฟืนในโรงงานอบไม้  
ยางพารา โดยใช้แปรงล้างขวดเขม่าออกจากปล่องควัน

### 3.2 สารเคมี

- กรดฮิวมิก (Humic acid) (Aldrich, Switzerland)
- โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulphate,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- โซเดียมแอไซด์ (Sodium azide,  $\text{NaN}_3$ )
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide,  $\text{NaOH}$ )
- กรดไนตริก (Nitric acid,  $\text{HNO}_3$ )

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์

- เครื่องหมุนเหวี่ยง
- ชุดอุปกรณ์การสกัดซอกซ์เลต (Soxhlet apparatus)
- ตู้อบ
- เครื่องชั่ง
- เครื่องเขย่าที่ปรับอุณหภูมิได้
- เครื่อง BET Surface Area Analyzer (SA 3100)
- เครื่อง UV-visible Spectrophotometer (SHIMADZU UV 1601)
- เครื่องวัด Particle Size Analyzer (MASTERSIZER 2000)

### 3.4 การเตรียมตัวอย่างก่อนการทดลอง

1. นำเขม่าทั้งสองชนิด มาแช่น้ำกลั่นที่ปราศจากไอออน โดยเฉพาะส่วนที่จมน้ำเข้า เครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2600 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที เทน้ำและเขม่าที่ลอยทิ้ง เขม่าส่วนที่จมน้ำใช้สำหรับหาค่าความสามารถในการดูดซับ

2. นำเขม่าจมน้ำที่ได้ไปแช่น้ำกลั่น (ที่มีเฉพาะไอออนจากเกลือโซเดียมซัลเฟต ละลายอยู่ 0.01 โมลาร์\* เพื่อควบคุมแรงไอออนิกของน้ำให้ใกล้เคียงกับสภาพของน้ำในธรรมชาติ) เขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง

3. นำไปหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกน้ำออกจากเขม่า จากนั้นนำเขม่าที่ได้ไปอบในตู้อบเพื่อระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้อากาศเป็นเวลา 48 ชั่วโมง

4. สกัดแยกเอาสารที่ตกค้างอยู่ในเขม่าด้วยอุปกรณ์ซอกซ์เลต ใช้ตัวสกัดคือ โทลูอิน ผสมกับเมทานอลในอัตราส่วน 1:6 สกัดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำเขม่าที่ได้มาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

\* ซั่งโซเดียมซัลเฟตหนัก 1.4204 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ครบ 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

### 3.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเขม่า

- วิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (%CHN) โดยใช้เครื่อง CHNS-001

### 3.6 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของเขม่า

1. ศึกษาภาพถ่ายขยายระดับไมครอนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

2. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง BET Surface Area Analyzer (SA 3100) โดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)

3. วิเคราะห์หาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเขม่าโดยใช้เครื่อง Particle Size Analyzer



### 3.7 การทดสอบการดูดซับกรดฮิวมิกที่ละลายในน้ำของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล

1. การเตรียมน้ำเพื่อใช้เตรียมสารละลายกรดฮิวมิก  
ชั่งโซเดียมแอสไซค์หนัก 0.025 กรัม และโซเดียมซัลเฟตหนัก 1.4204 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรให้ครบ 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
2. เตรียมสารละลายมาตรฐานของกรดฮิวมิกเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยชั่งผงฮิวมิก 0.25 กรัม ละลายด้วยน้ำใต้ดินสังเคราะห์ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรและเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์ เพื่อละลายอย่างสมบูรณ์
3. เจือจางสารละลายมาตรฐานของกรดฮิวมิกให้มีความเข้มข้น 100, 125, 150, 175 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยน้ำที่เตรียมไว้ข้างต้น
4. นำเขม่าแต่ละชนิดหนัก 0.05 กรัม เติมลงในสารละลายกรดฮิวมิกในแต่ละความเข้มข้นปริมาตร 200 มิลลิลิตร ปรับพีเอชให้ได้  $6 \pm 0.1$  ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ หรือกรดไนตริก 0.1 โมลาร์ ทำการเขย่าที่อุณหภูมิห้อง ( $28^{\circ}\text{C}$ ),  $40^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$  จากนั้นเก็บตัวอย่างสารละลายกรดฮิวมิก จนระบบเข้าสู่สมดุล
5. นำส่วนของสารละลายตัวอย่างไปวิเคราะห์หาค่าความเข้มข้นของสารละลายด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 208 นาโนเมตร
6. คำนวณปริมาณของกรดฮิวมิกในวัฏภาคของเขม่าจากการทำคูลมวแล้วคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การพาร์ทิชัน
7. หาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสมการและวิเคราะห์ความแตกต่างของกระบวนการดูดซับของเขม่าแต่ละชนิดจากค่าที่คำนวณได้ และจากค่าลักษณะจำเพาะที่ตรวจสอบไว้
8. รวบรวมข้อมูลปริมาณการกระจายตัวของกรดฮิวมิกในเขม่าและน้ำในสภาวะสมดุลเพื่อนำมาหารูปแบบความสัมพันธ์กับแบบจำลองการดูดซับแลงเมียร์ ฟรุนดลิช และคูบินิ-ราตซ์เควิช

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

การศึกษากการกระจายตัวของกรดอิมิระหว่างในน้ำและเขม่า เพื่อหาสถานะสมดุลและไอโซเทอมการดูดซับ โดยตัวแปรที่ศึกษาประกอบไปด้วย ชนิดของเขม่า ซึ่งใช้เขม่า 2 ชนิดคือ เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล และเขม่าชีวมวล และเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลของระบบ

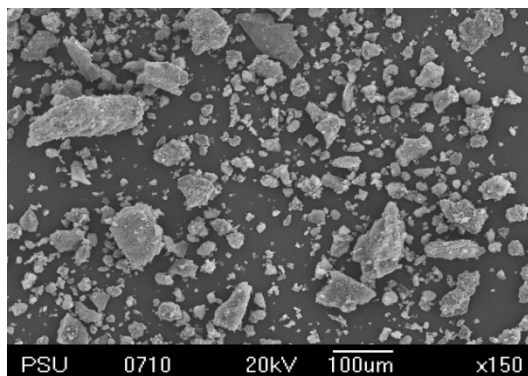
#### 4.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของเขม่า

##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเขม่าทั้งสองชนิด

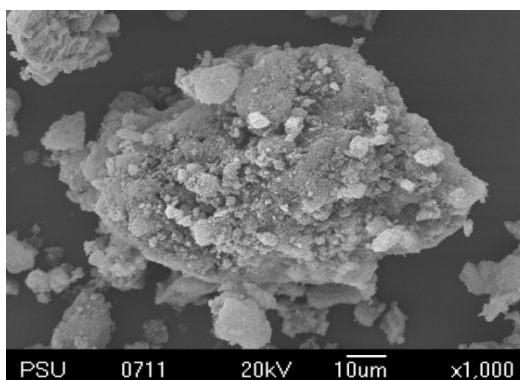
ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (%CHN) ของเขม่า

ตัวอย่างเขม่า	ธาตุ (%)		
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน
เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล	64.43	2.63	น้อยกว่า 0.01
เขม่าชีวมวล	72.97	2.74	2.13

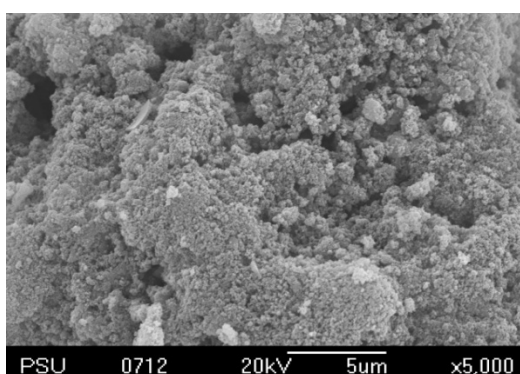
จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่า เขม่าทั้งสองชนิดมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบโดยส่วนใหญ่ และมีปริมาณธาตุไฮโดรเจน และไนโตรเจนเพียงเล็กน้อย โดยเขม่าแต่ละชนิดมีปริมาณธาตุคาร์บอนที่แตกต่างกัน เนื่องจากเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลเกิดจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์โดยน้ำมันชนิดนี้มีอะตอมคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณ  $C_{14}-C_{19}$  ซึ่งหากเปรียบเทียบกับปริมาณคาร์บอนในเนื้อไม้แล้วถือว่าน้อย จึงเป็นไปได้ที่ปริมาณธาตุคาร์บอนในเขม่าชีวมวลสูงกว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซล เพราะเขม่าทั้งสองชนิดมาจากแหล่งกำเนิดที่ต่างกัน



150x

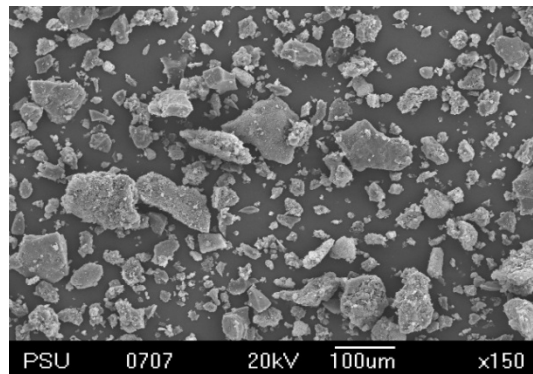


1000x

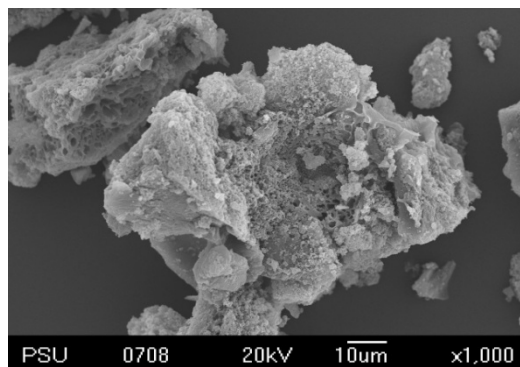


5000x

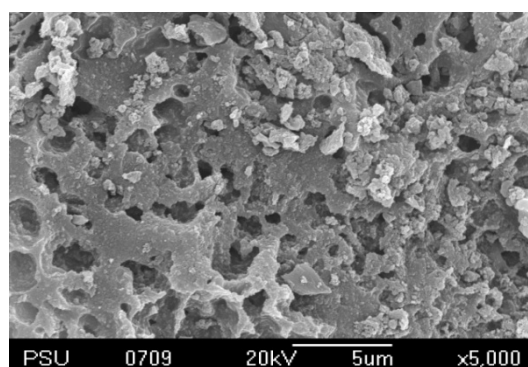
ภาพประกอบที่ 4.1 ลักษณะพื้นผิวของเมมเบรนเครื่องยนต์ดีเซลที่กำลังขยาย 150 1000 และ 5000 เท่า



150x



1000x



5000x

ภาพประกอบที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของเมมเบรนชีวมวลที่กำลังขยาย 150 1000 และ 5000 เท่า

#### 4.1.2 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

ภาพประกอบที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นถึงลักษณะของอนุภาคเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล โดยจากภาพอนุภาคเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลจะมีการจับตัวกันแน่นเป็นกลุ่มก้อน มีลักษณะเป็นข้อ พื้นผิวขรุขระ ไม่เรียบ ส่วนลักษณะอนุภาคเขม่าชีวมวลไม่ค่อยจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน และพื้นผิวไม่ค่อยขรุขระเมื่อเทียบกับอนุภาคเขม่าเครื่องยนต์ดีเซล ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากองค์ประกอบทางเคมีและแหล่งกำเนิดที่แตกต่างกัน จากลักษณะพื้นผิวของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลจะมีความเหมาะสมต่อการดูดซับมากกว่าเขม่าชีวมวล

#### 4.1.3 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)

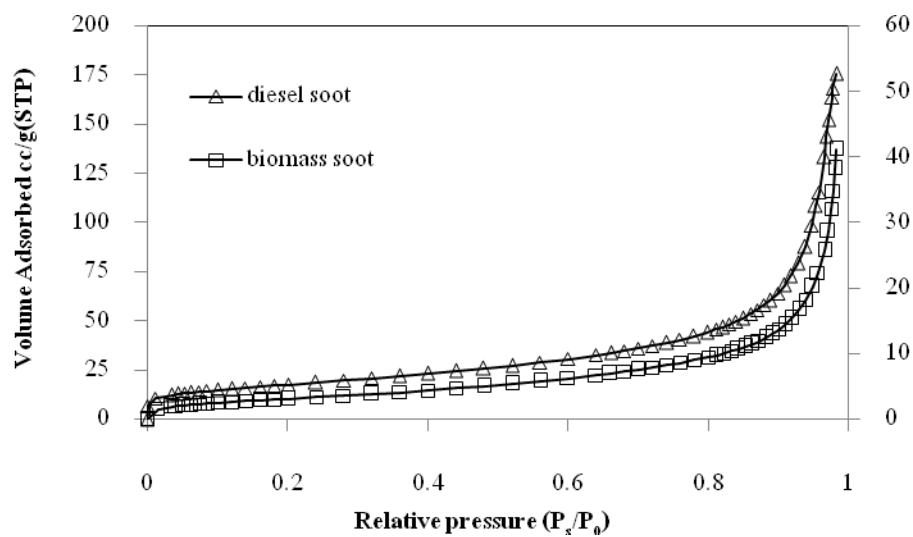
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของเขม่าแต่ละชนิด

พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน	เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล	เขม่าชีวมวล
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	63.707	11.625
micropore volume (cm <sup>3</sup> /g) (pore size < 2 nm)	0.00000	0.00000
mesopore volume (cm <sup>3</sup> /g) (pore size 2-50 nm)	0.03582	0.01014
macropore volume (cm <sup>3</sup> /g) (pore size > 50 nm)	0.00484	0.00882

ปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับกรดฮิวมิกคือ พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน โดยเฉพาะปริมาตร micropore (micropore volume) ซึ่งมีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร พบว่าจากการวิเคราะห์เขม่าทั้งสองชนิดไม่มีปริมาตร micropore จึงพิจารณาปริมาตร mesopore (mesopore volume) ซึ่งมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร พบว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีปริมาตร mesopore มากกว่าเขม่าชีวมวล อีกทั้งมีพื้นที่ผิวมากกว่าอีกด้วย ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล จะมีความจุในการดูดซับกรดฮิวมิกมากกว่าเขม่าชีวมวล

พิจารณา nitrogen adsorption isotherm ของเขม่าทั้งสองชนิด ซึ่งแสดงดังภาพประกอบที่ 4.3 เห็นได้ว่า ไอโซเทอมของการดูดซับมีลักษณะเป็นแบบ type II ของ IUPAC classification ตอนเริ่มต้นของไอโซเทอมการดูดซับที่ relative pressure มีค่าต่ำ จะเกิดการดูดซับ

ไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อค่า relative pressure เพิ่มขึ้นแต่กลับมีความชันที่น้อยเป็น เพราะเกิดการดูดซับหลาย ๆ ชั้น (multilayer adsorption) บนพื้นผิว mesopore และ macropore จากนั้นเมื่อ relative pressure เข้าใกล้ 1 การดูดซับไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแสดงให้เห็นว่า เกิดการดูดซับของ mesopore ขนาดเล็ก (Long et al., 2008) ซึ่งจากผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับยืนยันได้ว่าพื้นผิวของเขม่าทั้งสองชนิดประกอบไปด้วย mesopore และ macropore



ภาพประกอบที่ 4.3  $N_2$  adsorption isotherms ของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล

#### 4.1.4 การศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเขม่า

ตารางที่ 4.3 การเปรียบเทียบสัดส่วนเชิงปริมาตรของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลในช่วงขนาดอนุภาคต่าง ๆ

ช่วงขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	สัดส่วน โดยปริมาตร (เปอร์เซ็นต์)	
	เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล	เขม่าชีวมวล
0-300	68.77	94.92
300-700	31.22	5.07
700-1000	0	0

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเขม่าทั้งสองชนิดพบว่า ทั้งเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคโดยส่วนใหญ่ อยู่ในช่วง 0-300 ไมโครเมตร แต่สัดส่วนโดยปริมาตรของเขม่าชีวมวลสูงกว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซล แต่ถือว่าเขม่าทั้งสองชนิดมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก

ลักษณะทางกายภาพของเขม่าทั้งสองชนิดมีสีดำและจับตัวเป็นกลุ่มก้อน มีขนาดอนุภาคเล็กระดับไมครอน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4.4



(ก)

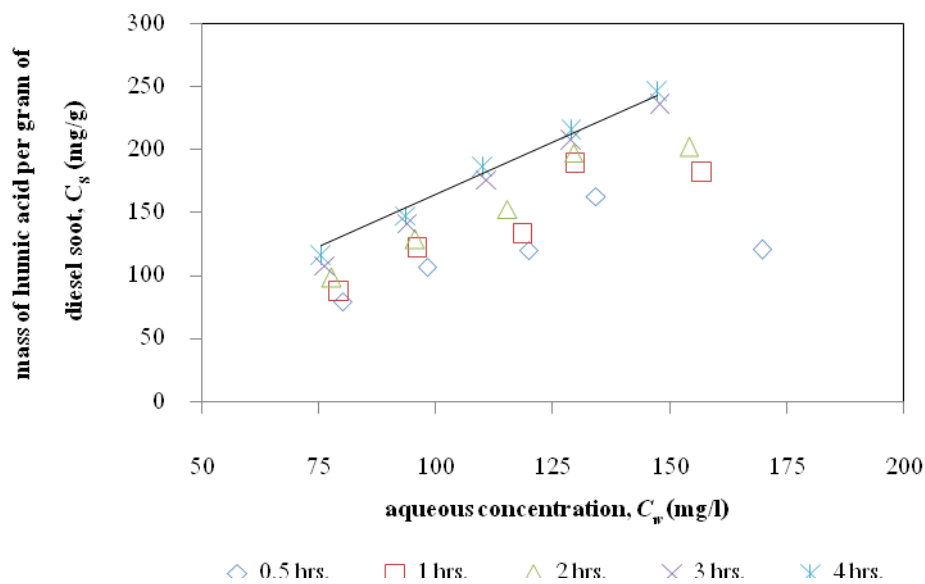


(ข)

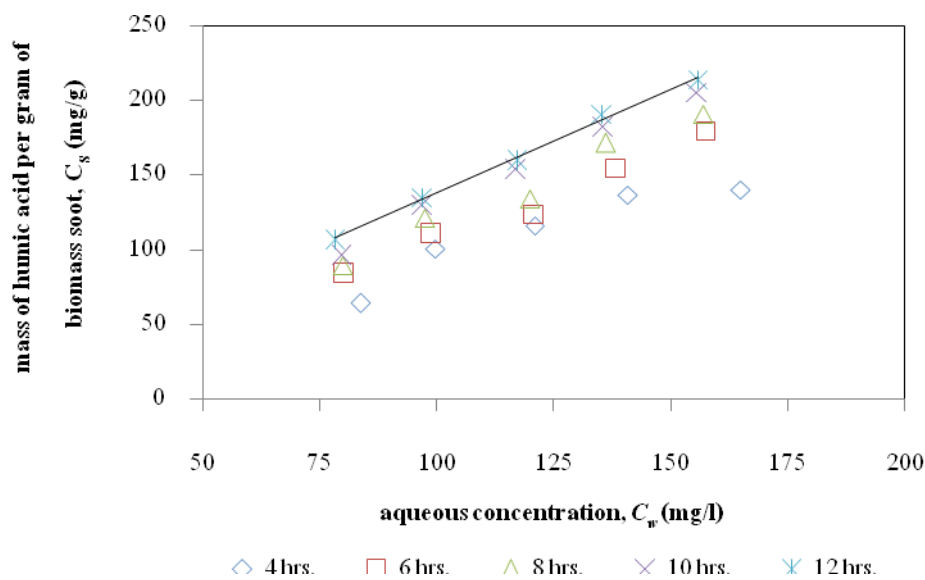
ภาพประกอบที่ 4.4 ลักษณะเขม่า (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล  
(ข) เขม่าชีวมวล

#### 4.2 การดูดซับกรดฮิวมิกที่ละลายในน้ำของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล

การศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกที่ละลายในน้ำบนเขม่าทั้งสองชนิด โดยนำสารละลายกรดฮิวมิกกับเขม่ามาเขย่าในน้ำที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อหาเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลในการดูดซับกรดฮิวมิกสำหรับเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุล 4 ชั่วโมง ส่วนเขม่าชีวมวลใช้เวลาเข้าสู่สมดุล 12 ชั่วโมง ซึ่งเห็นได้ชัดว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่า เนื่องจากเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีพื้นที่ผิวมากกว่าเขม่าชีวมวล ภาพประกอบที่ 4.5, 4.6 และ 4.7 แสดงความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่เวลาสมดุล ณ อุณหภูมิห้อง ( $28^{\circ}\text{C}$ ),  $40^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$  พบว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลสามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้มากกว่าเขม่าชีวมวล และไอโซเทอมการดูดซับซึ่งพล็อตระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย ( $C_e$ ) และ ปริมาณกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อกรัมของเขม่า ( $C_s$ ) แสดงในภาพประกอบที่ 4.8, 4.9 และ 4.10 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



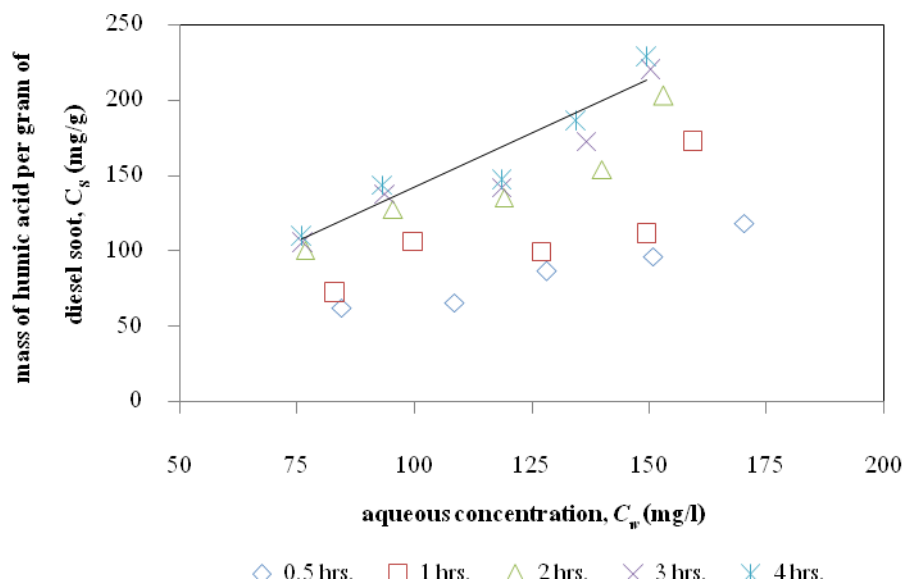
(ก)



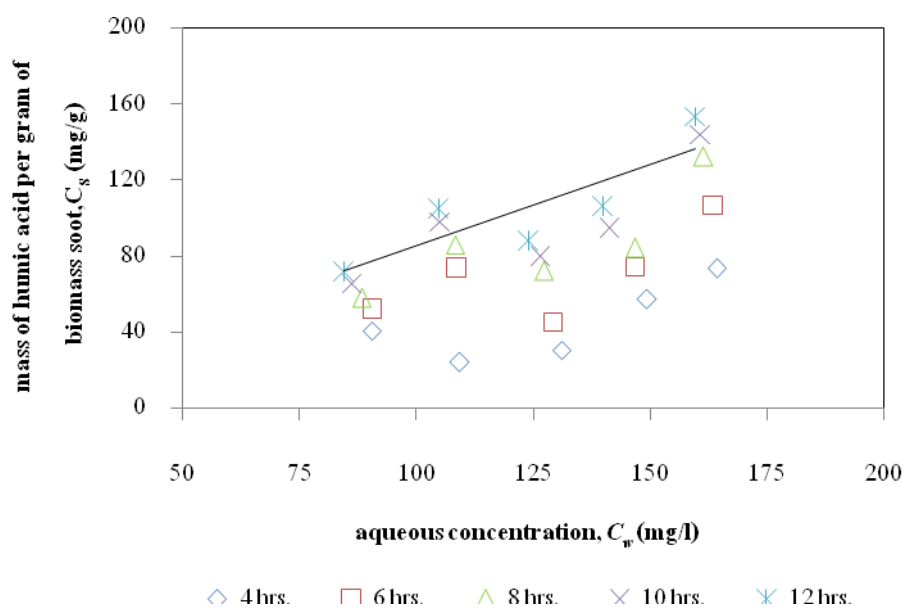
(ข)

ภาพประกอบที่ 4.5 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าที่อุณหภูมิ  $28^{\circ}\text{C}$   
 (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล ซึ่งเข้าสู่สมดุลที่เวลา 4 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ



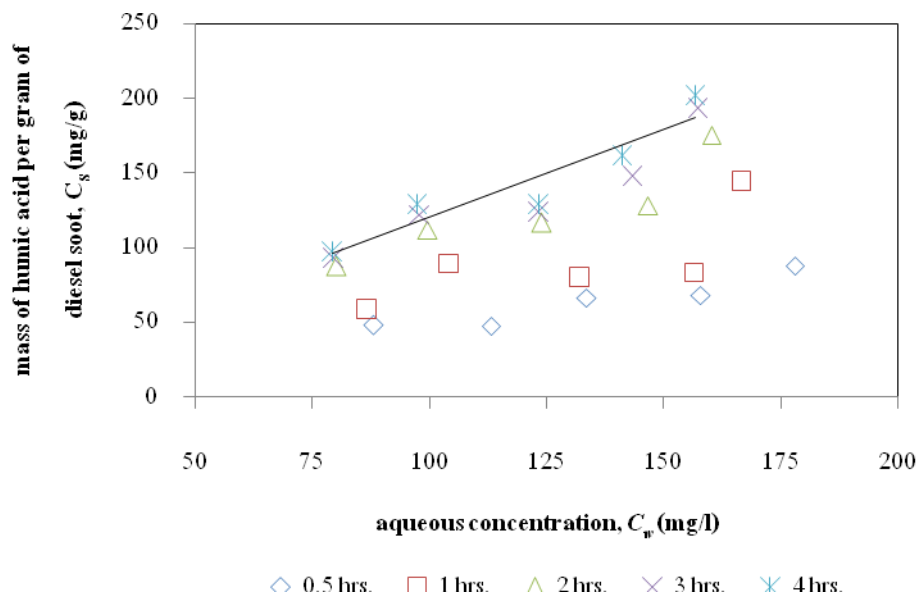


(ก)

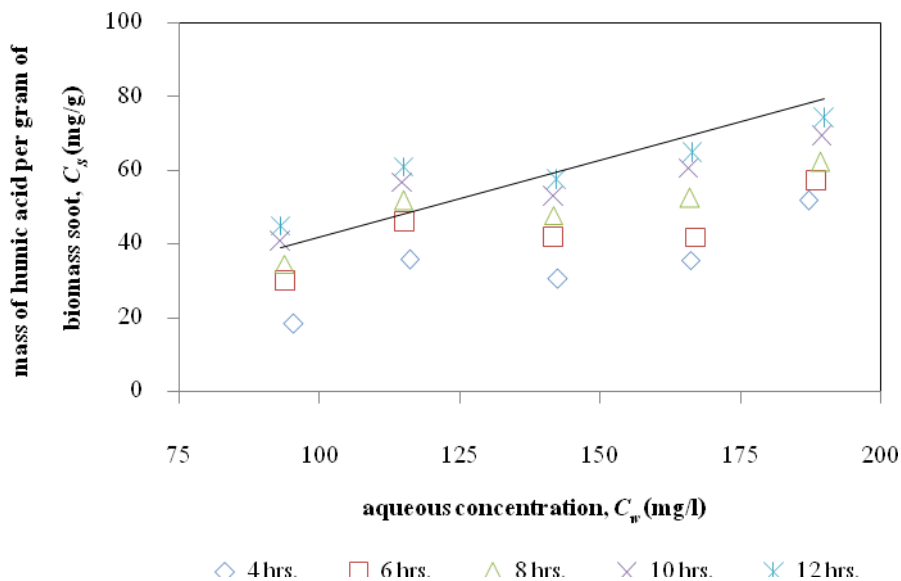


(ข)

ภาพประกอบที่ 4.6 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$   
 (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล ซึ่งเข้าสู่สมดุลที่เวลา 4 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ

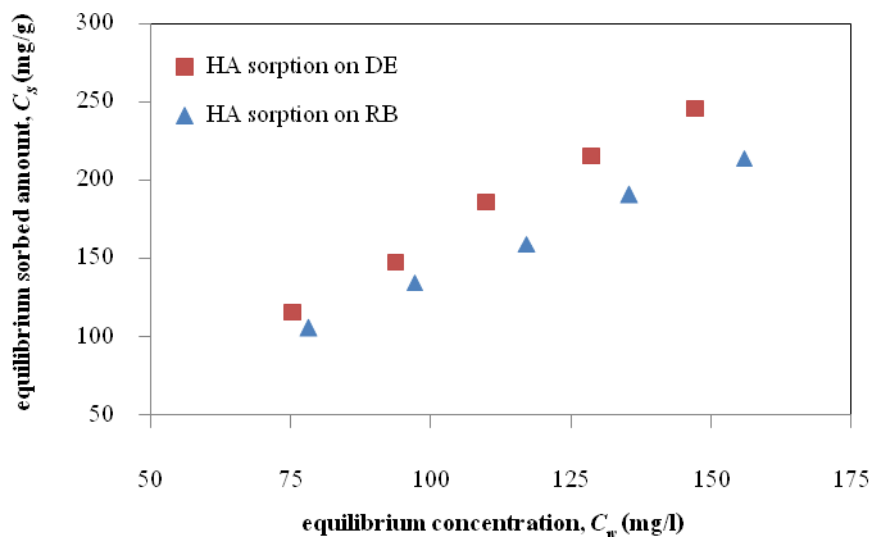


(ก)

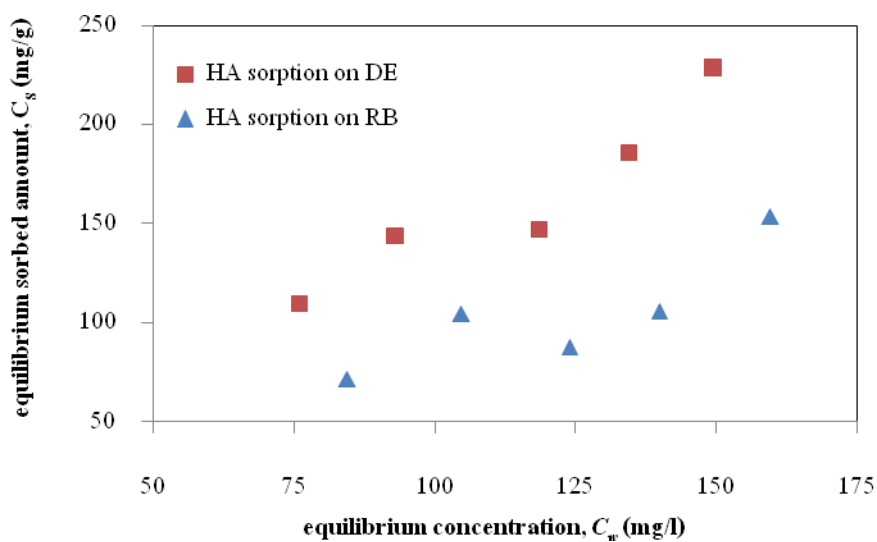


(ข)

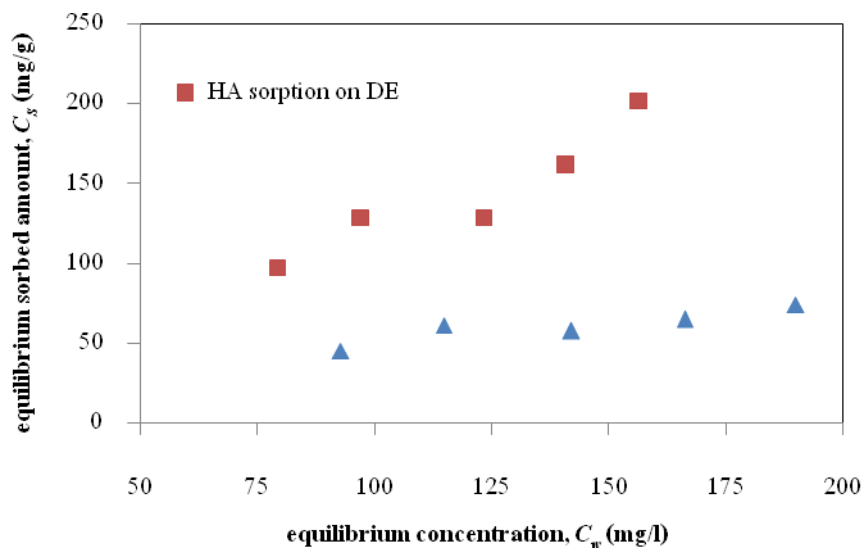
ภาพประกอบที่ 4.7 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$   
 (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล ซึ่งเข้าสู่สมมูลที่เวลา 4 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 4.8 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล  
ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C



ภาพประกอบที่ 4.9 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล  
ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C



ภาพประกอบที่ 4.10 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C

ไอโซเทอมการดูดซับเป็นเทอมที่อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลและปริมาณของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิว ที่อุณหภูมิคงที่ ซึ่งการศึกษาในครั้งนี้ได้ใช้ไอโซเทอม 3 แบบ เพื่ออธิบายลักษณะการดูดซับที่สภาวะสมดุลคือ ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช และไอโซเทอมการดูดซับแบบดูบินิน-ราดซ์เควิช

ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์เป็นไอโซเทอมที่ใช้กันมากสำหรับอธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียว โดยสมมติให้การดูดซับเกิดบนผิวเอกพันธ์ (homogeneous) สมการแลงเมียร์แสดงดังสมการที่ 4.1 หรือ 4.2

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad 4.1$$

หรือ

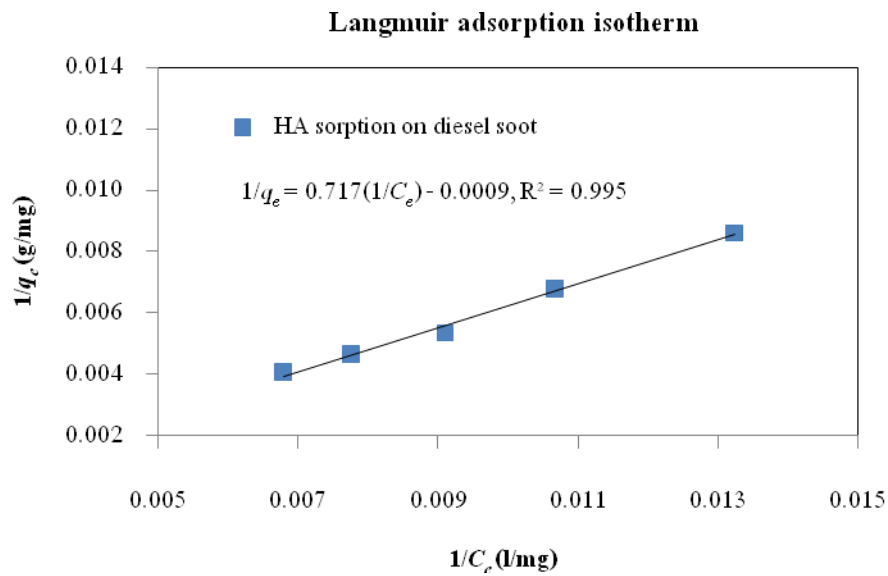
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad 4.2$$

โดยที่  $q_e$  = ปริมาณของกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่าที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

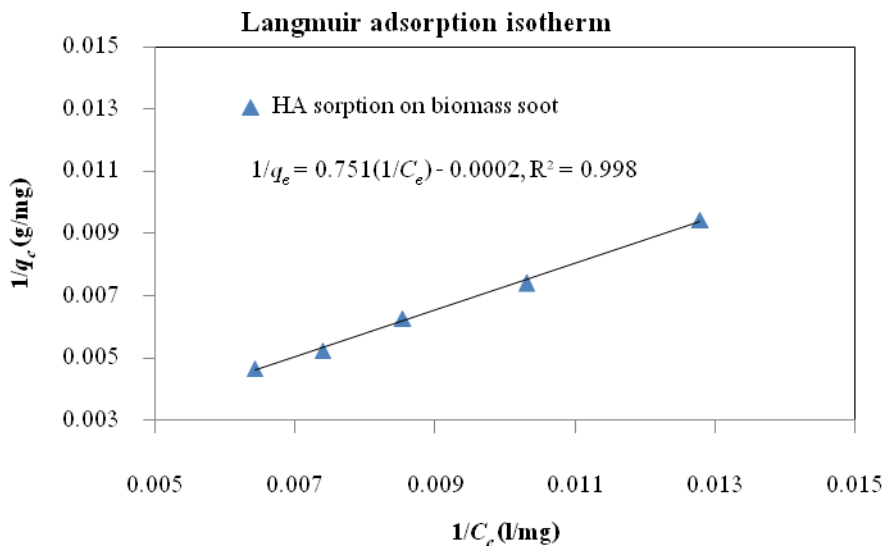
$q_m$  = ปริมาณกรดฮิวมิกสูงสุดที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่า (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_e$  = ความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$b$  = ค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์

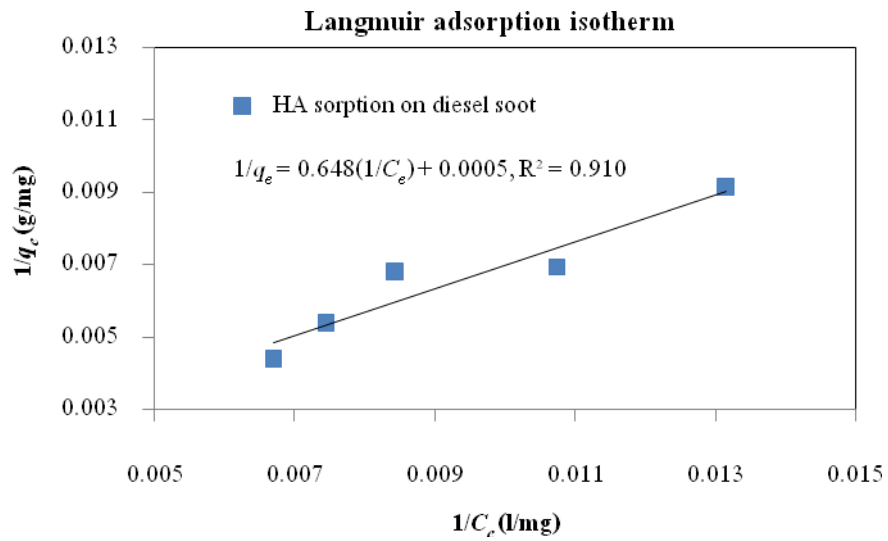


(ก)

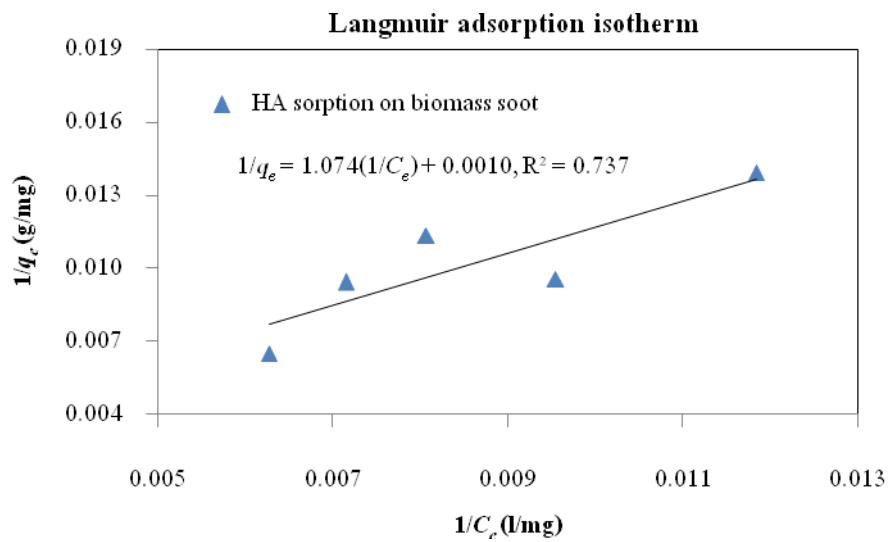


(ข)

ภาพประกอบที่ 4.11 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำใต้ดินสังเคราะห์บนเขม่ากับแบบจำลองแลงเมียร์ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล

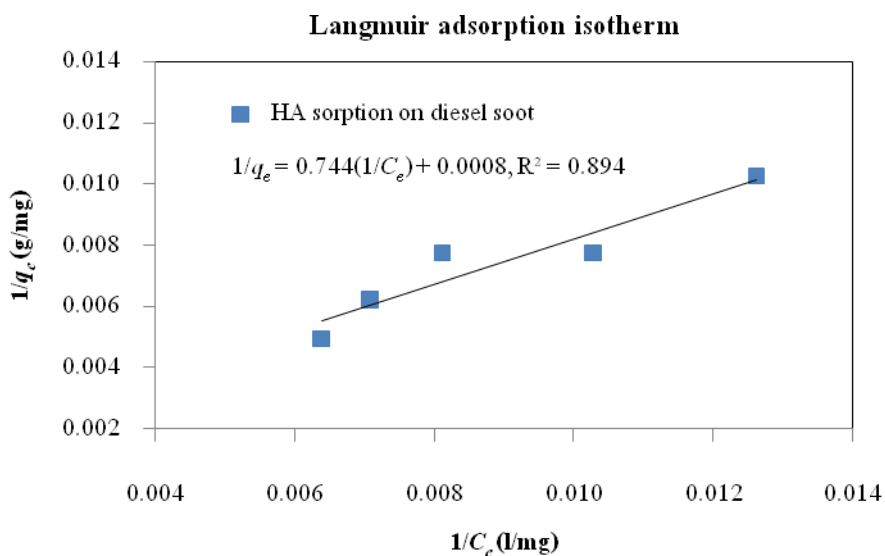


(ก)

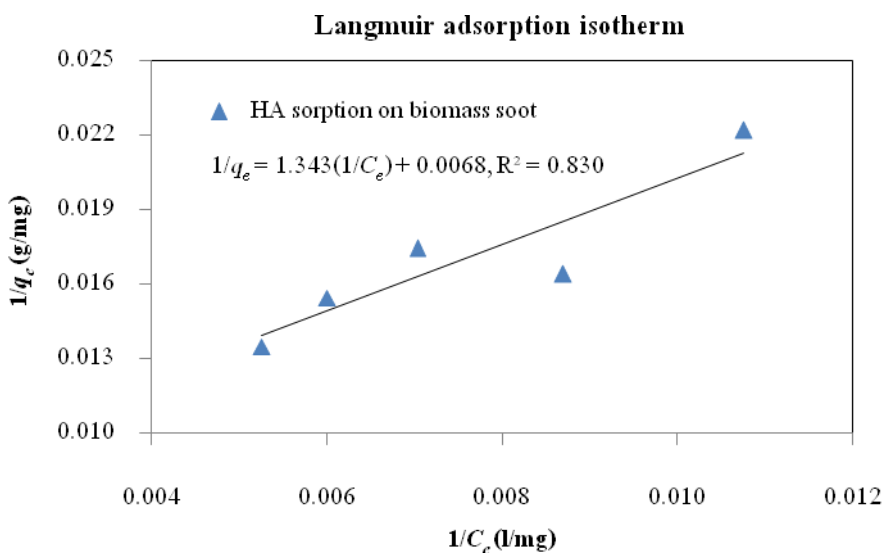


(ข)

ภาพประกอบที่ 4.12 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำได้ดินสังเคราะห์บนเขม่ากับแบบจำลองแลงเมียร์ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล



(ก)



(ข)

ภาพประกอบที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำใต้ดินสังเคราะห์บนเขม่ากับแบบจำลองแลงเมียร์ ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนดลิช มีสมมติฐานว่าการดูดซับเกิดบนผิวหน้า  
 วิวิธพันธุ์ (heterogeneous) เป็นการดูดซับแบบหลายชั้น สามารถอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับของ  
 สารประกอบที่มีการกระจายตัวระหว่างวัฏภาคของพื้นผิวและวัฏภาคของสารละลาย สมการฟรอน-  
 ดลิชแสดงดังสมการที่ 4.3 หรือ 4.4

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4.3$$

หรือ

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad 4.4$$

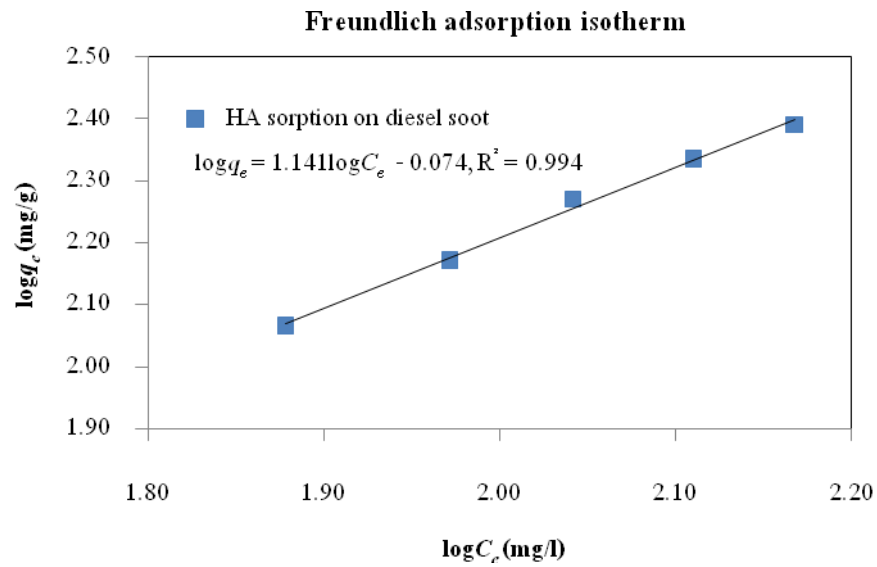
โดยที่  $q_e$  = ปริมาณของกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่าที่สถานะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_e$  = ความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในสารละลายที่สถานะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

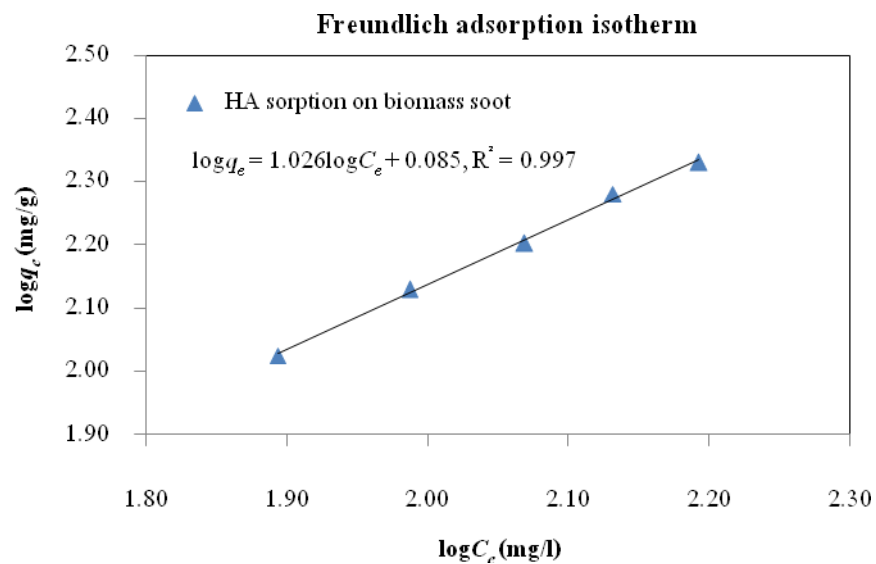
$K_F$  = ค่าคงที่การดูดซับแบบฟรอนดลิช

$1/n$  = ค่าคงที่ที่แสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิว



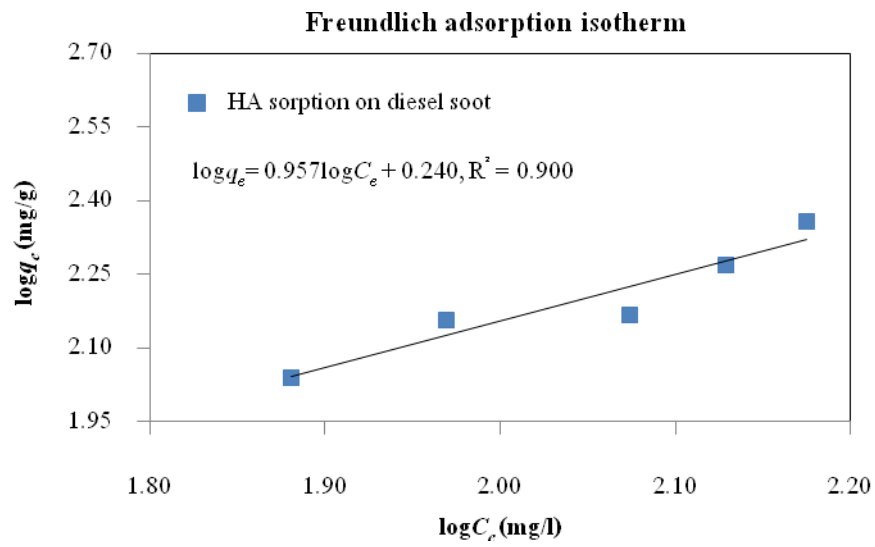


(ก)

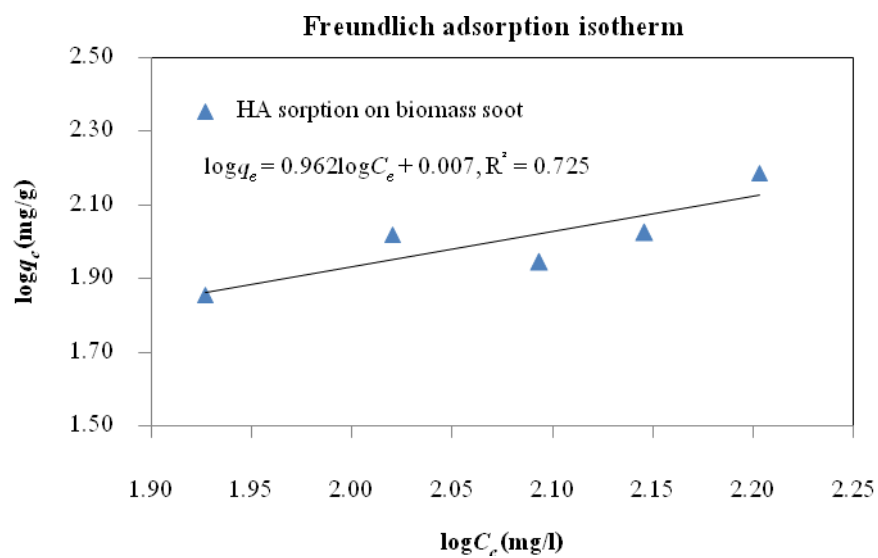


(ข)

ภาพประกอบที่ 4.14 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่ากับแบบจำลองฟรอนด์ลิคซ์  
ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล

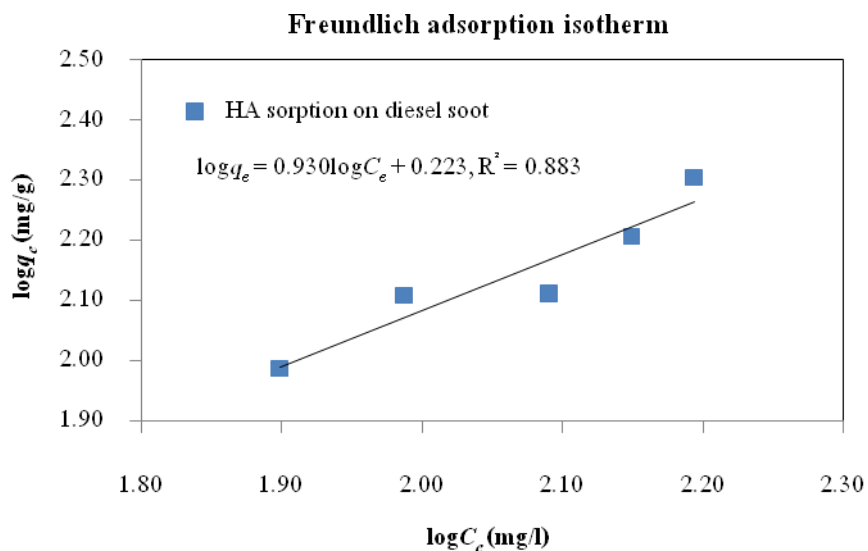


(ก)

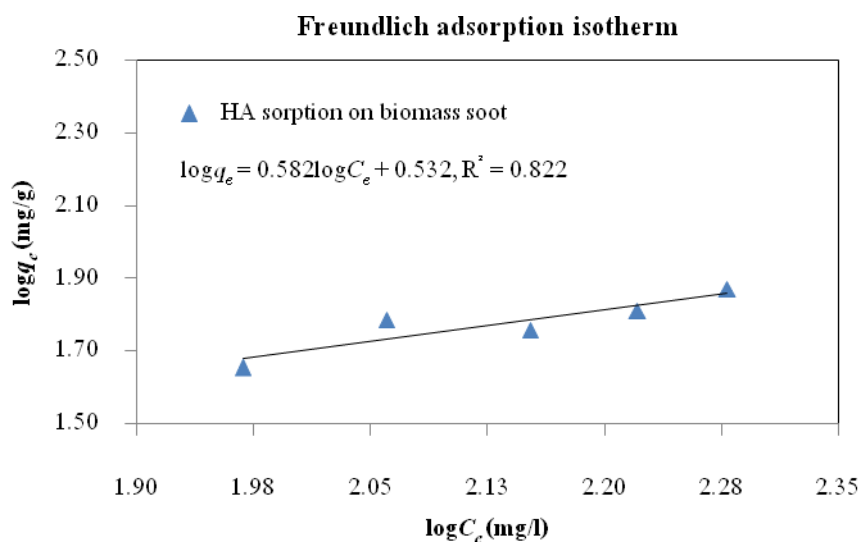


(ข)

ภาพประกอบที่ 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่ากับแบบจำลองฟรอนด์ลิคซ์  
ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล



(ก)



(ข)

ภาพประกอบที่ 4.16 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่ากับแบบจำลองฟรอนด์ลิช  
 ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล

ไอโซเทอมการดูดซับแบบคูบินิน-ราตซ์เควิช ได้ประยุกต์ใช้เพื่อหากลไกการดูดซับ ซึ่งยึดหลัก potential theory โดยสมมติให้เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวแบบวิวิธพันธุ์ (Buasri, 2008) โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวดูดซับที่ประกอบไปด้วยคาร์บอนตัวอย่างเช่น ถ่านกัมมันต์, ซีโอไลต์ ซึ่งในความเป็นจริงประโยชน์ของสมการอยู่ที่ตัวแปรอุณหภูมิ ที่สะท้อนไปยังค่า adsorption potential นั่นคือถ้านำข้อมูลการดูดซับที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาพล็อตระหว่างค่าล๊อคของปริมาณตัวถูกดูดซับกับค่า adsorption potential แล้ว จุดข้อมูลที่ได้จะเกิดเป็นเส้นตรงและมีความชัน จากสมการจะได้ค่าความจุการดูดซับ และค่าพลังงานในการดูดซับ (Nguyen และ Do, 2001) สมการคูบินิน-ราตซ์เควิชแสดงดังสมการที่ 4.5 หรือ 4.6

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad 4.5$$

หรือ

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad 4.6$$

ซึ่งค่า  $\varepsilon$  คำนวณจากสมการที่ 4.7

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad 4.7$$

โดยที่  $q_e$  = ปริมาณของกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่าที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$q_m$  = ปริมาณกรดฮิวมิกสูงสุดที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่า (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_e$  = ความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$\varepsilon$  = Polanyi Potential (กิโกลูตต่อโมล)

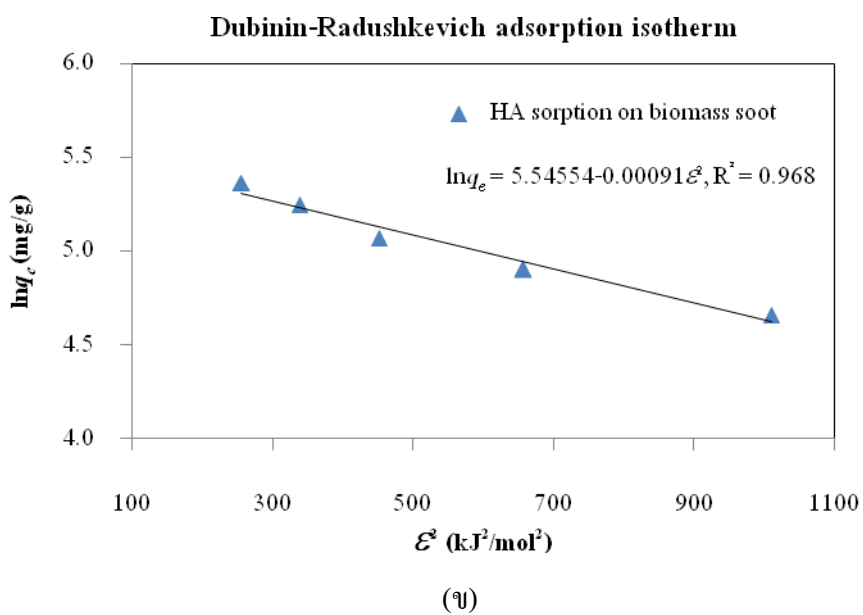
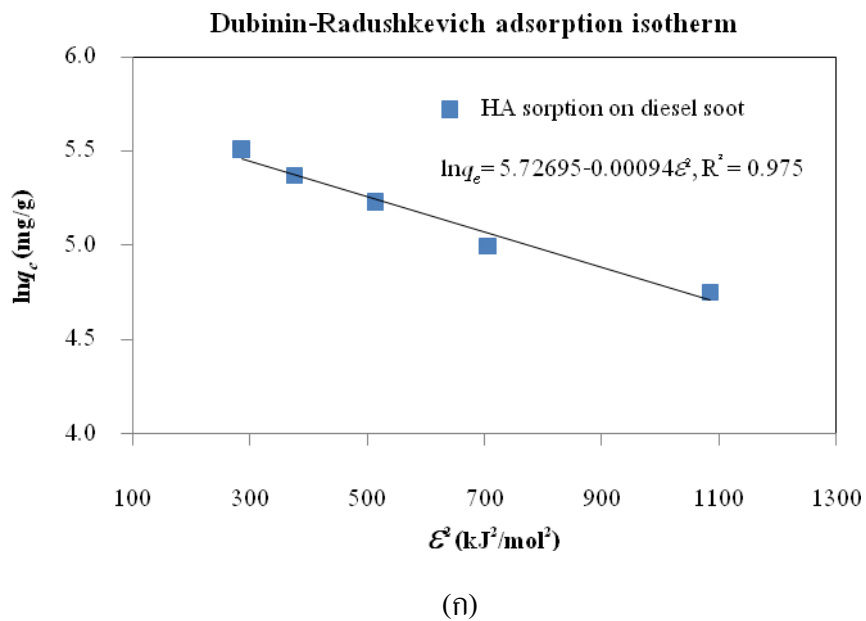
$k$  = ค่าคงที่การดูดซับแบบคูบินิน-ราตซ์เควิช (โมล<sup>2</sup>ต่อกิโกลูต<sup>2</sup>)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ (กิโกลูตต่อโมลเคลวิน)

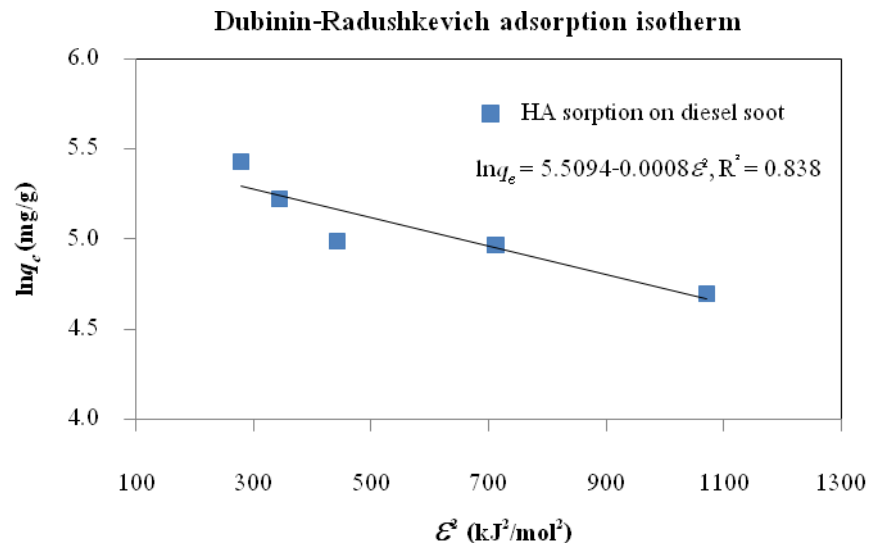
$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

ค่าพลังงานอิสระในการดูดซับ (free energy of adsorption;  $E$ ) ของไอโซเทอมการดูดซับแบบคูบินิน-ราตซ์เควิชจะสัมพันธ์กับค่า  $k$  ซึ่งเป็นค่าความชันที่ได้จากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln q_e$  กับ  $\varepsilon^2$  การหาค่า  $E$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.8

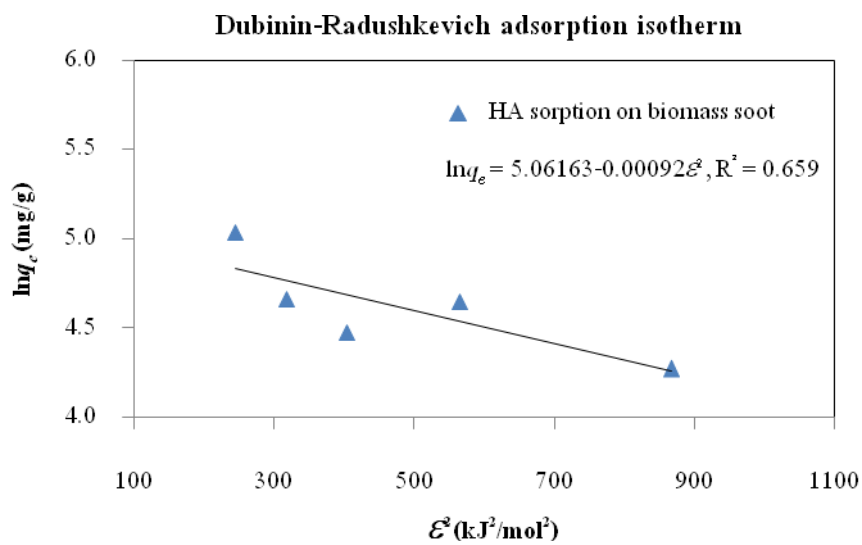
$$E = (2k)^{-0.5} \quad 4.8$$



ภาพประกอบที่ 4.17 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่ากับแบบจำลอง  
 ดุบินิน-ราดัสเควิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล

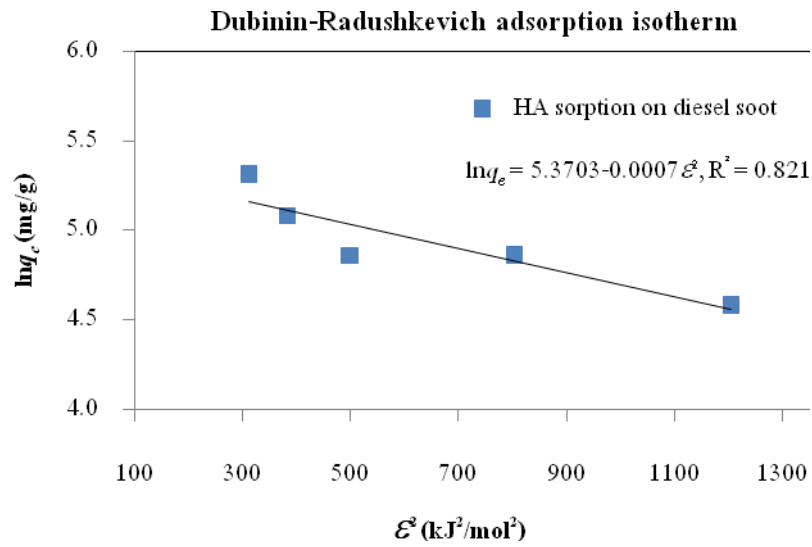


(ก)

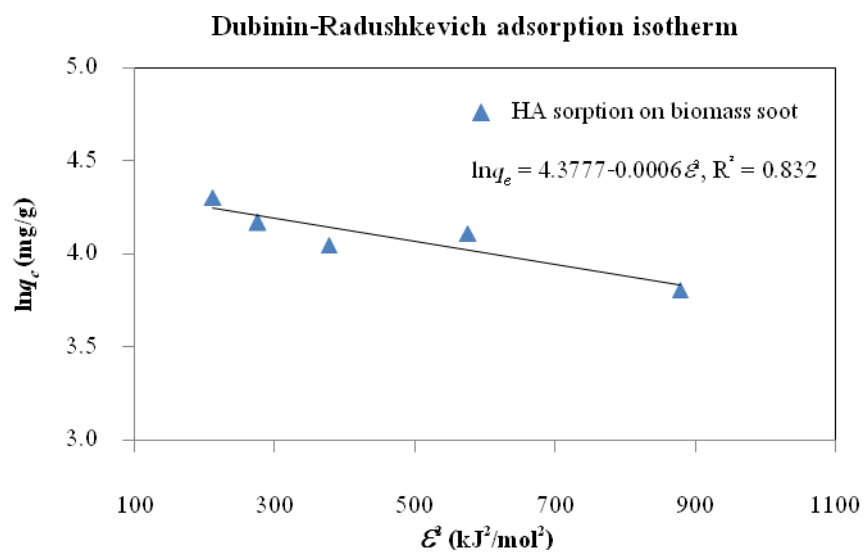


(ข)

ภาพประกอบที่ 4.18 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่ากับแบบจำลอง  
 ดุบินิน-ราดัสเชวิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล



(ก)



(ข)

ภาพประกอบที่ 4.19 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่ากับแบบจำลอง  
 ดุบินิน-ราดัสเควิช ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C (ก) เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล (ข) เขม่าชีวมวล

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของสมการแลงเมียร์ ฟรอนดลิช และดูบินิน-ราดซ์เควิช ของการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนขี้เถ้าเครื่องยนต์ดีเซลและขี้เถ้าชีวมวล

ชนิดขี้เถ้า	อุณหภูมิ (°C)	สมการฟรอนดลิช			สมการแลงเมียร์			สมการดูบินิน-ราดซ์เควิช			
		$K_F$	$1/n$	$R^2$	$b$	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$k$ (mol/kJ) <sup>2</sup>	$q_m$ (mg/g)	$E$ (kJ/mol)	$R^2$
เครื่องยนต์ดีเซล	28	0.843	1.141	0.994	-6.45E-04	-1111.11	0.995	0.00094	307.031	23.1	0.975
	40	1.738	0.957	0.900	1.30E-03	2000	0.910	0.00080	246.904	25.0	0.838
	60	1.671	0.930	0.883	5.95E-04	1250	0.894	0.00070	214.927	26.7	0.821
ชีวมวล	28	1.216	1.026	0.997	-1.50E-04	-5000	0.998	0.00091	256.092	23.4	0.968
	40	1.016	0.962	0.725	1.07E-03	1000	0.737	0.00092	157.843	23.3	0.659
	60	3.404	0.582	0.822	8.06E-03	166.67	0.830	0.00060	79.655	28.9	0.832



ภาพประกอบที่ 4.11-4.19 แสดงกราฟเชิงเส้นของไอโซเทอมการดูดซับแบบแลง-เมียร์ ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช และไอโซเทอมการดูดซับแบบคูบินิน-ราดซ์เควิชสำหรับการดูดซับกรดฮิวมิกของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C, 40°C และ 60°C ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับและพารามิเตอร์ต่าง ๆ จากไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช และไอโซเทอมการดูดซับของ คูบินิน-ราดซ์เควิช ที่แสดงในตารางที่ 4.4 เห็นได้ค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (coefficient of determination,  $R^2$ ) ซึ่งเป็นค่าบ่งบอกให้ทราบว่า ข้อมูลจากการทดลองเข้ากับแบบจำลองได้มากน้อยเพียงใด ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์มีค่าเข้าใกล้ 1 ที่การดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล ณ อุณหภูมิ 28°C แสดงว่าข้อมูลจากการทดลองเข้ากับสมการแบบจำลองนั้น ๆ ได้ดี และสมการเหล่านี้สามารถนำไปใช้อธิบายการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าได้ แต่สำหรับสมการแลงเมียร์หากพิจารณาค่า  $q_m$  และค่า  $b$  ที่คำนวณได้พบว่าค่าพารามิเตอร์ทั้งสองมีค่าติดลบ ซึ่งหมายความว่า การดูดซับที่เกิดขึ้นไม่ได้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว หรือสมการแลงเมียร์ไม่เหมาะสมที่นำมาอธิบายกลไกการดูดซับในครั้งนี้

เมื่อพิจารณาค่า  $1/n$  ซึ่งเป็นค่าบ่งบอกถึงความแตกต่างกันของตำแหน่งดูดซับ (adsorption site) บนตัวดูดซับ ค่า  $1/n$  ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 หรือมีความชันมากจะแสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวการดูดซับแตกต่างกันมาก ทำให้ตำแหน่งดูดซับแต่ละแห่งมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลได้ดี นั่นแสดงถึงความจุของการดูดซับที่ดี จากตารางที่ 4.4 เห็นได้ค่า  $1/n$  บนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีค่าเข้าใกล้ 1 หรือมีความชันมากกว่าเขม่าชีวมวล โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิ 60°C อีกทั้งจากลักษณะของสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิช ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4.14-4.16 จะเห็นว่า การดูดซับจะเกิดขึ้นต่อไปเรื่อย ๆ ตามความเข้มข้นของกรดฮิวมิกในสารละลายที่สูงขึ้น

เมื่อพิจารณาค่า  $q_m$  ที่คำนวณได้จากสมการคูบินิน-ราดซ์เควิช ซึ่งเป็นค่าบ่งบอกถึงปริมาณกรดฮิวมิกที่ดูดซับได้สูงสุดบนเขม่าพบว่า เขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีความสามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้ดีกว่าเขม่าชีวมวลในทุก ๆ อุณหภูมิ ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าลักษณะทางกายภาพของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลที่มีพื้นที่ผิวขรุขระ พื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าเขม่าชีวมวล และความเป็นรูพรุนของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลที่มีปริมาตรของ mesopore สูงกว่าเขม่าชีวมวล ดังนั้นกรดฮิวมิกจึงสามารถกระจายตัวเข้าไปดูดซับบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลได้ดีกว่าเขม่าชีวมวล แต่หากพิจารณาขนาดอนุภาคของกรดฮิวมิกที่มีค่าอยู่ในช่วง 0.001-1 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนแบบ mesopore (2-50 nm) ดังนั้นจากข้อมูลดังกล่าว ทำให้ทราบว่า การดูดซับเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของเขม่าแทนที่จะ

เกิดบนพื้นผิวของรูพรุน เพราะฉะนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะจึงเป็นตัวแปรสำคัญที่กำหนดความจุของการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่า

ค่าพลังงานอิสระในการดูดซับ ซึ่งเป็นพลังงานที่ต้องการในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจาก bulk solution ไปยังที่ว่างการดูดซับ (adsorption space) (นิ่มนวล มานพ, 2552) โดยคำนวณจากสมการดูบิโน-ราตซ์เควิช ในกรณีของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีค่า 23.1-26.7 กิโลจูลต่อโมล และเขม่าชีวมวลมีค่า 23.4-28.9 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และบ่งบอกว่าเป็นการดูดซับแบบกายภาพเนื่องจากมีค่าอยู่ในช่วง 5-40 กิโลจูลต่อโมล

สมการดูบิโน-ราตซ์เควิชเป็นสมการที่สามารถอธิบายกลไกการดูดซับได้ว่าเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น และการดูดซับเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปโดยพิจารณาจากค่า  $q_m$  อีกทั้งค่าพลังงานอิสระในการดูดซับที่คำนวณได้จากสมการทำให้ทราบถึงประเภทของการดูดซับ ซึ่งสมการฟรุนดลิชไม่สามารถอธิบายได้ ดังนั้นสมการดูบิโน-ราตซ์เควิชจึงเป็นสมการที่เหมาะสมที่สุดที่นำมาใช้อธิบายผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าได้

ตารางที่ 4.5 ปริมาณการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล

ชนิดเขม่า	อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อปริมาณเขม่า
เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล	28	116.063-246.255
	40	109.680-228.498
	60	97.178-201.919
เขม่าชีวมวล	28	105.884-213.972
	40	71.698-153.638
	60	45.067-74.200

จากตารางที่ 4.5 พบว่า กรดฮิวมิกที่ความเข้มข้นของสารละลายเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ถูกดูดซับได้ดีด้วยเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลปริมาณ 0.05 กรัม โดยสังเกตได้จากค่าความจุในการดูดซับ (adsorption capacity) ที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น แต่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น ทั้งในกรณีของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวล ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะส่งผลทำให้กรดฮิวมิกสามารถละลายได้เพิ่มมากขึ้น (Brigante et al., 2007) ซึ่งหมายความว่ากรดฮิวมิกที่ชอบที่จะอยู่เฟสของเหลว มากกว่าการเกิดเป็น

ชั้นดูดซับบนชั้นกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับไปแล้วก่อนหน้านี้ จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับของ  
เขม่าทั้งสองชนิดลดลง โดยเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับระหว่างเขม่าเครื่องยนต์ดีเซล  
และเขม่าชีวมวลพบว่า เปอร์เซ็นต์ของความสามารถในการดูดซับที่ต่างกัน ระหว่างเขม่าเครื่องยนต์  
ดีเซลและเขม่าชีวมวลจะเพิ่มสูงขึ้นจาก 16.6% ไปเป็น 62.3% จากอุณหภูมิ 28°C ถึง 60°C

## บทที่ 5

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

การศึกษาระยะยาวตัวของกรดฮิวมิกในน้ำและในเขม่า เพื่อหาสภาวะสมดุลและไอโซเทอมการดูดซับ ระหว่างเขม่ากับน้ำของกรดฮิวมิกที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยศึกษาลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของเขม่าทั้งสองชนิด จากนั้นเป็นการศึกษาระยะยาวตัวของกรดฮิวมิกโดยการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลในน้ำ พบว่า

1. เขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นธาตุคาร์บอน และมีลักษณะทางกายภาพของอนุภาคเป็นทรงกลม จับตัวเป็นกลุ่มก้อน เขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลมีช่วงขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 0-300 ไมโครเมตรซึ่งถือว่ามีความเล็ก แต่พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตร mesopore ของเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลสูงกว่าเขม่าชีวมวล โดยเฉพาะพื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญที่บ่งบอกว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลดูดซับกรดฮิวมิกได้ดีกว่าเขม่าชีวมวล ดังนั้นเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลจึงใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลเร็วกว่าคือ 4 ชั่วโมง ในขณะที่เขม่าชีวมวลใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุล 12 ชั่วโมง

2. การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิช และไอโซเทอมการดูดซับแบบคูบินิน-ราตซ์เควิช พบว่าไอโซเทอมการดูดซับแบบคูบินิน-ราตซ์เควิชสามารถอธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ดีที่สุด โดยเฉพาะที่อุณหภูมิห้อง และค่า  $q_m$  ซึ่งบ่งบอกถึงความจุในการดูดซับกรดฮิวมิกพบว่า เขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีค่า  $q_m$  สูงกว่าเขม่าชีวมวลในทุก ๆ อุณหภูมิ ดังนั้นเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีความจุในการดูดซับกรดฮิวมิกมากกว่าเขม่าชีวมวล ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองลักษณะทางกายภาพ พื้นที่ผิวจำเพาะ และความเป็นรูพรุน ที่เขม่าเครื่องยนต์ดีเซลมีคุณสมบัติที่ดีกว่าที่จะดูดซับกรดฮิวมิกได้มากกว่าเขม่าชีวมวล

3. การดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางกายภาพ โดยดูจากความสามารถในการดูดซับที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และค่าพลังอิสระในการดูดซับที่ต่ำกว่า 40 กิโลจูลต่อ โมล ซึ่งจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่า การเผาไหม้ไม้ยางพาราของโรงงานอุตสาหกรรมไม้ยางพารา โดยเฉพาะในทางภาคใต้ รวมทั้งกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ ที่ก่อให้เกิดเขม่า จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้กรดฮิวมิกไม่สามารถเอื้อประโยชน์ให้กับพืชได้อย่างเต็มที่

### ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากในสิ่งแวดล้อมยังมีองค์ประกอบ ที่มีผลต่อการกระจายตัวของกรดฮิวมิค ในน้ำและเขม่า ตัวอย่างเช่น พวกโลหะหนักที่เกิดจากการใช้ข่าฆ่าแมลง หรือยาปราบศัตรูพืชในกลุ่มของเกษตร ซึ่งกรดฮิวมิคสามารถดูดซับข่าฆ่าแมลงและยาปราบศัตรูพืชได้ จึงน่าจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับกรดฮิวมิคบนเขม่า และอาจเกิดเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมต่อไป รวมทั้งศึกษากระบวนการคายซับที่สามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องจากเป็นการดูดซับทางกายภาพ และพลังงานอิสระในการดูดซับที่มีค่าต่ำ ซึ่งน่าจะเกิดกระบวนการผันกลับได้

## บรรณานุกรม

- เดชา นัฏศิริราเวช. 2552. กระบวนการดูดซับ. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ.
- นฤมล เครื่ององอาจนุกูล และ เนรมิต มรกต. 2535. กรดฮิวมิคจากน้ำทิ้งในโรงงานอุตสาหกรรม. รายงานการวิจัยจากเงินรายได้สถาบันของคณะกรรมการส่งเสริมการทำวิจัยของสถาบัน, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- นันทนวล มานพ. 2552. การกระจายตัวของสารประกอบโพลีไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนระหว่างในน้ำใต้ดินและในเขม่า: เปรียบเทียบระหว่างเขม่าจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงชีวมวล. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Bio Ag Technologies Internation. 1999. Humic acid structure and properties. California.
- Brigante, M., Zanini, G. and Avena, M., 2007. On the dissolution kinetics of humic acid particles effects of pH, temperature and  $Ca^{2+}$  concentration. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 294: 64–70.
- Buasri, A., Yongbut, P., Chaiyut, N. and Phattarasirichot, K., 2008. Adsorption equilibrium of zinc ions from aqueous solution by using modified clinoptilolite. *Chiang Mai Journal of Science*. 35(1): 56-62.
- Doulia, D., Leodopoulos, Ch., Gimouhopoulos, K. and Rigas, F., 2009. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 340: 131-141.
- Jada, A., Akbour, R.A. and Douch, J., 2006. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid. *Chemosphere*. 64: 1287-1295.
- Long, C., Li, A.M., Hu, D.B, Liu, F.Q. and Zhang, Q.X., 2008. Description of adsorption equilibrium of PAHs on hypercrosslinked polymeric adsorbent using Palanyi potential theory. *Science in China Series B: Chemistry*. 51(6): 586-592.
- Ngh, W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M. and Yong, S.S., 2008. Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 65: 18-24.

- Nguyen, C. and Do, D.D., 2001. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*. 39: 1327–1336.
- Özcan S.A. and Özcan, A., 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 276: 39–46.
- Prapalimrungsi, E., 2007. Removal of humic acids from synthetic wastewater by rice husk ash and modified rice husk ash. Department of Environmental science, Faculty of Science. Chulalongkron University.
- Prapalimrungsi, E. and Imyim, A., 2007. Removal of humic acids from water by rice husk ash. In *The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand*, 18-20 October 2007, Walailak University, Nakhon Si Thammarat, Thailand.
- Ramnani, S.P. and Sabharwal, S., 2006. Adsorption behavior of Cr (VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr (VI). *Reactive & Functional Polymers*. 66: 902–909.
- Spark, D.L., 1995. *Environmental soil chemistry*. 1<sup>st</sup> ed. Academic Press. California.
- Sybille, K., Christoph, S. and Peter, G., 2002. Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environmental Science & Technology*. 36: 4689-4697.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. , Wiley-Interscience, New York.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2 nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Wang, S., Terdkiatburana, T. and Tade, M.O., 2008. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Separation and Purification Technology*. 58: 353-358.
- Weber, J., 2009. The formation of humic substance. <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/-powstaw2.htm> (สืบค้นเมื่อ 14 มีนาคม 2553).

## ภาคผนวก ก

## เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง



ภาพประกอบที่ ก.1 ชุดอุปกรณ์การสกัดซอกซ์เลต (Soxhlet apparatus)



ภาพประกอบที่ ก.2 เครื่อง BET surface area analyzer (SA 3100)





ภาพประกอบที่ ก.3 เครื่อง particle size analyzer



ภาพประกอบที่ ก.4 เครื่องเขย่า



ภาพประกอบที่ ก.5 เครื่อง UV-visible spectrophotometer (SHIMADZU UV-1601)

## ภาคผนวก ข

### คุณสมบัติทางกายภาพ

#### การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายของขนาดของรูพรุนด้วยเครื่อง Counter SA 3100

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายของขนาดของรูพรุน สามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธี การใช้การ adsorbed ด้วยแก๊ส เป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลาย สำหรับเครื่องของ Counter SA 3100 นี้ใช้หลักการวิเคราะห์แบบใช้แก๊สในโตรเจนเป็น adsorptive ควบคุมอุณหภูมิจนถึงจุดที่แก๊สในโตรเจนเปลี่ยนเป็นสถานะของเหลวเรียกว่า adsorbate ส่วนสารที่แก๊สในโตรเจนเข้าไป adsorbed บนผิวเรียกว่า adsorbent เครื่องจะทำการบันทึกการวัดความดันของ adsorbate gas ใน Reference tube ( $P_0$ ) และวัดความดันของ adsorbate gas ใน sample tube ( $P_s$ )

ก่อนเริ่มการ adsorption เครื่องจะวัดหาพื้นที่ว่างนอกจากพื้นที่ที่ตัวอย่างแทนที่อยู่ของหลอดใส่ตัวอย่างก่อน โดยใช้แก๊สฮีเลียมเรียกว่า การวัด free space แล้วนำมาคำนวณหาปริมาตรของแก๊สได้โดยใช้ ideal gas law หลังจากการวัด helium free space เครื่องจะเริ่มการวัด adsorption isotherm ปริมาตรแก๊สในโตรเจนที่ adsorbed เข้าไปในตัวอย่างจะคำนวณเช่นเดียวกับการคำนวณ helium free space ปริมาตรของแก๊สที่ adsorbed ในตัวอย่างจะคำนวณจากการแทนที่ปริมาตรแก๊สที่ adsorbed ดังสมการ

$$V_{ads_n} = V_{d_n} - (P_{s_n} \times \text{slope} + \text{intercept})$$

เมื่อ

$V_{ads_n}$  = ปริมาตรแก๊สที่ adsorbed

$V_{d_n}$  = ปริมาณแก๊สที่ใส่เข้าไป

$P_{s_n}$  = ความดันของตัวอย่าง

slope = slope ที่ได้จากการวัด free space

intercept = intercept ที่ได้จากการวัด free space

จากปริมาตรแก๊สที่ adsorbed หน่วยเป็น cc/g ที่ STP จะนำมาสร้างตารางไอโซเทอม แล้วกราฟระหว่างปริมาตรที่ adsorbed ( $V_{ads}$ ) กับ relative pressure ( $P/P_0$ ) ตารางไอโซเทอมนี้เป็นข้อมูลสำหรับนำไปคำนวณค่าต่าง ๆ ได้แก่ specific surface area ( $m^2/g$ ) การกระจายของรูพรุนขนาดช่วง micropore (< 2 nm) mesopore (2-50 nm) macropore (> 50 nm) สามารถคำนวณปริมาตรของ micropore mesopore macropore และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (total pore volume)

การวิเคราะห์ surface area

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวสามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธีเช่น ใช้วิธีการคำนวณตาม Brunauer, Emmett และ Teller ซึ่งเรียกสั้นว่า BET surface area และอีกวิธีใช้วิธีการคำนวณตาม Langmuir เรียกว่า Langmuir surface area หลักการคือให้อินเนอร์ทแก๊สเช่น ไนโตรเจนเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวบนผิวของตัวอย่างที่ทดสอบโดยการจัดเรียงของโมเลกุลของไนโตรเจนเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) ซึ่งการอัดไนโตรเจนเข้าไปบนพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่ทดสอบนั้นคือขั้นตอนการสร้างตารางไอโซเทอม จนกระทั่งสัดส่วนระหว่างความดันของไนโตรเจนในหลอดตัวอย่างกับในหลอดอ้างอิง  $(P_s/P_0) = 0.2$  สมการ BET เป็นดังนี้

$$\frac{P_s}{V_A(P_0 - P_s)} = \frac{1}{V_M C} + \left[ \frac{C-1}{V_M C} \right] \times \frac{P_s}{P_0}$$

โดยที่	$V_M$	= ปริมาตรของ monolayer
	$V_A$	= ปริมาตรที่ adsorbed
	$P_s$	= ความดันในหลอดใส่ตัวอย่าง
	$P_0$	= ความดันในหลอดอ้างอิง
	$C$	= ค่าคงที่

โดยที่  $P_s/P_0$  อยู่ในช่วง 0.05-0.2 การคำนวณ BET โดยใช้กราฟไอโซเทอมจะได้กราฟเส้นตรง ค่าความชันของกราฟเท่ากับ  $(C-1)/V_M C$  และอินเตอร์เซ็ป  $(1/V_M C)$  ดังนั้นจะได้สมการคำนวณ BET ง่าย ๆ ดังนี้

$$S_{BET} = \frac{V_M \times N_A \times A_M}{M_V}$$

$S_{BET}$	= BET surface area
$N_A$	= arogadro's number
$A_M$	= เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของโมเลกุลของแก๊สที่เป็น adsorbate สำหรับไนโตรเจน = $0.162 \text{ nm}^2$
$M_V$	= ปริมาตรกรัมโมเลกุลของไนโตรเจน (22414 ml)

### การวัดการกระจายของขนาดของรูพรุน (Pore Size Distribution)

การคำนวณการกระจายของขนาดของรูพรุน คำนวณจากไอโซเทอมของไนโตรเจน โดยสมมติให้เป็นรูพรุนแบบทรงกระบอกซึ่งเป็นรูปแบบเปิดส่วนท้ายปิด สามารถใช้ได้ทั้งการวิเคราะห์แบบ adsorption หรือ desorption isotherm โดยอาศัย BJH method (Barrett Joyner and Halenda) ครอบคลุมถึงพื้นที่ผิวนิ่งของรูพรุนนั้นและใช้ Kelvin equation ไปหา  $P/P_0$  ของไนโตรเจนที่สมดุลกับขนาดของรูพรุนที่เกิดการเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวบนตัวอย่าง

### การใช้เครื่อง Surface area

#### 1. การเตรียมพร้อมเครื่องมือ

- 1.1 ก่อนการใช้งานตรวจสอบปริมาณแก๊สไนโตรเจนและฮีเลียม ความดันแก๊สในถังไม่ควรน้อยกว่า 100 psi ไม่เช่นนั้นให้เปลี่ยนถังใหม่
- 1.2 ตรวจสอบระดับน้ำมันเครื่องของปั๊มทุกครั้งก่อนใช้งาน
- 1.3 เปิดวาล์วถังแก๊ส ปรับความดันของแก๊สที่จะเข้าเครื่องมือที่ประมาณ 20 psi
- 1.4 ก่อนเปิดสวิทช์ ON/OFF ให้ใส่แผ่นดิสก์ในช่องใส่แผ่นดิสก์ก่อน

#### 2. การสร้างโปรไฟล์

การสร้างโปรไฟล์เป็นการสร้างรูปแบบคำสั่งของการวิเคราะห์ว่าต้องการให้เครื่องวิเคราะห์และคำนวณพารามิเตอร์อะไรบ้าง

#### 3. การ out gas

เป็นการไล่ความชื้นออกจากตัวอย่าง ซึ่งอุณหภูมิที่จะใช้โดยทั่ว ๆ ไป 120°C แต่อาจจะใช้ตามความเหมาะสมของตัวอย่าง ซึ่งขึ้นอยู่กับจุดหลอมเหลวของตัวอย่างนั้น ๆ และอุณหภูมิที่ใช้ out gas ไม่ทำให้โครงสร้างของสารนั้นเปลี่ยนแปลงไป แต่ในที่นี้ใช้ตามที่กำหนดไว้ตอนเริ่มต้น

3.1 ทำความสะอาดหลอดใส่ตัวอย่าง (sample tube) และแท่งแก้ว (insert tube) ด้วยกระดาษทิชชูอย่างดี อย่าให้มีรอยนิ้วหรือสิ่งสกปรกติดอยู่

3.2 ชั่งน้ำหนักหลอดใส่ตัวอย่างพร้อมทั้งแท่งแก้ว จดน้ำหนักหลอดแก้วเปล่าไว้ (A)

3.3 ชั่งน้ำหนักสารที่ต้องการวิเคราะห์ประมาณ 0.1-0.2 กรัม

3.4 ตีงแท่งแก้วออกจากหลอดตัวอย่าง แล้วค่อย ๆ นำสารตัวอย่างชั่งน้ำหนักโดยประมาณเทใส่ในหลอดตัวอย่างโดยใช้กรวยพลาสติก ค่อย ๆ เคาะให้ตัวอย่างลงไปจนเปาะแก้ว นำแท่งแก้วใส่ลงไปตามเดิม

3.5 นำหลอดตัวอย่างต่อเข้ากับชุดอุปกรณ์สำหรับ outgas ให้ใช้ความระมัดระวังในการเสียบหลอดตัวอย่างไม่ให้รั่วซึม และไม่ขันเกลียวจนแน่นเกินไป

3.6 ตั้งโปรแกรมการ outgas จากจอเมนู โดยใช้นิ้วและสัมผัสที่หน้าจอเลือก outgas จะปรากฏจอ outgas

3.7 เครื่องวิเคราะห์นี้สามารถ outgas ได้ครั้งละ 3 ตัวอย่าง ตั้งชื่อตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ (sample ID) สัมผัสที่รูปกระเปาะบนจอภาพ กรอก sample information

3.8 เครื่องจะทำการ outgas ตัวอย่าง เมื่ออุณหภูมิของ manifold ถึง 45°C โดยเครื่องจะส่งสัญญาณให้กดปุ่ม outgas

3.9 เมื่อกระบวนการ outgas เสร็จเครื่องจะบอกสถานะการทำงานว่า outgassed ให้กด OK เมื่อต้องการนำหลอดใส่ตัวอย่างออกจากเตา

3.10 รอให้หลอดใส่ตัวอย่างเย็นลงเท่าอุณหภูมิห้อง ค้างหลอดใส่ตัวอย่างออกจากเตา outgas ใช้ฝาจุกสีดำปิดปากหลอดใส่ตัวอย่าง เพื่อป้องกันความชื้นเข้าไปในหลอดตัวอย่าง

3.11 ชั่งหลอดตัวอย่าง (คิงฝาออกก่อนชั่ง) ใช้น้ำหนักไว้ (B) ปิดฝาจุกไว้ดังเดิม ใช้น้ำหนักสารที่ใช้

น้ำหนักสารที่วิเคราะห์ (sample wt) = น้ำหนักหลอดหลัง outgas (B) - น้ำหนักหลอดก่อนชั่งสาร (A)

#### 4. การวิเคราะห์ตัวอย่าง

4.1 นำตัวอย่างที่ outgas ที่ outgas เสร็จแล้วไปต่อกับเครื่องวิเคราะห์ย่อย (ให้ใส่สแตนเลสสปริงหุ้มหลอดใส่ตัวอย่างทุกครั้ง) จากจอเมนู Analysis status พร้อมทั้งจะวิเคราะห์เลือกกด Next analysis จะมีเมนูของตัวอย่างที่ผ่านการ outgas แล้ว คลิกเลือกตัวอย่างจากเมนู (ตัวอย่างที่ผ่านการ outgas แล้ว ข้อมูลทุกอย่างจะเก็บไว้โดยอัตโนมัติ)

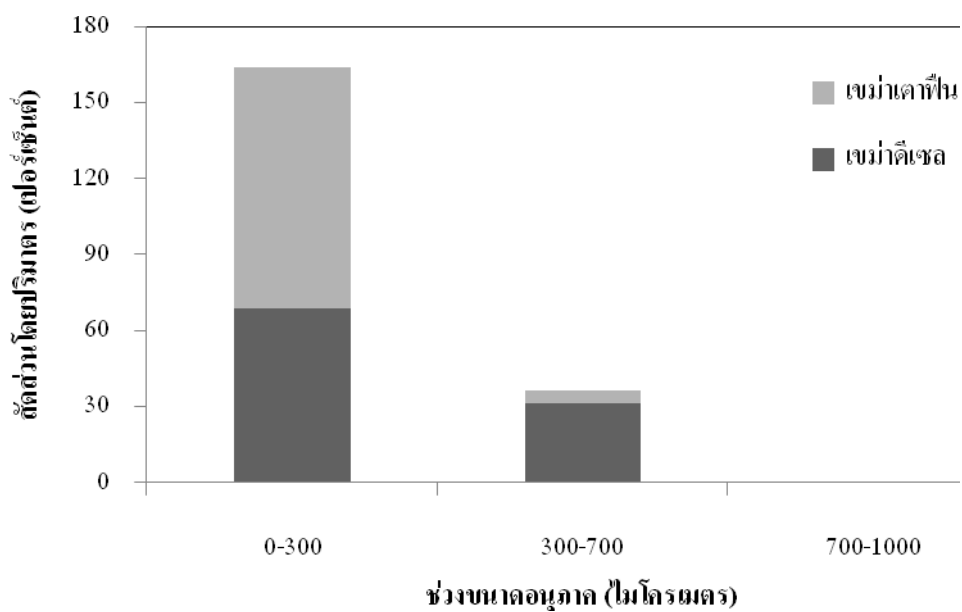
4.2 ข้อมูลที่กรอกไว้ตอน outgas จะปรากฏในแต่ละ sample ID ที่ outgas แล้ว ป้อนข้อมูล sample wt. เมื่อทราบน้ำหนักจากการคำนวณข้างต้นแล้วสามารถกรอกตัวเลขน้ำหนักได้เลือกโปรไฟล์เลือกการคำนวณ (หากต้องการแก้ไขสามารถทำได้ในขณะนี้) เมื่อเลือกรูปแบบการคำนวณเสร็จแล้วกด Start analysis เครื่องจะมีคำสั่งให้ใส่ตัวอย่างที่จะวิเคราะห์และเติมในโตรเจนเหลว ในกระดิก (Dewar) สำหรับใส่ในโตรเจนเหลว ประมาณเกือบเต็มกระดิก วางบนฐานสำหรับวาง ปิดฝาครอบให้เรียบร้อย

4.3 กด OK เพื่อเริ่มการวิเคราะห์เครื่องจะทำงานตามโปรแกรมที่ตั้งไว้จนการวิเคราะห์เสร็จเครื่องจะบอกให้อาตัวอย่างออก

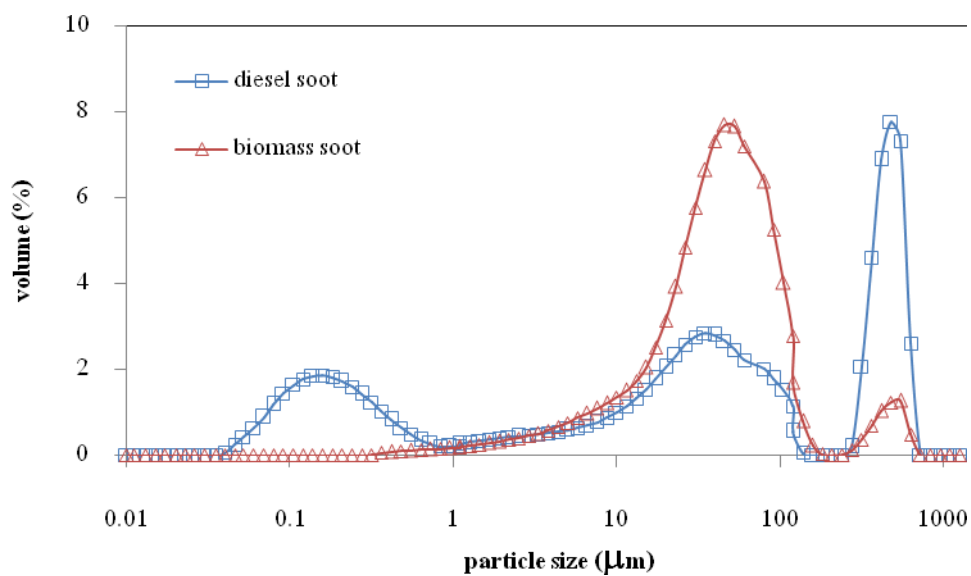
4.4 เมื่อการวิเคราะห์เสร็จเครื่องจะถามย้่าน้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ หากถูกต้องแล้วตอบ Yes หากยังไม่ถูกต้อง ต้องตอบ No แล้วกรอกน้ำหนักจริงลงไป เครื่องจะคำนวณผลมาให้

4.5 รอจนการทำงานของเครื่องจบ สามารถปิดสวิทช์ off ได้ทันที แล้วปิดวาล์วหัวถังแก๊สทุกใบ นำแผ่นดิสก์บันทึกข้อมูลไปอ่านผลการวิเคราะห์ด้วย software SA 3100

### การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเขม่า



ภาพประกอบที่ ข.1 แสดงการเปรียบเทียบสัดส่วนเชิงปริมาตรของเขม่า



ภาพประกอบที่ ข.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับสัดส่วนเชิงปริมาตรเปรียบเทียบระหว่างเขม่าสองชนิด

ภาคผนวก ค

ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับกรดฮิวบิคในเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลใน  
น้ำใต้ดินสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 28°C, 40°C และ 60°C

เมื่อกำหนดให้

$C_e$  = ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$q_e$  = ปริมาณของกรดฮิวบิคที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่า (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$K_d$  = สัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันระหว่างเขม่าและน้ำใต้ดิน

$\mathcal{E}$  = Polanyi Potential

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ (กิโลจูลต่อโมลเคลวิน)

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

ตารางที่ ค.1 ผลการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร บนเขม่า  
เครื่องยนต์ดีเซลปริมาณ 0.05 กรัม ที่อุณหภูมิ 28°C

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
0.5	100	80.040	79.838	0.9975	1.9033	1.9022	0.0125	0.0125	31.0719	965.4651	4.3800
	125	98.131	107.475	1.0952	1.9918	2.0313	0.0102	0.0093	25.3726	643.7702	4.6773
	150	119.814	120.745	1.0078	2.0785	2.0819	0.0083	0.0083	20.8000	432.6416	4.7937
	175	134.141	163.434	1.2184	2.1276	2.2133	0.0075	0.0061	18.5866	345.4615	5.0964
	200	169.697	121.212	0.7143	2.2297	2.0835	0.0059	0.0083	14.7037	216.1981	4.7975
1	100	79.313	87.506	1.1033	1.8993	1.9420	0.0126	0.0114	31.3551	983.1407	4.4717
	125	95.965	121.899	1.2703	1.9821	2.0860	0.0104	0.0082	25.9425	673.0146	4.8032
	150	118.434	133.369	1.1261	2.0735	2.1251	0.0084	0.0075	21.0413	442.7347	4.8931
	175	129.697	188.994	1.4572	2.1129	2.2764	0.0077	0.0053	19.2211	369.4499	5.2417
	200	156.869	181.937	1.1598	2.1955	2.2599	0.0064	0.0055	15.9023	252.8828	5.2037
2	100	77.697	98.536	1.2682	1.8904	1.9936	0.0129	0.0101	32.0031	1024.2006	4.5904
	125	95.505	129.440	1.3553	1.9800	2.1121	0.0105	0.0077	26.0667	679.4738	4.8632
	150	115.202	153.016	1.3282	2.0615	2.1847	0.0087	0.0065	21.6291	467.8176	5.0305
	175	129.394	197.952	1.5298	2.1119	2.2966	0.0077	0.0051	19.2659	371.1757	5.2880
	200	154.040	202.323	1.3134	2.1876	2.3060	0.0065	0.0049	16.1933	262.2237	5.3099



เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
3	100	76.283	108.600	1.4236	1.8824	2.0358	0.0131	0.0092	32.5926	1062.2753	4.6877
	125	93.687	142.116	1.5169	1.9717	2.1526	0.0107	0.0070	26.5699	705.9606	4.9566
	150	110.909	176.327	1.5898	2.0450	2.2463	0.0090	0.0057	22.4625	504.5656	5.1723
	175	128.990	207.259	1.6068	2.1106	2.3165	0.0078	0.0048	19.3260	373.4957	5.3340
	200	147.677	235.875	1.5972	2.1693	2.3727	0.0068	0.0042	16.8888	285.2306	5.4633
4	100	75.515	116.063	1.5370	1.8780	2.0647	0.0132	0.0086	32.9217	1083.8401	4.7541
	125	93.636	147.927	1.5798	1.9714	2.1700	0.0107	0.0068	26.5842	706.7183	4.9967
	150	110.000	186.400	1.6945	2.0414	2.2704	0.0091	0.0054	22.6473	512.9020	5.2279
	175	128.788	215.758	1.6753	2.1099	2.3340	0.0078	0.0046	19.3562	374.6638	5.3742
	200	147.273	246.255	1.6721	2.1681	2.3914	0.0068	0.0041	16.9349	286.7925	5.5064

ตารางที่ ค.2 ผลการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร บนเขม่า  
เครื่องยนต์ดีเซลปริมาณ 0.005 กรัม ที่อุณหภูมิ 40°C

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
0.5	100	84.431	62.275	0.7376	1.9265	1.7943	0.0118	0.0161	29.4655	868.2140	4.1316
	125	108.578	65.686	0.6050	2.0357	1.8175	0.0092	0.0152	22.9425	526.3581	4.1849
	150	128.284	86.863	0.6771	2.1082	1.9388	0.0078	0.0115	19.4319	377.5995	4.4643
	175	150.882	96.471	0.6394	2.1786	1.9844	0.0066	0.0104	16.5311	273.2786	4.5692
	200	170.392	118.431	0.6951	2.2314	2.0735	0.0059	0.0084	14.6439	214.4427	4.7743
1	100	83.216	72.130	0.8668	1.9202	1.8581	0.0120	0.0139	29.8934	893.6134	4.2785
	125	99.853	106.579	1.0674	1.9994	2.0277	0.0100	0.0094	24.9373	621.8706	4.6689
	150	126.961	99.775	0.7859	2.1037	1.9990	0.0079	0.0100	19.6337	385.4822	4.6029
	175	149.412	111.318	0.7450	2.1744	2.0466	0.0067	0.0090	16.6933	278.6665	4.7124
	200	159.216	172.690	1.0846	2.2020	2.2373	0.0063	0.0058	15.6686	245.5052	5.1515
2	100	76.745	100.694	1.3121	1.8851	2.0030	0.0130	0.0099	32.3975	1049.5988	4.6121
	125	95.392	127.971	1.3415	1.9795	2.1071	0.0105	0.0078	26.0974	681.0747	4.8518
	150	119.118	135.441	1.1370	2.0760	2.1318	0.0084	0.0074	20.9211	437.6910	4.9085
	175	139.902	154.382	1.1035	2.1458	2.1886	0.0071	0.0065	17.8240	317.6950	5.0394
	200	153.039	203.147	1.3274	2.1848	2.3078	0.0065	0.0049	16.2989	265.6547	5.3139

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
3	100	76.314	105.429	1.3815	1.8826	2.0230	0.0131	0.0095	32.5795	1061.4209	4.6580
	125	93.775	138.030	1.4719	1.9721	2.1400	0.0107	0.0072	26.5452	704.6486	4.9275
	150	118.578	142.287	1.1999	2.0740	2.1532	0.0084	0.0070	21.0158	441.6639	4.9578
	175	136.569	172.845	1.2656	2.1354	2.2377	0.0073	0.0058	18.2575	333.3349	5.1524
	200	150.196	220.243	1.4664	2.1767	2.3429	0.0067	0.0045	16.6064	275.7734	5.3947
4	100	76.000	109.680	1.4432	1.8808	2.0401	0.0132	0.0091	32.7131	1070.1448	4.6976
	125	93.186	144.028	1.5456	1.9694	2.1584	0.0107	0.0069	26.7119	713.5252	4.9700
	150	118.529	147.218	1.2420	2.0738	2.1680	0.0084	0.0068	21.0245	442.0278	4.9919
	175	134.510	186.173	1.3841	2.1288	2.2699	0.0074	0.0054	18.5359	343.5788	5.2267
	200	149.608	228.498	1.5273	2.1750	2.3589	0.0067	0.0044	16.6715	277.9390	5.4315

ตารางที่ ค.3 ผลการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร บนเขม่า  
เครื่องยนต์ดีเซลปริมาณ 0.005 กรัม ที่อุณหภูมิ 60°C

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
0.5	100	87.960	48.162	0.5475	1.9443	1.6827	0.0114	0.0208	31.2978	979.5528	3.8746
	125	113.081	47.677	0.4216	2.0534	1.6783	0.0088	0.0210	24.3754	594.1611	3.8644
	150	133.384	66.465	0.4983	2.1251	1.8226	0.0075	0.0150	20.6789	427.6183	4.1967
	175	157.879	68.485	0.4338	2.1983	1.8356	0.0063	0.0146	17.4807	305.5747	4.2266
	200	177.980	88.081	0.4949	2.2504	1.9449	0.0056	0.0114	15.5119	240.6205	4.4783
1	100	86.707	58.374	0.6732	1.9381	1.7662	0.0115	0.0171	31.7473	1007.8935	4.0669
	125	104.091	89.882	0.8635	2.0174	1.9537	0.0096	0.0111	26.4706	700.6921	4.4985
	150	132.020	79.840	0.6048	2.1206	1.9022	0.0076	0.0125	20.8917	436.4640	4.3800
	175	156.364	83.927	0.5367	2.1941	1.9239	0.0064	0.0119	17.6495	311.5063	4.4300
	200	166.465	144.129	0.8658	2.2213	2.1588	0.0060	0.0069	16.5818	274.9553	4.9707
2	100	80.040	87.842	1.0975	1.9033	1.9437	0.0125	0.0114	34.3753	1181.6587	4.4755
	125	99.495	111.970	1.1254	1.9978	2.0491	0.0101	0.0089	27.6872	766.5838	4.7182
	150	123.939	116.636	0.9411	2.0932	2.0668	0.0081	0.0086	22.2484	494.9911	4.7591
	175	146.566	128.394	0.8760	2.1660	2.1085	0.0068	0.0078	18.8254	354.3964	4.8551
	200	160.101	175.606	1.0968	2.2044	2.2445	0.0062	0.0057	17.2388	297.1767	5.1682

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
3	100	79.596	92.760	1.1654	1.9009	1.9674	0.0126	0.0108	34.5660	1194.8092	4.5300
	125	97.828	122.383	1.2510	1.9905	2.0877	0.0102	0.0082	28.1566	792.7917	4.8072
	150	123.384	123.738	1.0029	2.0913	2.0925	0.0081	0.0081	22.3482	499.4407	4.8182
	175	143.131	147.513	1.0306	2.1557	2.1688	0.0070	0.0068	19.2756	371.5470	4.9939
	200	157.172	193.317	1.2300	2.1964	2.2863	0.0064	0.0052	17.5591	308.3215	5.2643
4	100	79.273	97.178	1.2259	1.8991	1.9876	0.0126	0.0103	34.7061	1204.5116	4.5765
	125	97.222	128.611	1.3229	1.9878	2.1093	0.0103	0.0078	28.3312	802.6559	4.8568
	150	123.333	128.867	1.0449	2.0911	2.1101	0.0081	0.0078	22.3573	499.8482	4.8588
	175	141.010	161.341	1.1442	2.1493	2.2077	0.0071	0.0062	19.5645	382.7694	5.0835
	200	156.566	201.919	1.2897	2.1947	2.3052	0.0064	0.0050	17.6268	310.7055	5.3079

ตารางที่ ค.4 ผลการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกันน้ำที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร บนเขม่า  
 ชีวมวลปริมาณ 0.005 กรัม ที่อุณหภูมิ 28°C

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT \ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
4	100	83.960	64.162	0.7642	1.9241	1.8073	0.0119	0.0156	29.6301	877.9407	4.1614
	125	99.848	100.606	1.0076	1.9993	2.0026	0.0100	0.0099	24.9384	621.9258	4.6112
	150	120.960	116.162	0.9603	2.0826	2.0651	0.0083	0.0086	20.6038	424.5162	4.7550
	175	140.808	136.768	0.9713	2.1486	2.1360	0.0071	0.0073	17.7097	313.6337	4.9183
	200	164.949	140.202	0.8500	2.2174	2.1468	0.0061	0.0071	15.1256	228.7835	4.9431
6	100	80.283	83.686	1.0424	1.9046	1.9227	0.0125	0.0119	30.9787	959.6791	4.4271
	125	98.889	110.378	1.1162	1.9951	2.0429	0.0101	0.0091	25.1792	633.9933	4.7039
	150	120.909	123.618	1.0224	2.0825	2.0921	0.0083	0.0081	20.6124	424.8695	4.8172
	175	138.384	154.768	1.1184	2.1411	2.1897	0.0072	0.0065	18.0188	324.6784	5.0419
	200	157.475	179.549	1.1402	2.1972	2.2542	0.0064	0.0056	15.8413	250.9462	5.1905
8	100	80.040	89.443	1.1175	1.9033	1.9515	0.0125	0.0112	31.0719	965.4651	4.4936
	125	97.626	121.210	1.2416	1.9896	2.0835	0.0102	0.0083	25.5032	650.4142	4.7975
	150	120.101	134.008	1.1158	2.0795	2.1271	0.0083	0.0075	20.7505	430.5822	4.8979
	175	136.263	171.301	1.2571	2.1344	2.2338	0.0073	0.0058	18.2983	334.8282	5.1434
	200	156.970	190.958	1.2165	2.1958	2.2809	0.0064	0.0052	15.8921	252.5585	5.2521

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT \ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
10	100	79.677	95.635	1.2003	1.9013	1.9806	0.0126	0.0105	31.2129	974.2428	4.5605
	125	97.020	129.383	1.3336	1.9869	2.1119	0.0103	0.0077	25.6617	658.5238	4.8628
	150	116.970	153.176	1.3095	2.0681	2.1852	0.0085	0.0065	21.3036	453.8440	5.0316
	175	135.657	181.792	1.3401	2.1324	2.2596	0.0074	0.0055	18.3798	337.8156	5.2029
	200	155.657	205.392	1.3195	2.1922	2.3126	0.0064	0.0049	16.0257	256.8239	5.3249
12	100	78.222	105.884	1.3536	1.8933	2.0248	0.0128	0.0094	31.7896	1010.5784	4.6623
	125	97.121	134.824	1.3882	1.9873	2.1298	0.0103	0.0074	25.6352	657.1617	4.9040
	150	117.172	159.434	1.3607	2.0688	2.2026	0.0085	0.0063	21.2670	452.2870	5.0716
	175	135.455	190.691	1.4078	2.1318	2.2803	0.0074	0.0052	18.4071	338.8203	5.2507
	200	155.859	213.972	1.3729	2.1927	2.3304	0.0064	0.0047	16.0050	256.1607	5.3658

ตารางที่ ค.5 ผลการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกในน้ำที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร บนเขม่า  
ชีวมวลปริมาณ 0.005 กรัม ที่อุณหภูมิ 40°C

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
4	100	90.438	40.838	0.4516	1.9564	1.6111	0.0111	0.0245	27.5192	757.3037	3.7096
	125	109.238	24.381	0.2232	2.0384	1.3871	0.0092	0.0410	22.8046	520.0489	3.1938
	150	131.000	30.857	0.2356	2.1173	1.4894	0.0076	0.0324	19.0306	362.1644	3.4294
	175	149.238	57.333	0.3842	2.1739	1.7584	0.0067	0.0174	16.7127	279.3133	4.0489
	200	164.190	73.524	0.4478	2.2153	1.8664	0.0061	0.0136	15.1953	230.8972	4.2976
6	100	90.362	51.929	0.5747	1.9560	1.7154	0.0111	0.0193	27.5422	758.5743	3.9499
	125	108.619	73.542	0.6771	2.0359	1.8665	0.0092	0.0136	22.9340	525.9664	4.2979
	150	129.048	45.586	0.3532	2.1107	1.6588	0.0077	0.0219	19.3174	373.1629	3.8196
	175	146.571	74.478	0.5081	2.1660	1.8720	0.0068	0.0134	17.0157	289.5341	4.3105
	200	163.429	106.935	0.6543	2.2133	2.0291	0.0061	0.0094	15.2659	233.0486	4.6722
8	100	88.152	58.117	0.6593	1.9452	1.7643	0.0113	0.0172	28.2287	796.8589	4.0625
	125	108.190	86.133	0.7961	2.0342	1.9352	0.0092	0.0116	23.0244	530.1224	4.4559
	150	127.095	72.320	0.5690	2.1041	1.8593	0.0079	0.0138	19.6130	384.6702	4.2811
	175	146.571	84.373	0.5756	2.1660	1.9262	0.0068	0.0119	17.0157	289.5341	4.4353
	200	161.333	132.270	0.8199	2.2077	2.1215	0.0062	0.0076	15.4636	239.1222	4.8848



เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT \ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
10	100	85.981	65.732	0.7645	1.9344	1.8178	0.0116	0.0152	28.9375	837.3785	4.1856
	125	105.000	98.172	0.9350	2.0212	1.9920	0.0095	0.0102	23.7207	562.6711	4.5867
	150	126.381	79.752	0.6310	2.1017	1.9017	0.0079	0.0125	19.7234	389.0135	4.3789
	175	141.143	94.621	0.6704	2.1497	1.9760	0.0071	0.0106	17.6678	312.1528	4.5499
	200	160.762	144.051	0.8961	2.2062	2.1585	0.0062	0.0069	15.5184	240.8198	4.9702
12	100	84.495	71.698	0.8485	1.9268	1.8555	0.0118	0.0139	29.4433	866.9097	4.2725
	125	104.762	104.484	0.9973	2.0202	2.0190	0.0095	0.0096	23.7743	565.2195	4.6490
	150	124.000	87.924	0.7091	2.0934	1.9441	0.0081	0.0114	20.1006	404.0350	4.4765
	175	139.905	105.920	0.7571	2.1458	2.0250	0.0071	0.0094	17.8236	317.6823	4.6627
	200	159.619	153.638	0.9625	2.2031	2.1865	0.0063	0.0065	15.6291	244.2698	5.0346

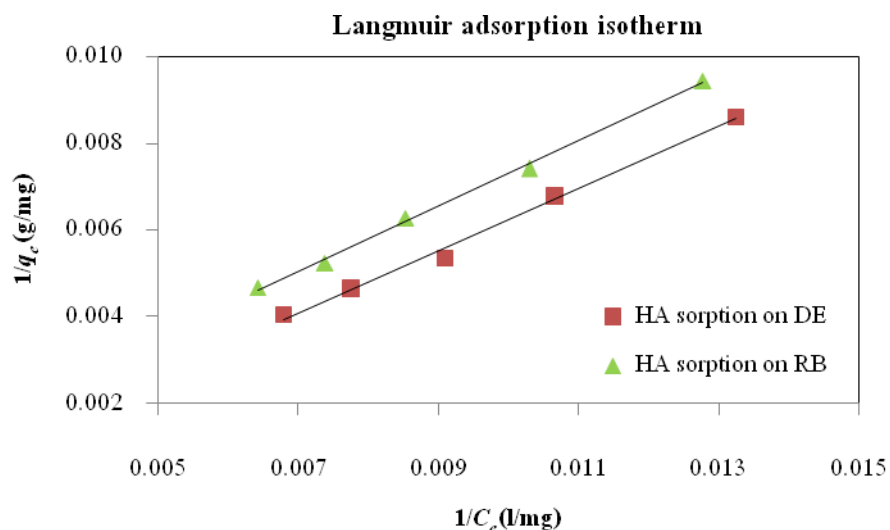
ตารางที่ ค.6 ผลการดูดซับสารละลายกรดฮิวมิกันน้ำที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 100-200 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น 200 มิลลิลิตร บนเขม่า  
 ชีวมวลปริมาณ 0.005 กรัม ที่อุณหภูมิ 60°C

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
4	100	95.390	18.438	0.1933	1.9795	1.2657	0.0105	0.0542	28.8724	833.6148	2.9144
	125	116.048	35.810	0.3086	2.0646	1.5540	0.0086	0.0279	23.7549	564.2961	3.5782
	150	142.381	30.476	0.2140	2.1535	1.4840	0.0070	0.0328	19.3768	375.4597	3.4169
	175	166.095	35.619	0.2144	2.2204	1.5517	0.0060	0.0281	16.6185	276.1760	3.5729
	200	187.048	51.810	0.2770	2.2720	1.7144	0.0053	0.0193	14.7619	217.9152	3.9476
6	100	93.943	29.865	0.3179	1.9729	1.4752	0.0106	0.0335	29.3150	859.3664	3.3967
	125	115.238	45.962	0.3988	2.0616	1.6624	0.0087	0.0218	23.9211	572.2177	3.8278
	150	141.714	41.646	0.2939	2.1514	1.6196	0.0071	0.0240	19.4676	378.9882	3.7292
	175	167.048	41.832	0.2504	2.2228	1.6215	0.0060	0.0239	16.5241	273.0452	3.7337
	200	188.571	57.029	0.3024	2.2755	1.7561	0.0053	0.0175	14.6430	214.4168	4.0436
8	100	93.714	34.514	0.3683	1.9718	1.5380	0.0107	0.0290	29.3861	863.5414	3.5414
	125	114.905	51.871	0.4514	2.0603	1.7149	0.0087	0.0193	23.9902	575.5280	3.9488
	150	141.571	47.871	0.3381	2.1510	1.6801	0.0071	0.0209	19.4872	379.7507	3.8685
	175	166.000	52.600	0.3169	2.2201	1.7210	0.0060	0.0190	16.6280	276.4920	3.9627
	200	189.143	62.343	0.3296	2.2768	1.7948	0.0053	0.0160	14.5989	213.1265	4.1326

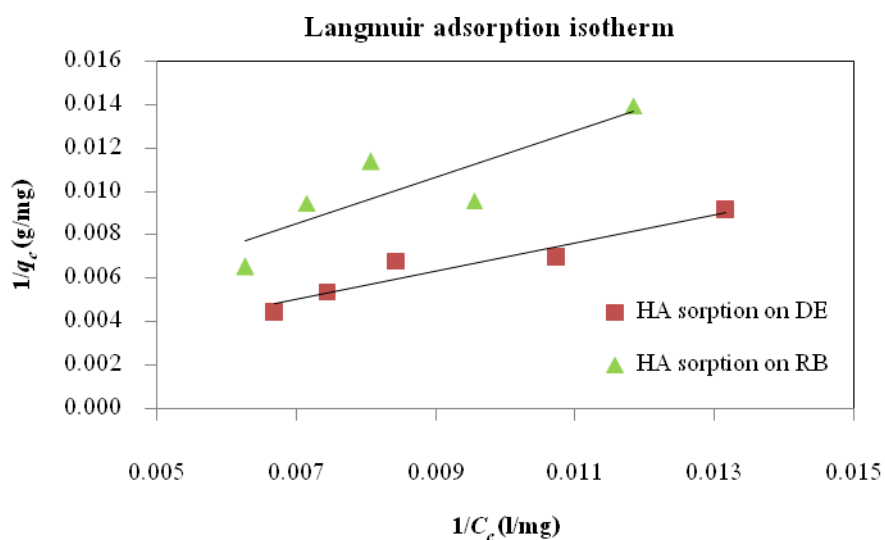
เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น เริ่มต้น (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$K_d$ (mg/g)/(mg/l)	$\log C_e$ (mg/l)	$\log q_e$ (mg/g)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)	$RT\ln(1+1/C_e)$ ( $\mathcal{E}$ ) (kJ/mol)	$\mathcal{E}^2$ (kJ/mol) <sup>2</sup>	$\ln q_e$ (mg/g)
10	100	93.105	40.616	0.4362	1.9690	1.6087	0.0107	0.0246	29.5774	874.8244	3.7042
	125	114.810	56.835	0.4950	2.0600	1.7546	0.0087	0.0176	24.0100	576.4791	4.0402
	150	141.762	52.799	0.3724	2.1516	1.7226	0.0071	0.0189	19.4611	378.7345	3.9665
	175	165.619	60.710	0.3666	2.2191	1.7833	0.0060	0.0165	16.6662	277.7616	4.1061
	200	189.333	69.173	0.3654	2.2772	1.8399	0.0053	0.0145	14.5842	212.6991	4.2366
12	100	92.914	45.067	0.4850	1.9681	1.6539	0.0108	0.0222	29.6377	878.3957	3.8082
	125	114.905	61.064	0.5314	2.0603	1.7858	0.0087	0.0164	23.9902	575.5280	4.1119
	150	142.048	57.378	0.4039	2.1524	1.7587	0.0070	0.0174	19.4221	377.2178	4.0497
	175	166.286	64.789	0.3896	2.2209	1.8115	0.0060	0.0154	16.5996	275.5456	4.1711
	200	190.000	74.200	0.3905	2.2788	1.8704	0.0053	0.0135	14.5332	211.2129	4.3068

## ภาคผนวก ง

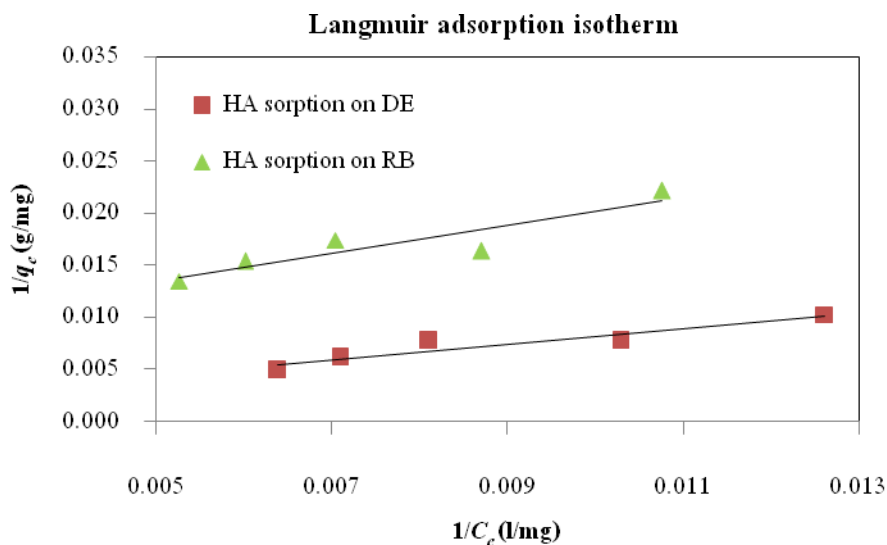
## ไอโซเทอมการดูดซับ



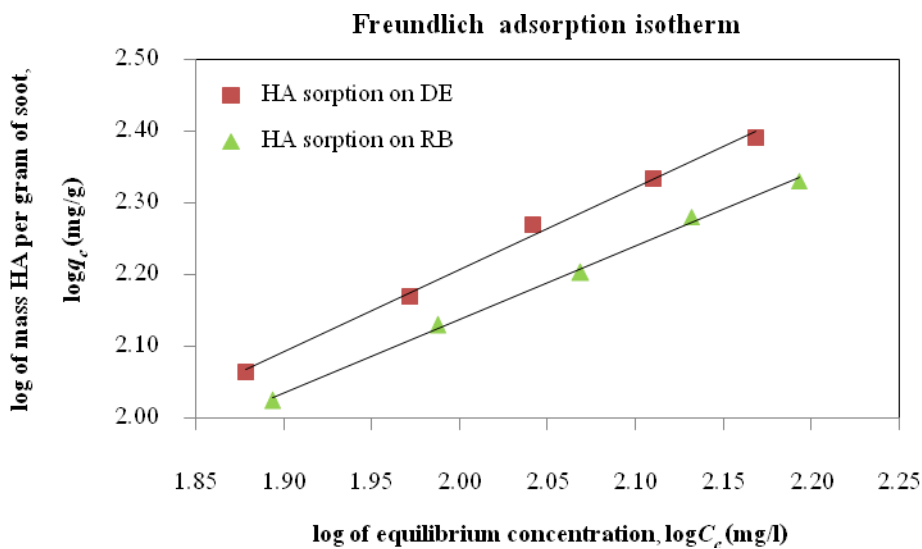
ภาพประกอบที่ ง.1 Langmuir adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C



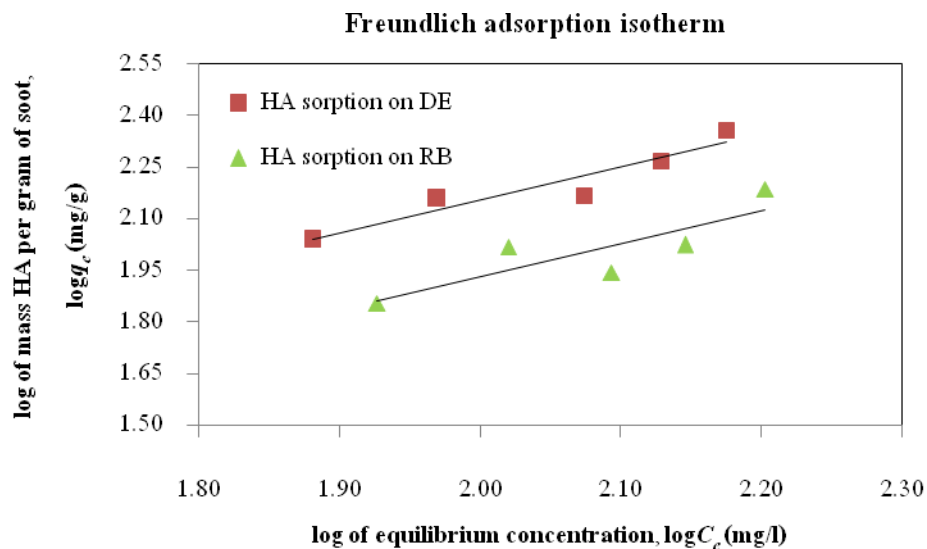
ภาพประกอบที่ ง.2 Langmuir adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C



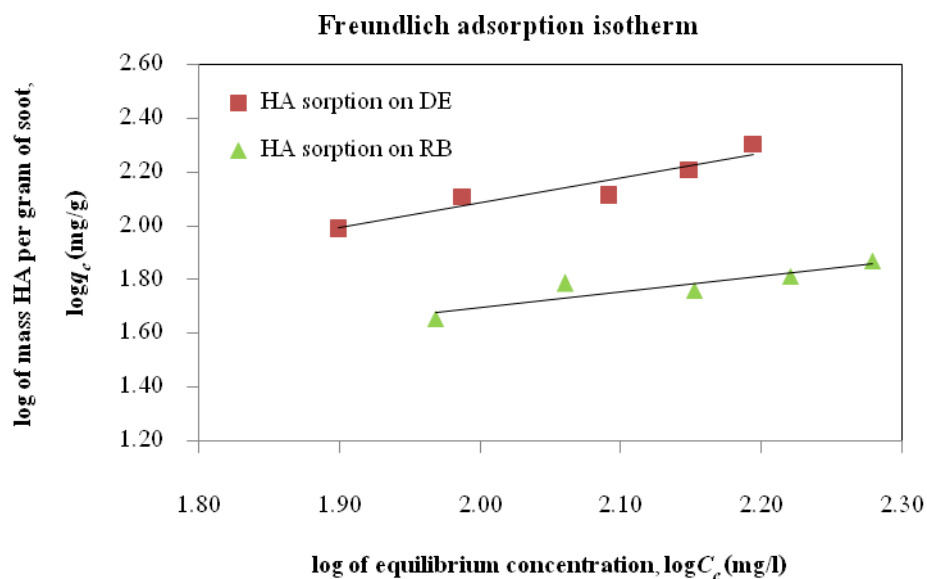
ภาพประกอบที่ 3.3 Langmuir adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C



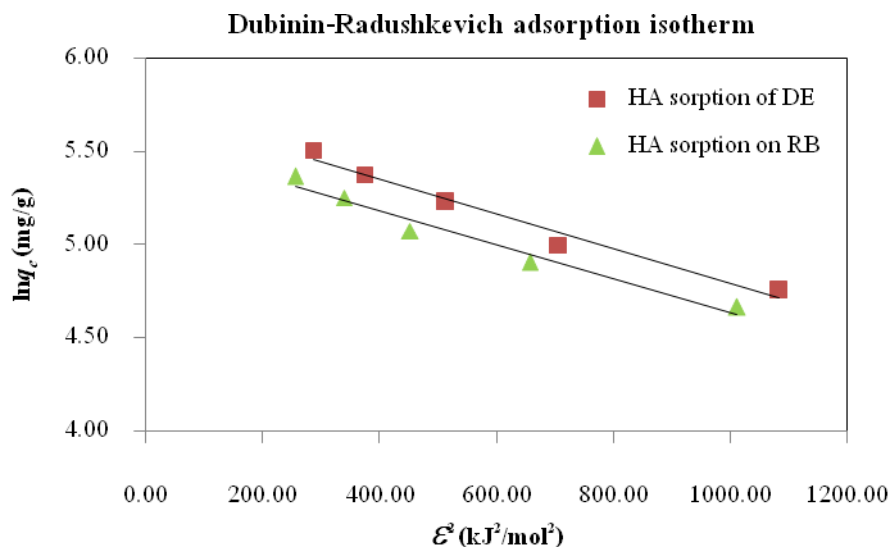
ภาพประกอบที่ 3.4 Freundlich adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C



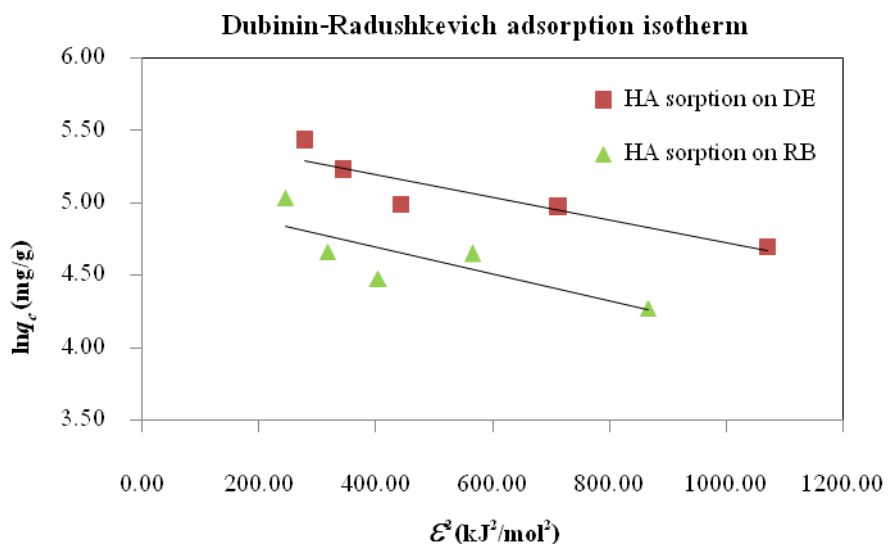
ภาพประกอบที่ 3.5 Freundlich adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C



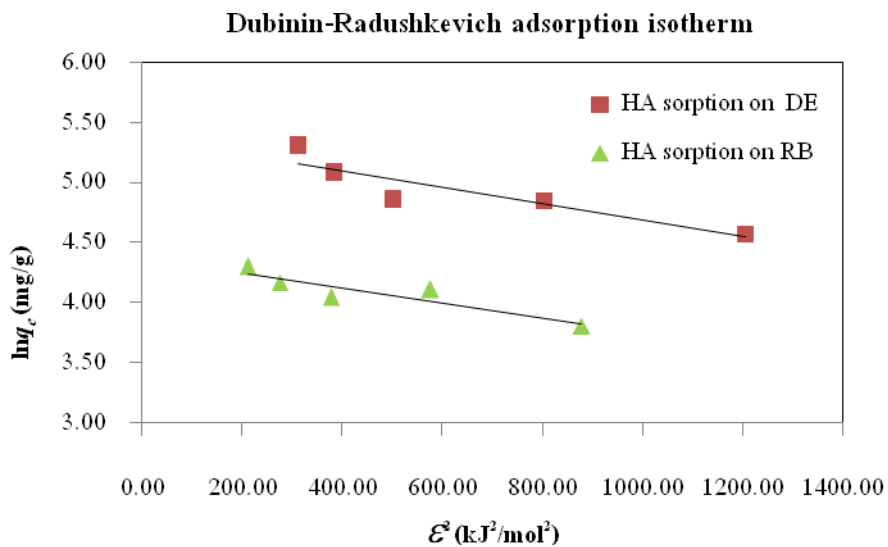
ภาพประกอบที่ 3.6 Freundlich adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C



ภาพประกอบที่ ๗.7 Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 28°C



ภาพประกอบที่ ๗.8 Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C



ภาพประกอบที่ ๓.9 Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm ของกรดฮิวมิกในน้ำบนเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลและเขม่าชีวมวลที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60 °C



## ภาคผนวก จ

## สัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันระหว่างเขม่าและน้ำ

สัมประสิทธิ์การพาร์ทิชันระหว่างเขม่าและน้ำ (soot-water partitioning coefficient,  $K_d$ ) เป็นพารามิเตอร์ที่สามารถช่วยทำนายแนวโน้มและอธิบายการกระจายตัวของกรดฮิวมิกในน้ำและในเขม่าได้ ซึ่งแสดงดังสมการที่ 1

$$q_e = K_d C_e \quad 1$$

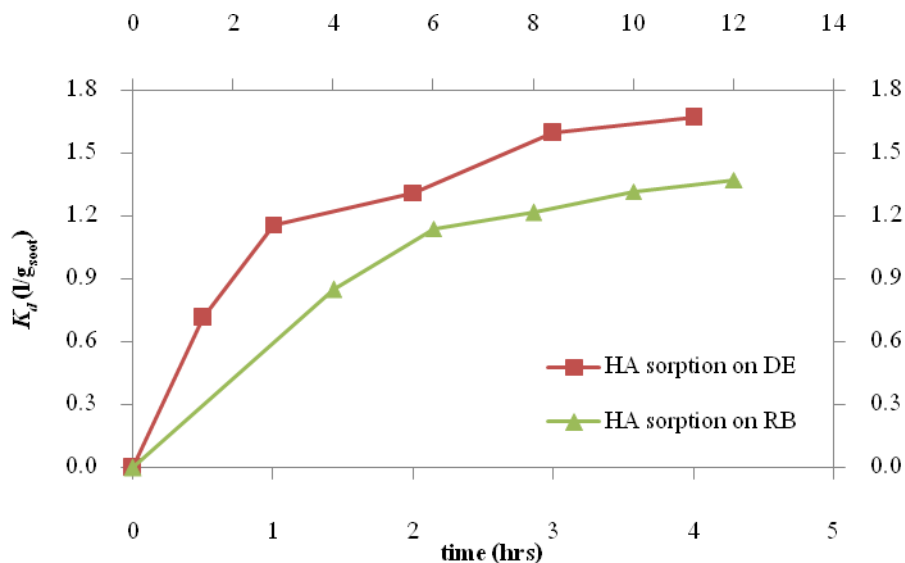
เมื่อ  $C_e$  = ความเข้มข้นสมดุลของสารละลายกรดฮิวมิก (mg/l)

$q_e$  = ปริมาณกรดฮิวมิกที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของเขม่าที่สภาวะสมดุล (mg/g)

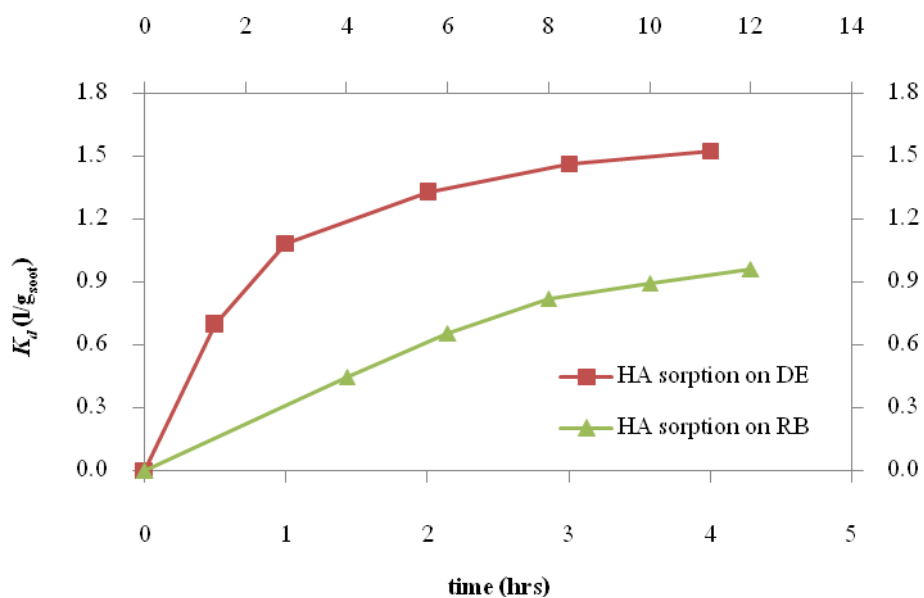
ภาพประกอบที่ จ-1, 2 และ 3 พบว่าเมื่อเวลาทำพาร์ทิชันเพิ่มขึ้น ค่า  $K_d$  มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน เนื่องจากการกระจายตัวของกรดฮิวมิกที่อยู่ในน้ำจะเกิดการดูดซับอยู่บนอนุภาคของเขม่า ทำให้ปริมาณกรดฮิวมิกบนเขม่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในเส้นแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น และพบว่าเขม่าเครื่องยนต์ดีเซลสามารถดูดซับกรดฮิวมิกได้ดีกว่าเขม่าชีวมวล แต่ค่า  $K_d$  มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากกรดฮิวมิกละลายได้มากขึ้นจึงชอบอยู่ในเฟสของของเหลวทำให้ความสามารถในการดูดซับกรดฮิวมิกของเขม่าลดลง ส่งผลให้ค่า  $K_d$  ลดลงตามไปด้วย ดังแสดงในภาพประกอบที่ จ-4, 5 และ 6 และตารางที่ จ-1

ตารางที่ จ.1 soot-water partitioning coefficient,  $K_d$  ที่อธิบายการดูดซับกรดฮิวมิกบนเขม่า

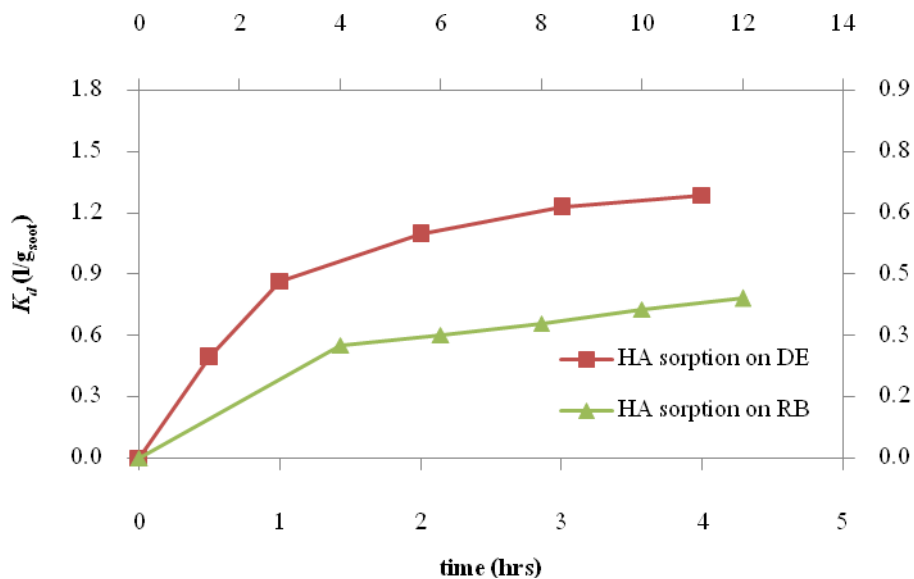
ชนิดเขม่า	อุณหภูมิ (°C)	$K_d$ (l/g <sub>soot</sub> )
เขม่าเครื่องยนต์ดีเซล	28	1.652
	40	1.426
	60	1.200
เขม่าชีวมวล	28	1.379
	40	0.856
	60	0.418



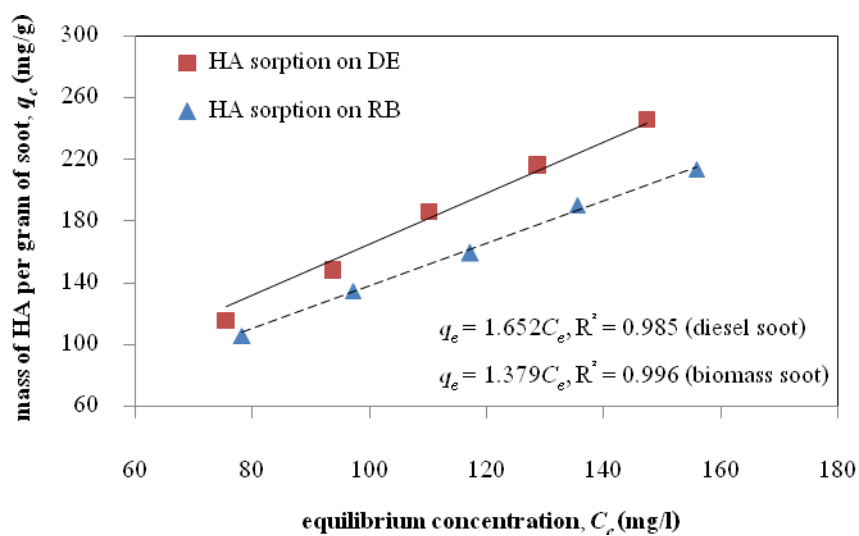
ภาพประกอบที่ จ.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $K_d$  ของกรดฮิวมิกบนเขม่าและ เวลาที่ใช้ในการทำพาร์ทิชัน ณ อุณหภูมิ  $28^{\circ}\text{C}$



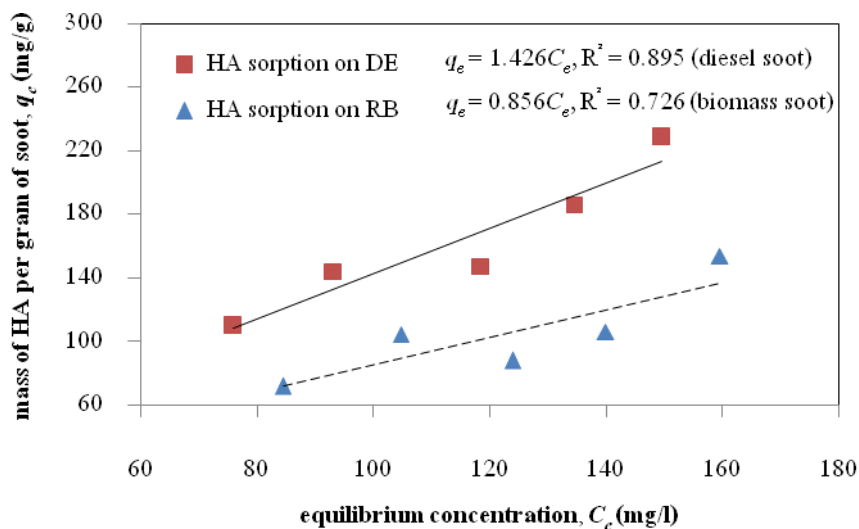
ภาพประกอบที่ จ.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $K_d$  ของกรดฮิวมิกบนเขม่าและ เวลาที่ใช้ในการทำพาร์ทิชัน ณ อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$



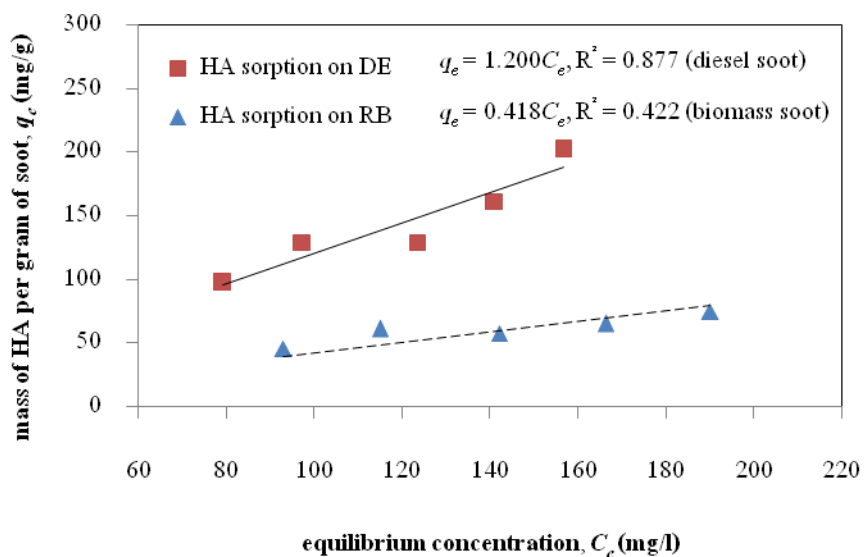
ภาพประกอบที่ จ.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $K_d$  ของกรดฮิวมิกบนเขม่าและ เวลาที่ใช้ในการทำพาร์ทิชัน ณ อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$



ภาพประกอบที่ จ.4 แสดง sorption isotherm data ของกรดฮิวมิกบนเขม่า ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ  $28^{\circ}\text{C}$



ภาพประกอบที่ ๖.๕ แสดง sorption isotherm data ของกรดฮิวมิกบนเขม่า  
ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 40°C



ภาพประกอบที่ ๖.๖ แสดง sorption isotherm data ของกรดฮิวมิกบนเขม่า  
ที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิ 60°C

## ประวัติผู้เขียน

<b>ชื่อ สกุล</b>	นางสาวอุทัยวรรณ กันใจแก้ว	
<b>รหัสประจำตัวนักศึกษา</b>	5010120156	
<b>วุฒิการศึกษา</b>		
<b>วุฒิ</b>	<b>ชื่อสถาบัน</b>	<b>ปีที่สำเร็จการศึกษา</b>
วิทยาศาสตรบัณฑิต (เทคโนโลยีชีวภาพ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549

### ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนยกเว้นค่าเล่าเรียน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2551-2552  
 ทุนผู้ช่วยสอน บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2551-2552

### การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Kanjaikaew, U., Kaewsichan, L. and Onthong, J. 2010. Effect of temperature on adsorption of humic acid in synthetic ground water on diesel engine soot and biomass soot: 17th regional symposium on chemical engineering (RSCE2010). Queen Sirikit national convention center, Bangkok, Thailand, 22nd -23rd November 2010.