



การดูดซับทองแดงและตะกั่วในน้ำเสียด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่  
Adsorption of Copper and Lead in Wastewater using Hydroxyapatite from Eggshell

มานิต อังโชติพันธุ์  
Manit Angchotipun

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

2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การดูดซับทองแดงและตะกั่วในน้ำเสียด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่  
Adsorption of Copper and Lead in Wastewater using Hydroxyapatite from Eggshell

มานิต อังโชติพันธุ์  
Manit Angchotipun

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

2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์	การดูดซับทองแดงและตะกั่วในน้ำเสียด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่
ผู้เขียน	นายมานิต อังโชติพันธุ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	คณะกรรมการสอบ
..... (รองศาสตราจารย์ ดร.ลือพงษ์ แก้วศรีจันทร์ )	.....ประธานกรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.จันทิมา ชั่งสิริพร)
	.....กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.นุรักษ์ กฤษดาบุรุษ)
	.....กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์)
	.....กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรัสวดี กังสนันท์)
	.....กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.ลือพงษ์ แก้วศรีจันทร์)

บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ถิอพงศ์ แก้วศรีจันทร์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายมานิต อังโชติพันธุ์)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายมานิต อังโชติพันธุ์)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การดูดซับทองแดงและตะกั่วในน้ำเสียด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่
ผู้เขียน	นายมานิต อังโชติพันธุ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2557

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการดูดซับไอออนโลหะหนัก 2 ชนิด คือ ทองแดง (Cu(II)) และ ตะกั่ว (Pb(II)) ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) จากเปลือกไข่ไก่ ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical precipitation) เพื่อเปรียบเทียบการดูดซับของ HAp และถ่านกัมมันต์ทางการค้า รูปแบบของตัวดูดซับมีทั้งแบบอนุภาคผง และแบบอัดเม็ดโดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักเท่ากับ 10 – 200 มิลลิกรัมต่อลิตร พิเศษในช่วง 4.5 – 6.0 และอุณหภูมิระหว่าง 25 – 65 องศาเซลเซียส พบว่าจลนพลศาสตร์การดูดซับของ Cu(II) เป็นแบบ pseudo – first order และของ Pb(II) เป็นแบบ pseudo – second order ไอโซเทอมการดูดซับของ Cu(II) สอดคล้องกับแบบจำลองของฟรุนดลิช และ Pb(II) สอดคล้องกับแบบจำลองของเทมकिन การเข้าสู่สภาวะสมดุลของการดูดซับของ Cu(II) เท่ากับ 24 ชั่วโมง และของ Pb(II) เท่ากับ 9 ชั่วโมง โดยมีค่าความสามารถการดูดซับสูงสุดของ Cu(II) และ Pb(II) บน HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ดเท่ากับ 27.45 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 27.35 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ การศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ Cu(II) และ Pb(II) มีค่า 61.02 กิโลจูลต่อโมลและ 59.92 กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ Cu(II) และของ Pb(II) มีค่า 185.92 จูลต่อโมลเคลวินและ 179.35 จูลต่อโมลเคลวิน ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับโลหะหนักทั้งสองชนิดมีค่าเป็นบวก แสดงว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ของ Cu(II) มีค่า -55.37, -59.09 และ -62.81 กิโลจูลต่อโมล ของ Pb(II) มีค่า -53.41, -56.99 และ -60.59 กิโลจูลต่อโมล ที่อุณหภูมิ 25, 45 และ 65 องศาเซลเซียสตามลำดับ ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ ที่ได้มีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เอง และความสามารถในการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

**Thesis Title** Adsorption of Copper and Lead in Wastewater using Hydroxyapatite from Eggshell

**Author** Mr. Manit Angchotipun

**Major Program** Chemical Engineering

**Academic Year** 2014

### ABSTRACT

This experiment were carried out using synthetic Hydroxyapatite (HAp) from waste chicken eggshell by chemical precipitation for comparing the efficiency of Cu(II) and Pb(II) adsorption on HAp and activated carbon in both forms of powder and pellet. The initial concentration of 10 – 200 mg/L, pH 4.5 – 6.0 and temperature between 25 – 65 °C were set in this work. The pseudo-first order was fit to describe the kinetics of Cu(II) adsorption and pseudo-second order was fit to describe Pb(II) adsorption. The adsorption was explained by Freundlich isotherm for Cu(II) and Temkin isotherm for Pb(II). The equilibrium contact time on HAp pellet derived from chicken eggshell was 24 h for Cu(II) adsorption and 9 h for Pb(II) adsorption with adsorption capacity at 27.45 mg/g for Cu(II) and 27.35 mg/g for Pb(II). Due to thermochemistry, the enthalpy changes of Cu(II) and Pb(II) were 61.02 kJ/mol and 59.92 kJ/mol and entropy changes of Cu(II) and Pb(II) were 185.92 J/mol·K and 179.35 J/mol·K. The positive value of enthalpies indicated that the adsorption were endothermic. The Gibbs energy changes were negative with the values of -55.37, -59.09 and -62.81 kJ/mol for Cu(II) adsorption and -53.41, -56.99 and -60.59 kJ/mol for Pb(II) adsorption at operated temperature 25, 45 and 65 °C, respectively, indicated the spontaneous nature of adsorption and more negative value with increasing temperature, which suggests that higher temperature makes the adsorption easier.

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
ABSTRACT	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(11)
รายการภาพประกอบ	(12)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ทองแดง	4
2.2 ตะกั่ว	4
2.3 เปลือกไข่	5
2.4 ไฮดรอกซีอะพาไทต์	6
2.5 ถ่านกัมมันต์	7
2.6 มาตรฐานคุณภาพน้ำ	8
2.7 การดูดซับ	11
2.7.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ	11
2.7.2 สมดุลการดูดซับ	12
2.7.3 พฤติกรรมการดูดซับ	12
2.7.4 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm)	13
2.8 ทฤษฎีการดูดซับ	14
2.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	18
2.10 การศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี	20
2.11 วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation method)	20



## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย	24
3.1 วัสดุ	24
3.1.1 วัตถุดิบ	24
3.2 สารเคมี	24
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์	25
3.4 การเตรียมวัสดุ	26
3.4.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ (HAp) ด้วยวิธีตกตะกอน	26
3.4.2 การขึ้นรูปตัวดูดซับแบบอัดเม็ด (Pellet)	28
3.5 ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุ	30
3.6 การเตรียมน้ำปนเปื้อนสังเคราะห์	30
3.7 วิธีการทดลอง	31
3.7.1 ศึกษาเวลาสมดุล	31
3.7.2 ศึกษาชนิดและลักษณะของตัวดูดซับ	32
3.7.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก ไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์	32
3.7.4 ศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	35
4.1 ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุ	35
4.2 ศึกษาเวลาสมดุล	39
4.3 ศึกษาชนิดและลักษณะของตัวดูดซับ	40
4.4 ศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก	42
4.5 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ	44
4.6 การศึกษา Adsorption Isotherm	48
4.7 ศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์	54

เรื่อง	สารบัญ (ต่อ)	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง		56
5.1 สรุป		56
5.2 ข้อเสนอแนะ		57
เอกสารอ้างอิง		58
ภาคผนวก		61
ประวัติผู้เขียน		87

## รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	มาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ใช้บริโภค	8
2-2	เกณฑ์มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม	10
4-1	แสดงปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆ ในเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการแคลไซน์	36
4-2	ประสิทธิภาพในการดูดซับและความสามารถในการดูดซับของทองแดงและตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน	42
4-3	ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของตะกั่วและทองแดง	46
4-4	ค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์และค่าพารามิเตอร์ของการดูดซับตะกั่วและทองแดงที่ไอโซเทอมต่างๆ กัน	52
4-5	ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีของการดูดซับตะกั่วและทองแดงโดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า	54
ข-1	ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่	74
ข-2	ค่าคงที่และ $R^2$ ของ Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich และ Temkin ไอโซเทอม ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วโดยตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่	75
ค-1	ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A	76
ค-2	ค่าคงที่และ $R^2$ ของ Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich และ Temkin ไอโซเทอม ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วโดยตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A	77

## รายการภาพประกอบ

	ภาพประกอบที่	หน้า
2-1	โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp)	6
2-2	ถ่านกัมมันต์ทางการค้าผลิตจากอะลามะพร้าว	7
2-3	ไอโซเทอมการดูดซับพื้นฐาน 5 แบบ	14
3-1	เปลือกไข่ไก่	24
3-2	การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ (HAp) ด้วยวิธีตกตะกอน	26
3-3	การสังเคราะห์ HAp จากเปลือกไข่ไก่ด้วยวิธีตกตะกอน	27
3-4	การขึ้นรูปตัวดูดซับแบบอัดเม็ด (Pellet)	28
3-5	ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากถ่านกัมมันต์ทางการค้า	29
3-6	ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้า	29
3-7	ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากถ่านกัมมันต์ทางการค้าผสมกับไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่	29
3-8	ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่	30
3-9	ชุดการทดลองแบบเบทซ์ในการศึกษาเวลาในการเข้าสู่สมดุล	31
4-1	พิกของการวิเคราะห์เปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการแคลไซต์ด้วยเทคนิค XRF	36
4-2	พิกของการวิเคราะห์ HAp ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	37
4-3	ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ด ด้วยเทคนิคSEM	37
4-4	ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ด ด้วยเทคนิคSEM	38
4-5	ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ด ด้วยเทคนิคSEM	38
4-6	ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ด ด้วยเทคนิคSEM	39
4-7	ผลของเวลาต่อการดูดซับทองแดงและตะกั่ว ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด	40
4-8	ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน	41
4-9	ประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน	41

### รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
4-10	ผลของความเข้มข้นต่อการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง ถ่านกัมมันต์ CGC-11A และ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ดที่พีเอช 5	43
4-11	ผลของความเข้มข้นต่อการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง ถ่านกัมมันต์ CGC-11A และ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ดที่พีเอช 4.5	44
4-12	จลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงเมื่อใช้สมการ Pseudo-first order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และ ถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 5	44
4-13	จลนพลศาสตร์การดูดซับทองแดงเมื่อใช้สมการ Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และ ถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 5	45
4-14	จลนพลศาสตร์การดูดซับตะกั่วเมื่อใช้สมการ Pseudo-first order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และ ถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 4.5	46
4-15	จลนพลศาสตร์การดูดซับตะกั่วเมื่อใช้สมการ Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และ ถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 4.5	46
4-16	พหุนดิชไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า ที่พีเอชเท่ากับ 5 สำหรับทองแดง และ 4.5 สำหรับตะกั่ว	48
4-17	แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า ที่พีเอชเท่ากับ 5 สำหรับทองแดง และ 4.5 สำหรับตะกั่ว	49
4-18	เทมคินไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่พีเอชเท่ากับ 5 สำหรับทองแดง และ 4.5 สำหรับตะกั่ว	50

### รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
4-19	คูบินิน-ราดิซเควิชไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า ที่พีเอชเท่ากับ 5 สำหรับทองแดง และ 4.5 สำหรับตะกั่ว	51
4-20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของ Langmuir และอุณหภูมิ ในการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า	53
4-21	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของ Langmuir และอุณหภูมิ ในการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า	54
ก-1	โครงสร้างของ polyvinly alcohol (PVA)	61
ข-1	Pseudo-first order การดูดซับทองแดงกรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	62
ข-2	Pseudo-second order การดูดซับทองแดงกรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	62
ข-3	พหุนิซไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	63
ข-4	แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	63
ข-5	คูบินิน-ราดิซเควิชไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	64
ข-6	เทมกินไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	64
ข-7	Pseudo-first order การดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	65

### รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
ข-8 Pseudo-second order การดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	65
ข-9 ฟรังก์ชันไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	66
ข-10 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	66
ข-11 ดูดบินิน-ราศัชเควิซไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	67
ข-12 เทมคินไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว	67
ค-1 Pseudo-first order การดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	68
ค-2 Pseudo-second order การดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	68
ค-3 ฟรังก์ชันไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	69
ค-4 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	69
ค-5 ดูดบินิน-ราศัชเควิซไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	70
ค-6 เทมคินไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	70
ค-7 Pseudo-first order การดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	71

### รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
ค-8	Pseudo-second order การดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	71
ค-9	พหุนิซไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	72
ค-10	แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	72
ค-11	คูบินิน-ราดซ์เควิชไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	73
ค-12	เทมคินไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว กรณีใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว	73



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำด้านเรื่อง

โรงงานอุตสาหกรรมในปัจจุบันเป็นแหล่งที่มาของสิ่งปนเปื้อนในน้ำทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โลหะหนักเป็นสารอนินทรีย์ที่นอกจากจะมีพิษสูงแล้วยังไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ดังนั้นหากมนุษย์ได้รับสารเคมีเข้าไปในปริมาณมากทำให้เกิดการสะสมในร่างกายมนุษย์และก่อให้เกิดโรคร้ายแรงได้ ตะกั่วและทองแดงเป็นโลหะหนักที่อาจเข้าสู่แหล่งน้ำได้จากอุตสาหกรรมที่มีการใช้ตะกั่วและทองแดงในกระบวนการผลิตไม่ว่าจะเป็นจากอุตสาหกรรมที่มีการใช้ทองแดงเช่น การใช้ทองแดงในการรักษาโรคเชื้อราในต้นไม้ อุตสาหกรรมเครื่องหนัง อุตสาหกรรมพ่นสีรถยนต์ เป็นต้น ส่วนอุตสาหกรรมที่มีการใช้ตะกั่วเช่น อุตสาหกรรมการทำเหล็กแผ่น อุตสาหกรรมสิ่งสิ่งพิมพ์และการทำหมืองแร่ เป็นต้น ซึ่งการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักก็มีด้วยกันหลายวิธีเช่น การจับกลุ่มและการตกตะกอน (flocculation and precipitation) การกรอง (filtration) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) การดูดซับ (adsorption) และการฆ่าเชื้อ (disinfection) เป็นต้น ซึ่งวิธีที่นิยมใช้คือ การดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ซึ่งมีราคาสูง (Aklil et al., 2004) จึงมีการวิจัยเพื่อหาวัสดุที่จะมาทดแทนถ่านกัมมันต์ เช่น กระจงองปู เปลือกไข่ไก่ เปลือกไข่จระเข้ และยางรถยนต์ เป็นต้น ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นวัสดุที่เหลือใช้ทั้งจากอุตสาหกรรมแปรรูปอาหาร การเกษตร หรือแม้แต่จากครัวเรือน ซึ่งวัสดุที่มีความน่าสนใจคือ เปลือกไข่ ซึ่งประเทศไทยมีแนวโน้มการบริโภคไข่ไก่เพิ่มมากขึ้นทุกปีโดยในปี 2554 มีปริมาณการบริโภคไข่ไก่ถึง 9,974 ล้านฟอง โดยเปลือกไข่เหล่านี้ยังสามารถนำมาสังเคราะห์เป็นสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) ได้ (Rivera et al., 1999)

สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) คือ สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของกระดูก และสามารถเกิดพันธะเคมีกับกระดูก ซึ่งมีสูตรเคมีคือ  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ได้มีการศึกษาการใช้ HAp และเกลือแคลเซียมฟอสเฟตในทางการแพทย์อย่างกว้างขวาง เช่น การใช้เป็นวัสดุด้านทันตกรรม และการใช้แทนกระดูก ถ้ามีการพัฒนาการผลิต HAp จากวัสดุธรรมชาติที่เหลือได้ ก็จะเป็นการ

พัฒนาที่เป็นประโยชน์ และยั่งยืน HAp เป็นสารที่มีรูปทรงสูงจึงมีความสามารถในการดูดซับได้สูง เปลือกไข่จึงเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจที่จะนำมาทดแทนถ่านกัมมันต์ซึ่งมีราคาแพง

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจทำการศึกษาสังเคราะห์ HAp จากเปลือกไข่เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ (adsorbent) ทดแทนวัสดุที่มีราคาแพง ซึ่งจะเป็นแนวทางในการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักทั้งจากแหล่งชุมชนและจากโรงงานอุตสาหกรรมต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์ HAp จากเปลือกไข่ไก่ด้วยวิธีตกตะกอนด้วยสารเคมี
- 1.2.2 เพื่อศึกษากระบวนการดูดซับไอออนของตะกั่วและทองแดงจากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วย HAp จากเปลือกไข่ไก่เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ทางการค้าชนิด CGC-11A
- 1.2.3 เพื่อศึกษากระบวนการดูดซับไอออนของตะกั่วและทองแดงจากน้ำเสียสังเคราะห์เปรียบเทียบโดยประยุกต์ใช้ HAp จากเปลือกไข่ไก่ร่วมกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์น้ำเสีย 2 ประเภท
  - น้ำเสียปนเปื้อนตะกั่ว
  - น้ำเสียปนเปื้อนทองแดง
- 1.3.2 ศึกษาการบำบัดน้ำเสียสังเคราะห์ทั้ง 2 ประเภทด้วย HAp ทางการค้าแบบผง HAp ทางการค้าแบบอัดเม็ด HAp สังเคราะห์จากเปลือกไข่ไก่แบบผง HAp สังเคราะห์จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบผง ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบอัดเม็ด และการผสมรวมกันระหว่าง ถ่านกัมมันต์ทางการค้าและ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด
- 1.3.3 ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ เวลาการเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก และพีเอชโดยการทดลองแบบแบทช์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการบำบัดน้ำเสีย
- 1.4.2 ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในกระบวนการสังเคราะห์ HAp จากเปลือกไข่ไก่
- 1.4.3 เพื่อเป็นแนวทางในการใช้ HAp จากเปลือกไข่ร่วมกับถ่านกัมมันต์เพื่อบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมที่มีไอออนของทองแดงและตะกั่วปนเปื้อนอยู่
- 1.4.4 สามารถลดปริมาณของเสียจากครัวเรือนและอุตสาหกรรมได้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทองแดง

ทองแดงเกิดตามธรรมชาติในรูปของซัลไฟด์และออกไซด์ โลหะทองแดงส่วนใหญ่ได้จากการถลุงแร่คอปเปอร์ไพไรต์ (copperpyrite,  $\text{CuFeS}_2$ ) หรือคาลโคไพไรต์ ที่ทำเป็นผงแล้วทำให้ได้เนื้อแร่ทองแดงที่บริสุทธิ์ถึง 99.95% ด้วยกรรมวิธีอิเล็กโทรไลซิส คือ ใช้ทองแดงที่ไม่บริสุทธิ์เป็นขั้วบวกและทองแดงที่บริสุทธิ์เป็นขั้วลบในอิเล็กโทรไลติกเซลล์ และใช้สารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต (copper (II) sulphate) เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ทองแดงบริสุทธิ์จะเคลื่อนย้ายจากขั้วบวกไปยังขั้วลบ

ทองแดงสามารถพบในสภาพแวดล้อมได้จากการทำเหมืองทองแดงหรือโลหะอื่น และจากโรงงานที่ผลิตโลหะทองแดงและสารประกอบทองแดง หรืออาจจะพบได้จากน้ำเสียจากแหล่งชุมชน การเผาไหม้ น้ำมัน การผลิตปุ๋ยฟอสเฟต และจากการปะทุของภูเขาไฟ ทองแดงที่พบในดินสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และแร่ได้ ทางการเกษตรนิยมใช้รักษาโรคเชื้อราที่เกิดบนต้นไม้ ใช้บำบัดน้ำเสีย และเป็นสารกันเน่าเสียของผลิตภัณฑ์จากไม้ เครื่องหนังและผ้า โดยคอปเปอร์ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ใช้ในการทดลองมีความสามารถในการละลาย (solubility) เท่ากับ 208 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (<http://chemicals.etacude.com>, 2556)

#### 2.2 ตะกั่ว

ตะกั่วเป็นโลหะอ่อน สีเทาเงินหรือแกมน้ำเงิน มีจุดหลอมเหลว 327 องศาเซลเซียส แต่ในการเชื่อมบัดกรี ใช้ผสมกับดีบุก ทำให้จุดหลอมเหลวลดลงเหลือ 200 องศาเซลเซียส พบได้ทั่วไปทั้งในดิน หิน น้ำ พืช และอากาศ (<http://webdb.dmsc.moph.go.th>, 2556) โดยเฉลี่ยในหินจะมีตะกั่วอยู่ 13 มิลลิกรัมต่อหิน 1 กิโลกรัม (13 พีพีเอ็ม) เช่น ในหินอัคนีพบประมาณ 10 - 20 พีพีเอ็ม ในหินตะกอนพบ

ประมาณ 10 - 70 พีพีเอ็ม แร่ที่มีตะกั่วผสมอยู่ได้แก่ แร่กาลีนา (Galena) แร่เซอร์ไซต์ (Cerrussite,  $PbCO_3$ ) แร่อะไนไลต์ (Anglesite,  $PbSO_4$ )

ในอุตสาหกรรมสี และสารเคมี มีการใช้สารประกอบของตะกั่ว เช่น สีแดง ของตะกั่วออกไซด์ (Red lead) สีเหลือง จากตะกั่วโครเมต (Lead chromate) สีขาว จากตะกั่วคาร์บอเนต (Lead carbonate) และ ตะกั่วซัลเฟต (Lead sulfate) สารฆ่าแมลงจากตะกั่วอาร์เซนเนทใช้ผสมสีทาอาคาร ซึ่งสีที่มีตะกั่วเหล่านี้ อาจผสมในสีของเล่นสำหรับเด็ก สีวาดภาพ สีที่ใช้พิมพ์ในวารสาร หนังสือพิมพ์ ซึ่งเป็นสีซึ่งต้องสัมผัสเสมอในชีวิตประจำวัน ทำให้บุคคลที่สัมผัส มีโอกาสได้รับสารตะกั่วเข้าสู่ร่างกายได้สูง ประโยชน์ของตะกั่วมีมาก แต่ก็มีโทษมากเช่นกัน

ตะกั่ว สามารถเกาะกับกระดูกในร่างกาย ได้นานถึง 32 ปี และยังสามารถสะสมในไขมัน ระบบประสาท สมอง ระบบน้ำเหลือง ตับ และไต อาการพิษเรื้อรังที่พบบ่อย คือ อาการของระบบย่อยอาหาร จะเกิดการปวดท้อง น้ำหนักลด เบื่ออาหารคลื่นไส้ อาเจียน ท้องผูก อาการพิษทางประสาท และสมอง ทำให้ทรงตัวไม่อยู่ เกิดอาการประสาทหลอน ซึมไม่รู้สึกตัว ชัก มือและเท้าตก เป็นอัมพาต สลบ และอาจเสียชีวิตได้ โดยตะกั่วไนเตรต ( $Pb(NO_3)_2$ ) ที่ใช้ในการทดลองมีความสามารถในการละลาย (solubility) เท่ากับ 520 กรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (<http://chemicals.etacude.com>, 2556)

### 2.3 เปลือกไข่

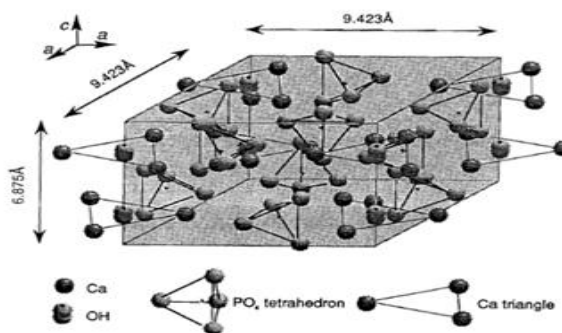
ไข่เป็นแหล่งโปรตีนที่สำคัญของมนุษย์ สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กรมศุลกากรพบว่า ผลผลิตไข่ไก่ร้อยละ 95-99 ใช้บริโภคภายในประเทศ การบริโภคไข่ไก่ทั้งประเทศปี 2550-2554 เพิ่มขึ้นร้อยละ 3.35 ต่อปี ในปี 2554 มีปริมาณการบริโภคไข่ไก่ 9,974 ล้านฟอง และมีแนวโน้มในการบริโภคเพิ่มมากขึ้น องค์ประกอบหลักของเปลือกไข่นั้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ( $CaCO_3$ ) และพบว่าปริมาณของแคลเซียมมากถึงร้อยละ 38.87 โดยน้ำหนักไข่มีความหนาประมาณ 0.2-0.4 มิลลิเมตร โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุน ส่วนประกอบของเปลือกไข่แบ่งออกเป็นชั้นต่างๆ ได้แก่ ชั้นเคลือบผิวไข่ รูเปลือกไข่ เปลือกไข่ชั้นนอก เปลือกไข่ชั้นใน และเยื่อหุ้มเปลือกไข่ เปลือกไข่หนึ่งฟองจะมีรูประมาณ 7,000-17,000 รู เปลือกไข่ไก่หนึ่งฟองจะมีรูอยู่ประมาณ 10,000 รู เปลือกไข่เป็ดจะมีปริมาณรูต่อตาราง

เซนติเมตรมากกว่าเปลือกไข่ไก่ องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกไข่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต โปรตีน และน้ำ

เปลือกไข่จระเข้ (พัศตร์วิภา เชาว์พานิช, 2548) จะมีสีขาวหนาประมาณ 1 เซนติเมตร ไข่จระเข้ โดยปกติจะมีขนาดกว้าง 5.5 เซนติเมตร ยาว 8-8.5 เซนติเมตร น้ำหนักประมาณ 100-120 กรัม ส่วนที่เป็นเปลือกไข่มีองค์ประกอบ 2 ชั้น คือ ชั้นเปลือกไข่ (eggshell) และเยื่อหุ้มไข่ (shell membrane) มีสีขาว เหนียว เปลือกไข่จระเข้มีปริมาณแคลเซียมมากถึงร้อยละ 38.9 โดยน้ำหนัก

## 2.4 ไฮดรอกซีเอพาไทต์

ไฮดรอกซีเอพาไทต์ (hydroxyapatite ; HAp) (Sadat-Shojai et al., 2013) จัดเป็น bioactive material ซึ่งมีการผลิตออกมาจำหน่ายในตลาดโลกสูงถึงปีละ 24 ล้านล้านดอลลาร์ ประมาณ 55 % ของมูลค่านี้เป็นการนำไปใช้ด้านฟันและกระดูก เช่น ทำฟันเทียม ในแต่ละปีประเทศไทยต้องนำเข้า HAp ซึ่งมีราคาค่อนข้างสูง เนื่องจาก HAp เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของกระดูก และสามารถเกิดพันธะเคมีกับกระดูก ซึ่งมีสูตรเคมี ดังนี้  $(Ca, Mg, Na)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  HAp ในทางการค้ามีสูตรเคมีแบบเดียวกัน ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการศึกษาการใช้ไฮดรอกซีเอพาไทต์ และเกลือแคลเซียมฟอสเฟตในทางการแพทย์อย่างกว้างขวาง เช่น การใช้เป็นวัสดุด้านทันตกรรม และการใช้แทนกระดูก ถ้ามีการพัฒนาการผลิต HAp จากวัสดุธรรมชาติที่เหลือได้ ก็จะเป็นการพัฒนาที่เป็นประโยชน์ และยั่งยืน



ภาพประกอบที่ 2-1 โครงสร้างของไฮดรอกซีเอพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp)

## 2.5 ถ่านกัมมันต์

ถ่านที่มีสมบัติพิเศษที่ได้รับการเพิ่มคุณภาพหรือประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการใช้เทคโนโลยีทางวิทยาศาสตร์ เพื่อให้มีสมบัติในการดูดซับสูง เนื่องจากมีรูพรุนขนาดเล็กเกิดขึ้นจำนวนมาก และขนาดรูพรุนก็แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกรรมวิธีในการผลิตและวัตถุประสงค์ในการใช้งาน

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์มีหลายชนิด เช่น ไม้ยางพารา ไม้ไผ่ เศษไม้เหลือทิ้ง และวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเช่น แกลบ กะลามะพร้าว จี้เลื่อย ชังข้าวโพด เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีพวกถ่านหินเช่น ลิกไนต์ แอนทราไซต์ เป็นต้น ส่วนวัตถุดิบที่มาจาก สัตว์นั้นมีไม่มาก เช่น กระดูก หรือ เขา สัตว์ เป็นต้น

การผลิตถ่านกัมมันต์โดยทั่วไป แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการเผาวัตถุดิบให้เป็นถ่าน โดยทั่วไปมักใช้วิธีเผาที่ไม่มีอากาศเพื่อไม่ให้วัตถุดิบกลายเป็นเถ้า ซึ่งอุณหภูมิในการเผาประมาณ 200 – 400 องศาเซลเซียส และขั้นตอนการนำถ่านไปเพิ่มคุณภาพด้วยเทคโนโลยีทางวิทยาศาสตร์ ที่เรียกว่า การกระตุ้น (activation) แบ่งได้เป็น 2 วิธีคือ การกระตุ้นทางเคมี และการกระตุ้นทางกายภาพ



ภาพประกอบที่ 2-2 ถ่านกัมมันต์ทางการค้าผลิตจากกะลามะพร้าว

## 2.6 มาตรฐานคุณภาพน้ำ (<http://www.waterindex.com/doc1standard,2556>)

มาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ใช้บริโภคแสดงดังตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 มาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ใช้บริโภค

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมน้ำบริโภค				
คุณลักษณะ	ดัชนีคุณภาพน้ำ	หน่วย	มาตรฐาน	
			เกณฑ์กำหนด สูงสุด	เกณฑ์อนุโลม สูงสุด
ทางกายภาพ	1.สี (Colour)	แพลตินัม-โค บอลด์ (Platinum-Cobalt)	5	15
	2.ความขุ่น (Turbidity)	ซิลิกา สเกล ยูนิต (Silica scale unit)	5	20
	3.ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	-	6.5	8.5
ทางเคมี	4.เหล็ก (Fe)	มก./ล.	0.5	1.0
	5.แมงกานีส (Mn)	มก./ล.	0.3	0.5
	6.เหล็กและแมงกานีส (Fe & Mn)	มก./ล.	0.5	1.0
	7.ทองแดง (Cu)	มก./ล.	1.0	1.5
	8.สังกะสี (Zn)	มก./ล.	5.0	15.0
	9.แคลเซียม (Ca)	มก./ล.	75	200
	10.แมกนีเซียม (Mg)	มก./ล.	50	150
	11.ซัลเฟต (SO <sub>4</sub> )	มก./ล.	200	250
	12.คลอไรด์ (Cl)	มก./ล.	250	600
	13.ฟลูออไรด์ (F)	มก./ล.	0.7	1.0
	14.ไนเตรด (NO <sub>3</sub> )	มก./ล.	45	45
สารเป็นพิษ	15.ปรอท (Hg)	มก./ล.	0.001	-



ตารางที่ 2-1(ต่อ) มาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ใช้บริโภค

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมน้ำบริโภค				
คุณลักษณะ	ดัชนีคุณภาพน้ำ	หน่วย	มาตรฐาน	
			เกณฑ์กำหนด สูงสุด	เกณฑ์อนุโลม สูงสุด
สารพิษ	16.ตะกั่ว (Pb)	มก./ล.	0.05	-
	17.อาร์เซนิก (As)	มก./ล.	0.05	-
	18.ซีลีเนียม (Se)	มก./ล.	0.01	-
	19.โครเมียม (Cr hexavalent)	มก./ล.	0.05	-
	20.ไซยาไนด์ (CN)	มก./ล.	0.2	-
	21.แคดเมียม (Cd)	มก./ล.	0.01	-
	22.แบเรียม (Ba)	มก./ล.	1.0	-
ทางแบคทีเรีย	23.แบคทีเรียที่ตรวจพบโดย วิธี Standard plate count	โคโลนีต่อ ลบ.ซม.	ไม่เกินกว่า 500	-
	24.แบคทีเรียที่ตรวจพบโดย วิธี Most Probable Number (MPN)	เอ็ม.พี.เอ็น ต่อ 100 ลบ.ซม.	น้อยกว่า 2.2	-
	25.อี.โคไล (E.coli)	-	ต้องไม่มีเลย	-

ตารางที่ 2-2 เกณฑ์มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม

มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม	
ดัชนีคุณภาพน้ำ	ค่ามาตรฐาน
1. ซัลไฟด์ (Sulfide as H <sub>2</sub> S)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.
2. ไซยาไนด์ (Cyanide as HCN)	ไม่เกิน 0.2 มก./ล.
3. น้ำมันและไขมัน (Fat, Oil and Grease)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล. หรืออาจแตกต่างกันแล้วแต่ประเภทของแหล่งรองรับน้ำทิ้ง หรือ ประเภทของโรงงานอุตสาหกรรม ตามที่คณะกรรมการควบคุมมลพิษเห็นสมควรแต่ไม่เกิน 15 มก./ล.
4. ฟอรัมาลดีไฮด์ (Formaldehyde)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.
5. สารประกอบฟีนอล (Phenols)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.
6. สังกะสี (Zn)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล.
7. โครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ (Hexavalent Chromium)	ไม่เกิน 0.25 มก./ล.
8. โครเมียมชนิดไตรวาเลนต์ (Trivalent Chromium)	ไม่เกิน 0.75 มก./ล.
9. ทองแดง (Cu)	ไม่เกิน 2.0 มก./ล.
10. แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 0.03 มก./ล.
11. แบเรียม (Ba)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.
12. ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 0.2 มก./ล.
13. นิกเกิล (Ni)	ไม่เกิน 1.0 มก./ล.
14. แมงกานีส (Mn)	ไม่เกิน 5.0 มก./ล.
15. อาร์เซนิก (As)	ไม่เกิน 0.25 มก./ล.
16. เซเลเนียม (Se)	ไม่เกิน 0.02 มก./ล.
17.ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 0.005 มก./ล.

## 2.7 การดูดซับ

กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อก๊าซหรือของเหลว เกิดการสะสมบริเวณผิวสัมผัสแล้วเกิดการฟอรัมตัวเป็นชั้น โมเลกุลหรืออะตอม โดยโมเลกุลหรือสารที่มาเกาะติดบนผิวสัมผัส เรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนโมเลกุลหรือสารที่ให้ตัวถูกดูดซับมาเกาะเรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent) (นิ่มนวล มานพ , 2552)

### 2.7.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

ประสิทธิภาพในการดูดซับขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวดูดซับ ตัวถูกดูดซับ และปัจจัยภายนอกต่างๆดังนี้

(1) ขนาดและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ ขนาดของตัวดูดซับจะแปรผกผันกับอัตราเร็วในการดูดซับ โดยตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กจะมีอัตราเร็วในการดูดซับสูง ส่วนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะแปรผันโดยตรงกับความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) โดยตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมากจะดูดซับได้มากกว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวน้อย

(2) ความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับ ถูกดึงออกจากตัวทำละลาย ซึ่งส่วนใหญ่เป็นน้ำ แล้วจึงไปเกาะติดบนผิวของตัวดูดซับ หากตัวถูกดูดซับสามารถละลายในตัวทำละลายได้ดี ก็จะทำให้ยากต่อการดูดซับ เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวทำละลาย แต่อย่างไรก็ตามอาจไม่เป็นเช่นนี้เสมอไป เพราะตัวถูกดูดซับบางชนิด ที่ละลายน้ำได้ดีก็สามารถเกาะติดผิวของตัวดูดซับได้ง่าย ดังนั้นความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกดูดซับ ไม่สามารถเป็นตัวบ่งชี้ความสามารถการดูดซับได้

(3) ค่าพีเอช เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการละลาย ซึ่งตัวถูกดูดซับบางชนิดละลายได้ดี ในสภาวะที่มีพีเอชสูงหรือละลายได้ดีในสภาวะที่มีพีเอชต่ำ และยังมีผลต่อการแตกตัวของไอออน ซึ่งจะส่งผลต่อการดูดซับที่เป็นการดูดซับแบบแลกเปลี่ยนไอออน

(4) อุณหภูมิ อุณหภูมิจะมีผลต่อการดูดซับหรือไม่ขึ้นอยู่กับว่า การดูดซับในระบบเป็นการดูดซับทางกายภาพหรือทางเคมี หากเป็นการดูดซับทางกายภาพ อุณหภูมิจะทำให้ความสามารถในการดูดซับน้อยลงหรือคงที่ แต่ถ้าหากเป็นการดูดซับทางเคมี อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถใน

การดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เพราะความร้อนจะไปช่วยเร่งสร้างพันธะเคมี และเพิ่มโอกาสในการเคลื่อนที่เข้าหากันระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ และในทำนองเดียวกันที่อุณหภูมิลดความสามารถในการดูดซับก็จะลดลงตามไปด้วย

(5) ความปั่นป่วน ความปั่นป่วนของระบบ จะมีผลต่อความหนาของชั้นฟิล์มของตัวทำละลายที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับ โดยถ้าหากระบบมีความปั่นป่วนของตัวทำละลายต่ำ ชั้นฟิล์มก็จะมี ความหนา มาก ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่เข้าไปหาตัวดูดซับ ดังนั้นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับจึงเป็นการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม แต่ในทางตรงข้ามหากระบบมีความปั่นป่วนของตัวทำละลายสูง ชั้นฟิล์มที่อยู่ล้อมรอบตัวดูดซับก็จะมี ความหนาไม่มาก ทำให้ตัวถูกดูดซับสามารถผ่านชั้นฟิล์มได้เร็วขึ้น เพื่อเคลื่อนที่เข้าไปในรูพรุน การแพร่ผ่านรูพรุนจึงกลายเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการดูดซับ

### 2.7.2 สมดุลการดูดซับ

การดูดซับจากสารละลาย มีผลทำให้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นผิวของตัวดูดซับเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่เกิดการดูดซับตัวถูกละลาย ที่เกาะติดผิวตัวดูดซับ มีแนวโน้มที่จะหลุดออกมาสู่สารละลาย เมื่ออัตราการคายสารเข้าสู่สภาวะคงที่ (Equilibrium state) ซึ่งเรียกว่าสมดุลของการดูดซับ (Adsorption equilibrium) ที่จุดนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลาย บนผิวของตัวดูดซับหรือในสารละลาย สมดุลนี้จึงเป็นลักษณะเฉพาะของระบบทั้งหมด ไม่ว่าจะเป็นตัวถูกละลาย ตัวดูดซับ ตัวทำละลาย พิเอช อุณหภูมิ และอื่นๆ ปริมาณของตัวถูกละลายที่เกาะติดผิวต่อหน่วยของตัวดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นที่จุดสมดุลในสารละลาย ที่อุณหภูมิคงที่ เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ

### 2.7.3 พฤติกรรมการดูดซับของสาร

พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ สามารถจำแนกได้เป็น 4 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) การดูดซับแลกเปลี่ยน (Exchange adsorption) และการดูดซับแบบเจาะจง (Specific adsorption)

(1) การดูดซับทางกายภาพ เกิดขึ้นเมื่อมีการดูดซับโดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนๆ และเป็นแรงที่ไม่กำหนดทิศทาง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน ซึ่งมีทิศทางและพบว่าไม่มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย

การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับจะทำได้ง่ายและการดูดซับอาจเกิดขึ้นแบบหลายชั้น (Multilayer)

(2) การดูดซับทางเคมี เป็นพฤติกรรมที่เกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ส่งผลให้มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่ เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมา ซึ่งพันธะระหว่างอะตอมมักจะแข็งแรง มีพันธะกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องและมีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer)

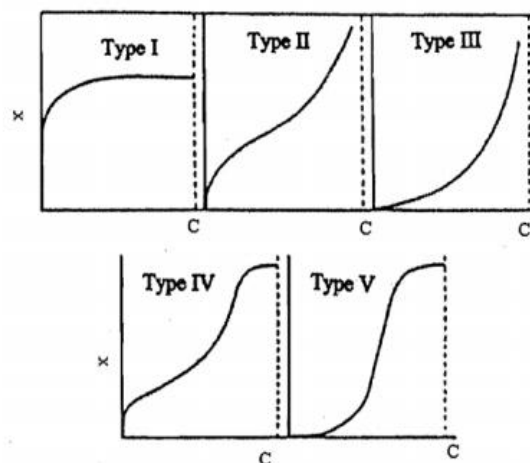
(3) การดูดซับแบบแลกเปลี่ยน เกิดขึ้นเมื่อตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีประจุและเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับเป็นไอออนที่มีประจุกับตัวดูดซับที่มีประจุตรงกันข้ามหรือเกิดเนื่องจากการแทนที่ประจุที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับด้วยไอออนของตัวถูกดูดซับ

(4) การดูดซับแบบเจาะจง เกิดขึ้นเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันอยู่บนผิว แต่ไม่ได้มีผลทำให้ตัวถูกดูดซับเปลี่ยนโครงสร้างไป พฤติกรรมการดูดซับชนิดนี้ จะมีพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ในการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นการดูดซับทางกายภาพ การดูดซับทางเคมี การดูดซับแบบแลกเปลี่ยนหรือการดูดซับแบบเจาะจงขึ้นอยู่กับชนิดของคู่ตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับนั้น

#### 2.7.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับ เป็นความสัมพันธ์ในสภาวะสมดุล ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ อุณหภูมิคงที่ เมื่อนำความสัมพันธ์นี้มาเขียนกราฟ จะได้เส้นแนวโน้มที่เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ

รูปแบบของไอโซเทอมการดูดซับ สามารถอธิบายลักษณะของกระบวนการดูดซับไอโซเทอมการดูดซับแบ่งออกเป็น 5 รูปแบบพื้นฐาน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2-3 โดยที่  $X$  คือปริมาณตัวถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ และ  $C$  คือความเข้มข้นที่เหลือของตัวละลายในสารละลาย ซึ่งจากไอโซเทอมรูปแบบที่ 1 เป็นระบบที่การดูดซับเกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว และเกิดขึ้นบนตัวดูดซับที่พื้นผิว Mesopore และ Macropore ส่วนไอโซเทอมที่ 4 และ 5 จะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวในขณะที่เริ่มการดูดซับ และกลายเป็นการดูดซับแบบหลายชั้นต่อไป



ภาพประกอบที่ 2-3 ไอโซเทอมการดูดซับพื้นฐาน 5 แบบ

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่นำมาใช้อธิบายการดูดซับและเป็นที่ยอมรับคือ สมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และสมการไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช (Freundlich isotherm)

## 2.8 ทฤษฎีการดูดซับ

ปริมาณสารละลายที่ถูกดูดซับต่อปริมาณวัสดุดูดซับ (Adsorption capacity,  $q$ ) คำนวณได้จากสมการที่ 2.1

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (2.1)$$

โดยที่  $q$  คือ ปริมาณสารละลายที่ถูกดูดซับต่อปริมาณวัสดุดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_i$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่สมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$V$  คือ ปริมาตรของสารละลาย (ลิตร)

W คือ ปริมาณวัสดุดูดซับ (กรัม)

**(1) Langmuir Adsorption Isotherm** (Hu et al., 2011)

สมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ได้นำมาใช้อธิบายการดูดซับบนผิวตัวดูดซับ โดยมีสมมติฐานของสมการดังนี้

1. ทุกๆ ตำแหน่งดูดซับ (adsorption site) มีลักษณะเหมือนกัน (homogeneous)
2. การดูดซับจะเกิดบนพื้นผิวที่มีพื้นที่ในการดูดซับที่แน่นอน และพื้นที่นั้นๆ สามารถดูดซับโมเลกุลได้เพียงชั้นเดียว (monolayer)
3. ไม่มีการเคลื่อนย้ายหรือเปลี่ยนตำแหน่งของโมเลกุล ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ
4. พลังงานในการดูดซับจะเท่ากันในทุกๆ พื้นที่ของการดูดซับ
5. โมเลกุลตัวถูกดูดซับจะไม่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน

ความสัมพันธ์ที่สมดุลของการดูดซับสามารถเขียนสมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ได้ดังสมการที่ 2.2

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

โดยที่  $q_e$  คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$q_m$  คือ ปริมาณสูงสุดของตัวถูกดูดซับ ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียวต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$b$  คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบแลงเมียร์

เขียนสมการในรูปของสมการเชิงเส้นตรงได้ดังสมการที่ 2.3

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \quad (2.3)$$

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับแลงเมียร์ค่า  $1/bq_m$  และ  $1/q_m$  สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน y และความชัน ตามลำดับจากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/q_e$  กับ  $1/C_e$

## (2) Freundlich Adsorption Isotherm (Ozcimen et al., 2009)

สมการไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิคซ์ สามารถอธิบายการดูดซับของตัวดูดซับที่มีพื้นผิวของการดูดซับ ที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งความสัมพันธ์ที่สมดุลของการดูดซับเป็นดังสมการที่ 2.4

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

โดยที่  $K_F$  คือ ค่าคงที่การดูดซับแบบฟรุนดลิคซ์

$1/n$  คือ ค่าคงที่ที่แสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิว

เขียนสมการฟรุนดลิคซ์ในรูปของสมการเชิงเส้นตรงจะได้ดังสมการที่ 2.5

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับฟรุนดลิคซ์ค่าคงที่  $K_F$  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 หรือมีความชันต่ำมากแสดงว่าตัวดูดซับมีพื้นผิวการดูดซับที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันน้อย (Homogeneous)

## (3) Dubinin-Radushkevich Adsorption Isotherm (Baccar et al., 2013)

แบบจำลองการดูดซับนี้ เป็นแบบจำลองที่ตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ พื้นผิวของตัวดูดซับเป็นแบบวิวิธพันธุ์และการดูดซับเป็นทั้งการดูดซับเชิงกายภาพและเชิงเคมีโดยมีรูปแบบสมการดังสมการที่ 2.6



$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.6)$$

เมื่อจัดรูปสมการที่ 2.6 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้สมการดังสมการที่ 2.7

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.7)$$

โดยที่  $\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right]$

และ

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.8)$$

โดยที่  $q_e$  คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ  
(มิลลิกรัมต่อกรัม)

$q_m$  คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$\beta$  คือ ค่าคงที่บ่งบอกถึงพลังงานที่ต้องใช้ในการดึงโมเลกุลออกจากตัวดูดซับ

$R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อ โมลเคลวิน)

$T$  คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$E$  คือ พลังงานที่ต้องใช้ในการดึงโมเลกุลออกจากตัวดูดซับ (กิโลจูลต่อ โมล)

#### (4) Temkin Adsorption Isotherm

แบบจำลองนี้ตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่า เป็นการดูดซับแบบหลายชั้นและพลังงานในการดูดซับจะลดลงเรื่อยๆ ในแต่ละชั้นของการดูดซับเนื่องจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิวของตัวดูดซับกับตัวดูดซับมีน้อยลง โดยมีรูปแบบสมการดังสมการ 2.9

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln AC_e \quad (2.9)$$

เมื่อจัดรูปสมการที่ 2.9 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้สมการที่ 2.10

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.10)$$

โดยที่  $q_e$  คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ

(ความสามารถการดูดซับ) (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูลต่อโมล เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

b คือ ค่าคงที่ของเทมกิน

A คือ ค่าคงที่ของการดูดซับของ Temkin (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

การพิจารณาเลือกไอโซเทอมนั้นจะพิจารณาจากค่าคงที่ของการดูดซับควบคู่กับสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Coefficient of correlation:  $R^2$ ) ซึ่งมีค่าระหว่าง 0-1 โดยค่าเข้าใกล้ 0 หมายความว่า มีความน่าเชื่อถือต่ำสุด ส่วนค่าที่เข้าใกล้ 1 หมายความว่า มีความน่าเชื่อถือสูงสุด

## 2.9 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

จลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาเพื่ออธิบายกลไกของการดูดซับ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากอันดับของปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ศึกษากลไกการดูดซับที่เป็นแบบเทียม คือ pseudo first order และ pseudo second order

สำหรับ pseudo first order นั้นเป็นจลพลศาสตร์ที่อธิบายกลไกการดูดซับที่มีสมมติฐานว่าให้สารสองชนิดทำปฏิกิริยากัน โดยที่สารทั้งสองชนิดนั้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและให้สารตั้งต้นชนิดแรกมีความเข้มข้นที่สูงมาก จนมากเกินพอที่จะทำปฏิกิริยา สำหรับสารตั้งต้นชนิดที่สองให้มีปริมาณที่น้อยกว่าสารชนิดแรกมากๆ จนทำให้มองว่าสารตั้งต้นชนิดแรกมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จนเกือบมีความเข้มข้นที่คงที่เมื่อเทียบกับสารชนิดที่สอง จนไม่ต้องนำมาคิดคำนวณในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา สมการเส้นตรงของ pseudo first order สามารถเขียนได้สมการ 2.13

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.13)$$

เมื่อ  $q_t$  คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$t$  คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

$k_1$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (ต่อนาที)

pseudo second order เป็นจลพลศาสตร์ที่อธิบายกลไกการดูดซับที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น สามารถเขียนสมการเส้นตรงของ pseudo second order ได้ดังสมการที่ 2.14

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.14)$$

เมื่อ  $k_2$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

## 2.10 การศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี (Gueu et al., 2007)

พารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ ( $\Delta H^0$ ) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ ( $\Delta S^0$ ) และ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ ( $\Delta G^0$ ) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี เอนโทรปี และพลังงานอิสระของกิบส์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.15 และ 2.16

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.16)$$

เมื่อ b คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

$\Delta H^0$  คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ

$\Delta S^0$  คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ

$\Delta G^0$  คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อโมล-เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

$K_D$  คือ ค่าความสามารถในการดูดซับที่สมดุลต่อความเข้มข้นที่สมดุล ( $q_e/C_e$ )

## 2.11 วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation method)

วิธีการตกตะกอน ร่วมเป็นวิธีของการแยกไอออน หรือโมเลกุลของสารที่เราสนใจซึ่งอยู่ในเฟสของสารละลายจะถูกทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของของแข็ง หรือที่เรียกว่า ตกตะกอนได้โดยเพิ่มสมบัติที่เหมาะสม สำหรับการตกตะกอน (Sadat-Shojai et al., 2013) เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง(pH) ความเข้มข้น บรรยากาศ และอัตราการผสม สารละลาย เป็นต้น ซึ่งจะบริสุทธิ์แค่ไหนนั้นจะพิจารณาจากการเปรียบเทียบระหว่างค่าผลคูณของไอออน (Ion product) กับค่าคงที่ของการละลาย (Solubility product constant,  $K_{sp}$ ) วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่มีกระบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก ได้ผลผลิตที่สูง และจะ

เรียกชื่อวิธีการสังเคราะห์ตามชนิดของตัวกลางหลักที่ใช้ สำหรับการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอพาไทต์โดยวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่าง ฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งจะตกตะกอนสมบูรณ์ที่ค่าพีเอชประมาณ 10-11 นำตะกอนที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

## 2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อัจฉรา (2545) ได้ศึกษาการกำจัดน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยเปลือกไข่โดยใช้ระบบถังดูดติดผิวแบบคอลัมน์ (Adsorber column) ทั้งนี้ได้ทำการศึกษาผลของชนิดเปลือกไข่ และระดับความหนาของชั้นเปลือกไข่ในถังดูดติดผิว (Adsorber column) ที่มีต่อประสิทธิภาพในการกำจัดแคดเมียม โดยใช้อัตราการไหลของน้ำเสีย 0.25 ลิตรต่อชั่วโมงเก็บตัวอย่างน้ำเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมทุกชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่าสามารถลดปริมาณแคดเมียมในน้ำเสียได้มากกว่าร้อยละ 80 โดยเปลือกไข่ไก่มีประสิทธิภาพในการกำจัดแคดเมียมสูงกว่าเปลือกไข่เป็ด กล่าวคือเปลือกไข่ไก่และเปลือกไข่เป็ดมีประสิทธิภาพในการกำจัดแคดเมียมสูงสุดร้อยละ 99.84 และ 86.41 ตามลำดับ

Khan et al. (2004) ได้ศึกษาการกำจัดไอออนของทองแดงด้วยเปลือกถั่ว โดยนำเปลือกถั่วมาปรับปรุงคุณภาพด้วย citric acid ปรับปรุงคุณภาพของเปลือกถั่วที่ความเข้มข้นของ citric acid ตั้งแต่ 0.1-1.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาที จากการทดลองพบว่าเปลือกถั่วที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วมีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 0.68 โมลต่อกรัม เป็น 2.44 โมลต่อกรัม และยังได้ศึกษาการกำจัดทองแดงและตะกั่วด้วยเกลบซึ่งในการทดลองได้ศึกษาผลของ พีเอช ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวดูดซับ และอุณหภูมิ เป็นต้น เตรียมเกลบโดยกระบวนการ carbonization ด้วยกรดซัลฟิวริก จากการศึกษาพบว่าเกลบที่ผ่านกระบวนการ carbonization มีความสามารถในการดูดซับมากกว่า 90%

พัศตร์วิภา (2548) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอพาไทต์จากเปลือกไข่กระชี่ด้วยวิธีโซโนเคมีคัล (Sonochemical) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยวิธีโซโนเคมีคัล คือหลักการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการทำให้เกิดปฏิกิริยา ในการทดลองนี้ใช้อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath) เป็นแหล่งให้คลื่นเสียง ส่วนวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นเป็นปฏิกิริยาเกิดภายใต้อุณหภูมิและความดัน

สูงโดยอุณหภูมิที่ใช้อยู่ที่ 50-250 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดขึ้นภายในปฏิกรณ์ (reactor) ซึ่งเป็นระบบปิด การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอพาไทต์ด้วยวิธีนี้จะได้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกสูง โดยการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอพาไทต์จากกระบวนการทั้งสองดำเนินการภายใต้ปฏิกิริยา 3 ปฏิกิริยาระหว่างเปลือกไข่กระเช้และแหล่งฟอสเฟต 3 ชนิด ได้แก่ แคลเซียมฟอสเฟต ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) และกรดฟอสฟอริก ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) การสังเคราะห์โดยใช้แคลเซียมฟอสเฟตและแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส นาน 12 และ 25 ชั่วโมง จะได้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่บริสุทธิ์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีเฟสอื่นๆ ปนอยู่ การตรวจสอบเฟสต่างๆ ในผลิตภัณฑ์ใช้เทคนิค FTIR จากพื้นผิวจากเครื่อง scanning electron microscopy (SEM) พบว่าไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนส่วนการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอพาไทต์ด้วยวิธีโซโนเคมีคัลภายใต้ปฏิกิริยาทั้งสามไม่สามารถเกิดขึ้นได้

Jai et al. (2007) ได้ทำการทดลองนำเปลือกไข่ที่ได้จากการผลิตขนมมาผ่านกระบวนการแคลซิเนชันโดยการนำเปลือกไข่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจากนั้นนำเปลือกไข่มาบดและคัดแยกด้วยตระแกรงที่ขนาด 40-100 mesh นำเปลือกไข่ที่ได้มาบดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสาร โครเมียม ตะกั่วและแคดเมียม พบว่าการดูดซับแคดเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวดูดซับเพิ่มขึ้น ส่วนการดูดซับโครเมียมใช้ปริมาณสารดูดซับเริ่มต้นจาก 2-4 กรัม ที่ปริมาณตัวดูดซับ 4 กรัม พีเอชประมาณ 11 ความสามารถในการดูดซับโครเมียมสูงถึง 82.5%

Gergely et al. (2010) ได้ทำการผลิต HAp จากเปลือกไข่โดยนำเปลือกไข่มาทำความสะอาดจากนั้นนำไปเผาที่ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้แคลเซียมออกไซด์จากนั้นนำไปโม่ใน ball mill 5 ชั่วโมงที่ความเร็วรอบ 4000 rpm และ โม่ใน attritor mill 10 ชั่วโมงที่ความเร็วรอบ 350 rpm ทำการศึกษาโครงสร้างของ HAp ที่ได้ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) และเครื่อง SEM พบว่า HAp จาก ball mill จะมี อนุภาคหยาบแต่ผิวเรียบ ส่วนจาก attrition mill จะมีอนุภาคระดับนาโน

Issabayeva et al. (2010) ศึกษาการดูดซับไอออนของทองแดงโดยการทดลองแบบแบทช์ ซึ่งใช้ ถ่านกัมมันต์จากเปลือกปาล์ม โดยแบ่งการทดลองเป็นสามชุดหลักคือ ใช้สารละลายทองแดงเพียงอย่างเดียว สารละลายทองแดงผสมกรดจำพวกมาโนลิก สารละลายทองแดงผสมกรดบอริกและ สารละลาย

ทองแดงผสมตะกั่ว พบว่าถ่านกัมมันต์จากเปลือกปาล์มมีความสามารถในการดูดซับสูงที่พีเอชระหว่าง 3-5 และศึกษาการดูดซับในสารละลายที่มีการผสมกันระหว่างทองแดงและตะกั่ว พบว่าการดูดซับทองแดงไม่ได้มีความแตกต่างมากนักกับการดูดซับในสารละลายทองแดงเดี่ยวๆ โดยเฉพาะที่พีเอช 5

Flores et al. (2013) ได้ทำการทดลองดูดซับไอออนของแคดเมียมโดยใช้เปลือกไข่ไก่ โดยนำเปลือกไข่ไก่มาบดให้มีขนาด 0.95 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์จากสาร  $Cd(NO_3)_2$  และทำการศึกษาผลของ อุณหภูมิ ผลของพีเอช ที่มีต่อการดูดซับ พบว่าที่พีเอชมีค่าสูง (พีเอชเท่ากับ 6) ตัวดูดซับมีความสามารถในการดูดซับได้สูง ส่วนที่อุณหภูมิสูง (35 องศาเซลเซียส) ตัวดูดซับมีความสามารถในการดูดซับสูง จากนั้นทำการศึกษาลักษณะของเปลือกไข่ไก่ด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง SEM พบว่ามีพื้นที่ผิว 0.07 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.00022 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน 13.2 นาโนเมตร

Ramesh et al. (2013) ได้ทำการทดลองดูดซับไอออนของตะกั่วโดยใช้ HAp โดยศึกษาผลของเวลาในการบำบัด ปริมาณของ HAp ที่ใช้บำบัด ผลของพีเอช พบว่าปริมาณที่เหมาะสมของ HAp ที่ใช้บำบัดคือ 0.12 g/l เวลาในการบำบัด 1 ชั่วโมง HAp มีความจุ 357.14 mgPb(II)/g of HAp ซึ่งสมการการดูดซับและจลนพลศาสตร์ ของ Pb(II) เป็นไปตามสมการ pseudo second-order

### บทที่ 3

#### วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

##### 3.1 วัสดุ

###### 3.1.1 วัตถุดิบ (Raw material)

- เปลือกไข่ไก่ ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากร้านค้าโดยรอบมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ดังภาพประกอบที่ 3-1



ภาพประกอบที่ 3-1 เปลือกไข่ไก่

- ถ่านกัมมันต์ทางการค้าชนิด CGC-11A ผลิตจากกะลามะพร้าว มีพื้นที่ผิว 1000-1100 m<sup>3</sup>/g

##### 3.2 สารเคมี

- กรดฟอสฟอริก (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) บริษัท Mallinckrodt Chemicals
- กรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) บริษัท BAKER ANALYZED A.C.S Reagent
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl) บริษัท BAKER ANALYZED A.C.S Reagent
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริษัท QReC New Zealand
- เกล็ดไนเตรด (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) บริษัท VWR International Ltd., England



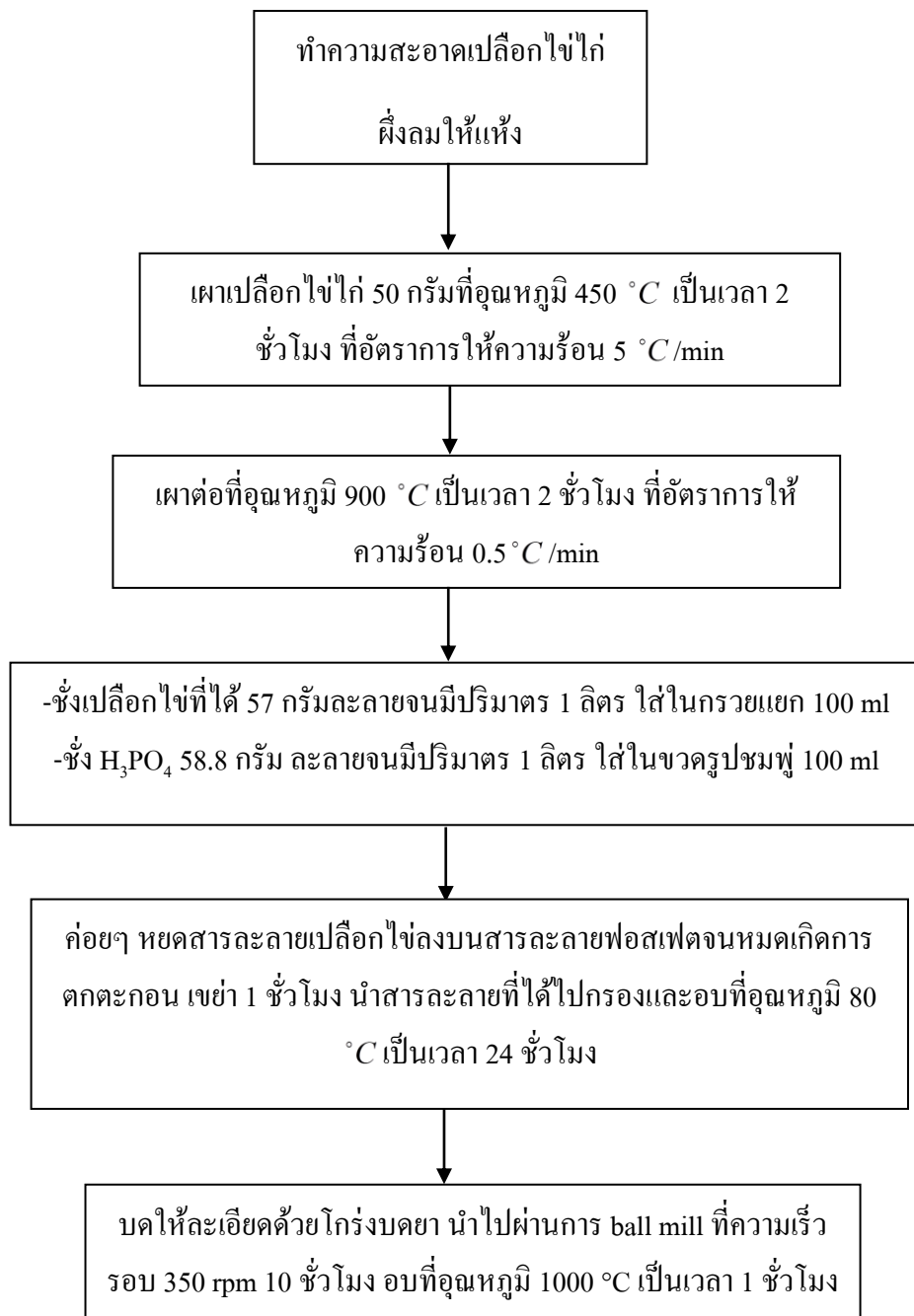
- คอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) บริษัท BAKER ANALYZED  
A.C.S Reagent
- โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA, MW = 85,000-124,000) บริษัท Aldrich USA
- น้ำตาลทรายขาว

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์

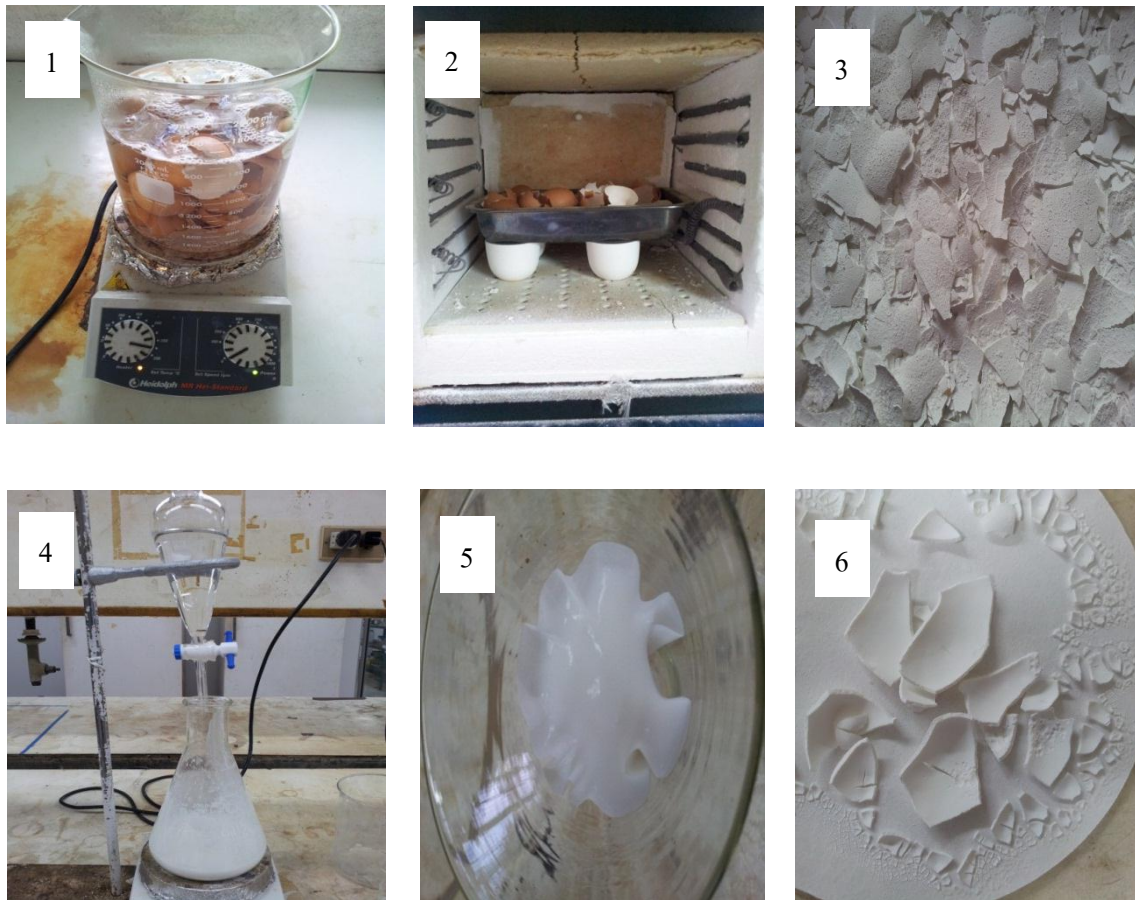
- เครื่องชั่ง
- ตู้อบ
- โกร่งบดยา
- เครื่องเขย่าปรับอุณหภูมิได้
- เครื่องวัด Particle Size Analyzer (MASTERSIZER 2000)
- เครื่องปั่น
- เครื่องวัดพีเอช บริษัท DENVER INSTRUMENT
- จานเพาะเชื้อ
- ซ้อนตักสาร
- ขวดน้ำกลั่น
- กระดาษกรอง
- ขวดรูปชมพู่
- กรวยแยก
- ขวดปรับปริมาตร
- กระบอกตวง
- syringe filter 0.45 ไมโครเมตร

### 3.4 การเตรียมวัสดุ

3.4.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ (HAp) ด้วยวิธีตกตะกอนแสดงดังภาพประกอบที่ 3-2 และ 3-3

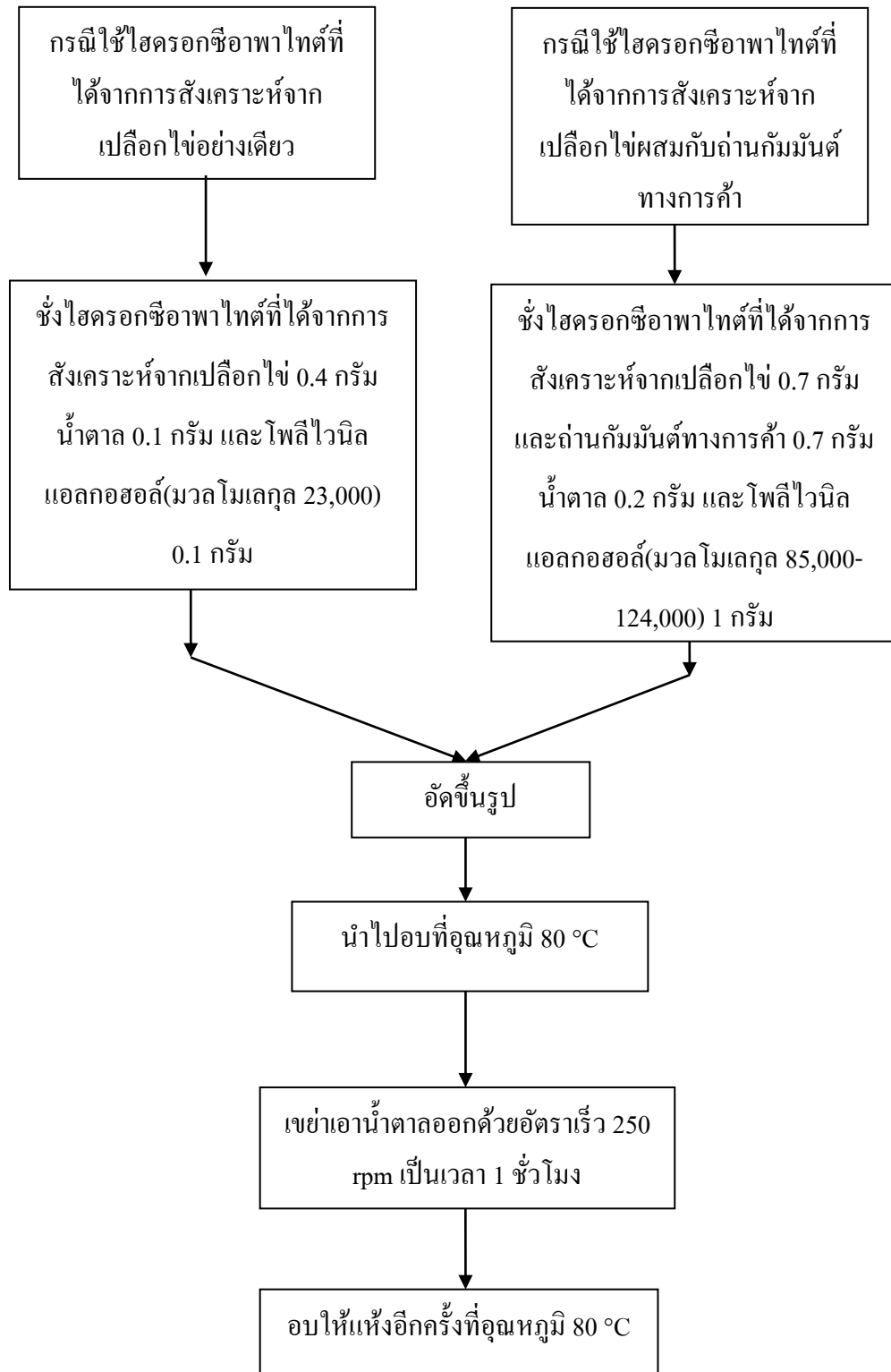


ภาพประกอบที่ 3-2 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ (HAp) ด้วยวิธีตกตะกอน



ภาพประกอบที่ 3-3 การสังเคราะห์ HAp จากเปลือกไข่ไก่ด้วยวิธีตกตะกอน

### 3.4.2 การขึ้นรูปตัวดูดซับแบบเม็ด (Pellet)



ภาพประกอบที่ 3-4 การขึ้นรูปตัวดูดซับแบบเม็ด (Pellet)



ภาพประกอบที่ 3-5 ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากถ่านกัมมันต์ทางการค้า



ภาพประกอบที่ 3-6 ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้า



ภาพประกอบที่ 3-7 ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากถ่านกัมมันต์ทางการค้าผสมกับไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่



ภาพประกอบที่ 3-8 ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ได้จากไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่

### 3.5 ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุ

ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุ โดยคุณสมบัติที่สนใจศึกษาได้แก่

- 3.5.1 รูพรุน วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-5800 LV (SEM5800)
- 3.5.2 ปริมาณโลหะหนักที่มีอยู่ในวัสดุดูดซับหลังดูดซับ นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer (AAS) โดยก่อนฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องเพื่อทำการวิเคราะห์ ต้องเขย่าให้ตัวอย่างเข้ากันดีเพื่อให้ความเข้มข้นของโลหะที่ปนเปื้อนอยู่กระจายตัวอย่างทั่วถึงกัน
- 3.5.3 ตรวจสอบสารที่สังเคราะห์ได้ โดยนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF (X-ray fluorescence) และ XRD (X-ray diffraction)
- 3.5.4 วิเคราะห์ iodine number เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับของตัวดูดซับในเบื้องต้น ตามมาตรฐาน ASTM D4607 - 94

### 3.6 การเตรียมน้ำปนเปื้อนสังเคราะห์

เตรียมสารละลายของน้ำปนเปื้อนที่ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ของตะกั่วและทองแดง โดยละลายตะกั่วและทองแดงที่อยู่ในรูปของ  $Pb(NO_3)_2$  และ  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ในน้ำกลั่น สารละลายดังกล่าวจะถูกเก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อใช้เป็นสารละลายตั้งต้น สำหรับเจือจางที่ความเข้มข้นต่างๆ

น้ำปนเปื้อนที่ใช้ในการทดลองมี 2 ประเภท ได้แก่

-น้ำปนเปื้อนตะกั่ว                      -น้ำปนเปื้อนทองแดง

### 3.7 วิธีการทดลอง

#### 3.7.1 ศึกษาเวลาสมดุล

ศึกษาเวลาสมดุล (Equilibrium time) ของการบำบัดน้ำปนเปื้อนตะกั่วและทองแดง สังกะสีด้วย ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ โดยการทดลองแบบแบทช์มีขั้นตอน ดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายปนเปื้อนตะกั่ว หรือทองแดง ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิตร ในขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิตร
2. นำตัวดูดซับชนิดอัดเม็ดที่ขึ้นรูปจากไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่อย่างเดียวยาลง ในตัวอย่างน้ำที่เตรียมไว้
3. นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาทีทำการเก็บตัวอย่าง สารละลายปริมาตร 2 มิลลิตร ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 8 ชั่วโมงจากนั้นจะเก็บตัวอย่าง ทุกๆ 24 ชั่วโมง จนครบเวลา 120 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนออกจากสารละลายตัวอย่างด้วย Syringe filter ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร เจือจางด้วยน้ำกลั่นอีก 2 มิลลิตร
5. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักที่เวลาต่างๆด้วยเครื่อง AAS (Atomic Absorption spectrophotometer) โดยก่อนฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ ต้องเขย่าตัวอย่าง ให้เข้ากันดีเพื่อให้ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่กระจายอย่างทั่วถึงกัน
6. ทำการทดลองตามขั้นตอนดังกล่าว 3 ซ้ำ สำหรับโลหะหนักแต่ละชนิด



ภาพประกอบที่ 3-9 ชุดการทดลองแบบแบทช์ในการศึกษาเวลาในการเข้าสู่สมดุล

### 3.7.2 ศึกษาชนิดและลักษณะของตัวดูดซับ

ศึกษาประสิทธิภาพของตัวดูดซับแต่ละชนิดทั้งแบบผงและแบบอัดเม็ด ในน้ำเสียสังเคราะห์ปนเปื้อนทองแดงและตะกั่ว โดยการทดลองแบบแบทช์มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายปนเปื้อนตะกั่วและทองแดงความเข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร
2. เตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่แบบผง 0.4 กรัม แบบอัดเม็ด 0.4 กรัม ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้าแบบผง 0.4 กรัม แบบอัดเม็ด 0.4 กรัม ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบผง 0.4 กรัม แบบอัดเม็ด 0.4 กรัม
3. นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 2 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 30 นาที
4. นำสารละลายไปกรองตะกอนออกด้วย Syringe filter ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตรเจือจางด้วยน้ำกลั่นอีก 2 มิลลิลิตร
5. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักที่เวลาต่างๆด้วยเครื่อง AAS (Atomic Absorption spectrophotometer) โดยก่อนฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ ต้องเขย่าตัวอย่างให้เข้ากันดีเพื่อให้ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่กระจายอย่างทั่วถึงกัน
6. ทำการทดลองตามขั้นตอนดังกล่าว 3 ซ้ำ สำหรับโลหะหนักแต่ละชนิดและสำหรับแต่ละตัวดูดซับ

### 3.7.3 ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก ไอโซทอมและจลนพลศาสตร์

ศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักทองแดงและตะกั่วในน้ำเสียสังเคราะห์บนตัวดูดซับแบบอัดเม็ดซึ่งขึ้นรูปจาก HAp เปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A โดยผลการทดลองสามารถนำไปวิเคราะห์ไอโซทอมและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับได้

1. เตรียมสารละลายปนเปื้อนตะกั่วและทองแดงความเข้มข้น 10, 20, 50, 100 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ปรับพีเอชเป็น 4.5 และ 5 ในตอนเริ่มต้นบำบัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์



3. นำตัวดูดซับที่ผ่านการขึ้นรูปที่ประกอบไปด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ 0.7 กรัมและถ่านกัมมันต์ทางการค้า 0.7 กรัม ใส่ในน้ำตัวอย่างที่เตรียมไว้
4. นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 2 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที จนครบ 3 ชั่วโมง 30 นาที
5. นำสารละลายไปกรองตะกอนออกด้วย Syringe filter ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตรเจือจางด้วยน้ำกลั่นอีก 2 มิลลิลิตร
6. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักที่เวลาต่างๆด้วยเครื่อง AAS (Atomic Absorption spectrophotometer) โดยก่อนฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ ต้องเขย่าตัวอย่างให้เข้ากันดีเพื่อให้ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่กระจายอย่างทั่วถึงกัน
7. ทำการทดลองตามขั้นตอนต่างๆ โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของน้ำปนเปื้อนและทำการทดลองตามขั้นตอนดังกล่าว 3 ซ้ำต่อหนึ่งความเข้มข้น

#### 3.7.4 ศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอโมไดนามิกส์

ศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอโมไดนามิกส์ ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วโดยตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ขึ้นรูปจาก HAp เปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพื่ออธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาและพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

1. เตรียมสารละลายปนเปื้อนตะกั่วและทองแดง ความเข้มข้น 10 20 50 100 และ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร
2. ปรับพีเอชเป็น 4.5 สำหรับสารละลายตะกั่วและ 5 สำหรับสารละลายทองแดง ในตอนเริ่มต้นบำบัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์
3. นำตัวดูดซับที่ผ่านการขึ้นรูปที่ประกอบไปด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ 0.7 กรัมและถ่านกัมมันต์ทางการค้า 0.7 กรัม ใส่ในน้ำตัวอย่างที่เตรียมไว้
4. ขวดรูปชมพู่ไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างสารละลายปริมาตร 2 มิลลิลิตร ทุกๆ 15 นาที จนครบ 3 ชั่วโมง 30 นาที

5. นำสารละลายไปกรองตะกอนออกด้วย Syringe filter ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตรเจือจางด้วยน้ำกลั่นอีก 2 มิลลิลิตร
6. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักที่เวลาต่างๆด้วยเครื่อง AAS (Atomic Absorption spectrophotometer) โดยก่อนฉีดตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ ต้องเขย่าตัวอย่างให้เข้ากันดีเพื่อให้ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่กระจายอย่างทั่วถึงกัน
7. ทำการทดลองตามขั้นตอนต่างๆ โดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 45 และ 65 องศาเซลเซียสและทำการทดลองตามขั้นตอนดังกล่าว 3 ซ้ำต่อหนึ่งความเข้มข้น

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุ

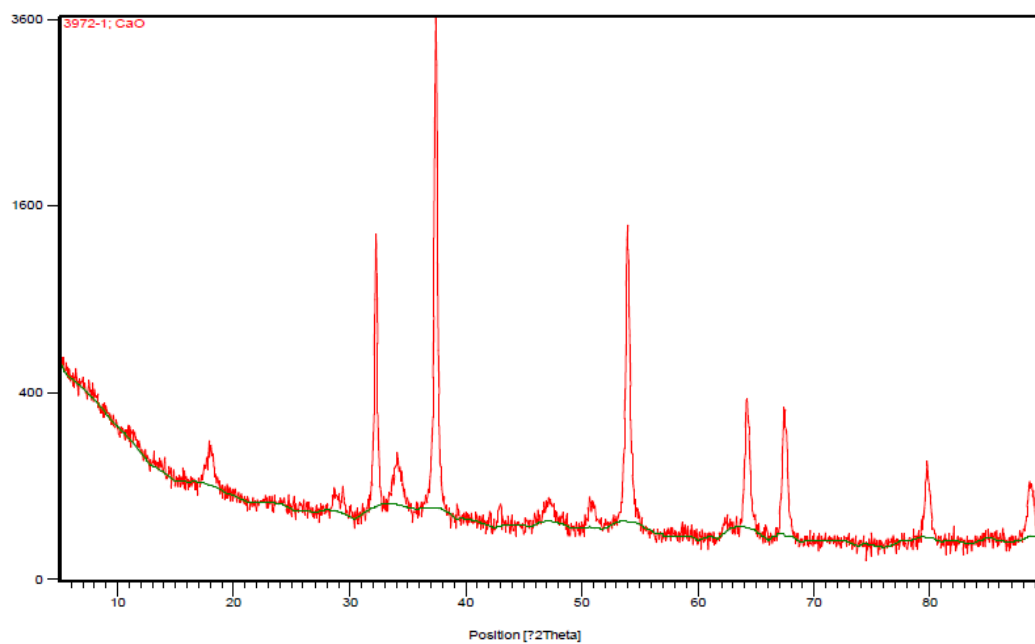
ผลการศึกษาเปลือกไข้ไก่ที่ผ่านการแคลไซต์ด้วยเทคนิค XRF แสดงดังตารางที่ 4-1 จากผลการวิเคราะห์เปลือกไข้ไก่ที่ผ่านการแคลไซต์พบว่ามีการเชื่อมออกไซด์อยู่ 83.134% โดยปรากฏพีคของแคลเซียมออกไซด์ในตำแหน่งที่  $2\theta = 32.3, 37.4, 53.9, 64.2, 67.5, 79.72$  และจากผลการศึกษา HAp จากเปลือกไข้ไก่ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพประกอบที่ 4-2 จากผลการวิเคราะห์ HAp จากเปลือกไข้ไก่ด้วยเทคนิค XRD พบสารที่สังเคราะห์ได้เกิดเป็น HAp โดยมีพีคตรงกันกับพีค HAp มาตรฐาน โดยพบแคลเซียมออกไซด์ปะปนอยู่บ้างในปริมาณน้อย

พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ HAp เปลือกไข้ไก่แบบอัดเม็ดมีความขรุขระไม่เป็นระเบียบทำให้ตัวดูดซับมีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งพื้นที่ผิวถือเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการดูดซับ โดยตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าก็จะมีโอกาสในการดูดซับโลหะหนักได้มากกว่า และจากการศึกษาพื้นที่ผิวของตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่าพื้นที่ผิวตัวดูดซับก่อนการบำบัดมีรูพรุนอยู่จำนวนมาก และมีความขรุขระอยู่ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4-3(1) หลังจากนำไปดูดซับโลหะหนักพื้นที่ผิวตัวดูดซับถูกปกคลุมด้วยอนุภาคของโลหะหนัก โดยอนุภาคของทองแดงมีลักษณะเป็นอนุภาคกลมเล็กเรียงตัวกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายไปทั่วพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ ส่วนอนุภาคของตะกั่วมีลักษณะเป็นอนุภาคกลมเล็กเช่นกันแต่จะจับตัวอยู่เป็นกลุ่มก้อนไม่กระจายตัวเหมือนทองแดง

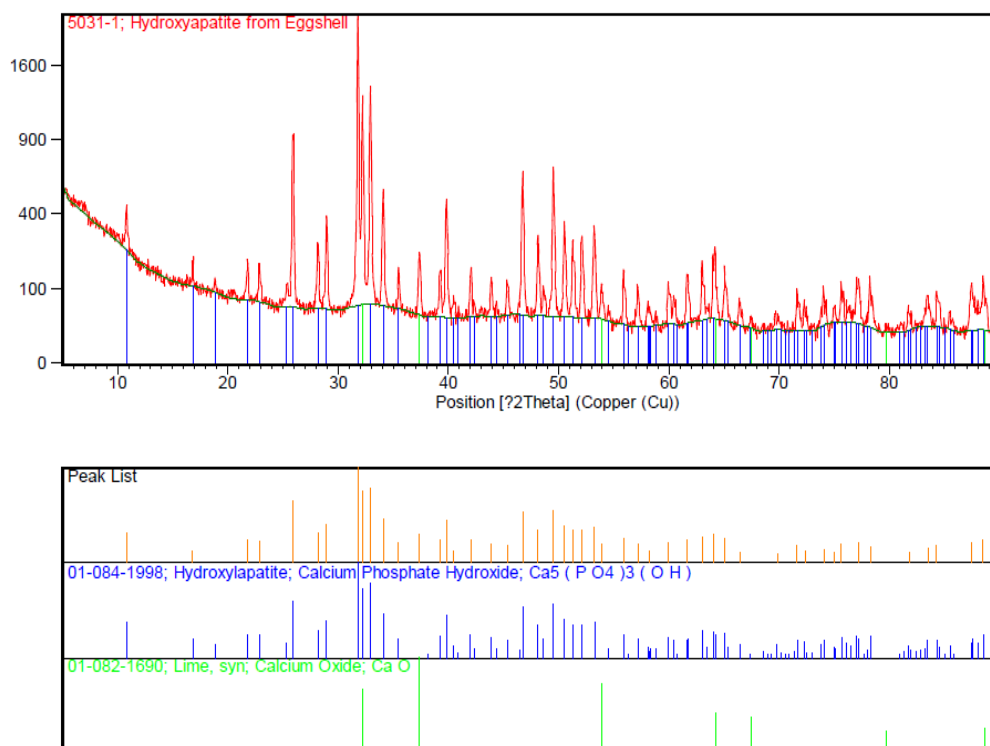
การเปรียบเทียบการดูดซับของ HAp จากเปลือกไข้ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า CGC-11A ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ iodine number ตามมาตรฐาน ASTM D4607 – 94 พบว่า HAp จากเปลือกไข้ไก่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า CGC-11A โดย HAp จากเปลือกไข้ไก่มีค่า iodine number เท่ากับ 787.82 มิลลิกรัมต่อกรัมและถ่านกัมมันต์ทางการค้า CGC-11A มีค่า iodine number เท่ากับ 651.83 มิลลิกรัม ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในการใช้ HAp จากเปลือกไข้ไก่ดูดซับ Cu(II) และ Pb(II) ที่ HAp จากเปลือกไข้ไก่มีประสิทธิภาพสูงกว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า CGC-11A

ตารางที่ 4-1 แสดงปริมาณของธาตุองค์ประกอบต่างๆ ในเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการแคลไซต์

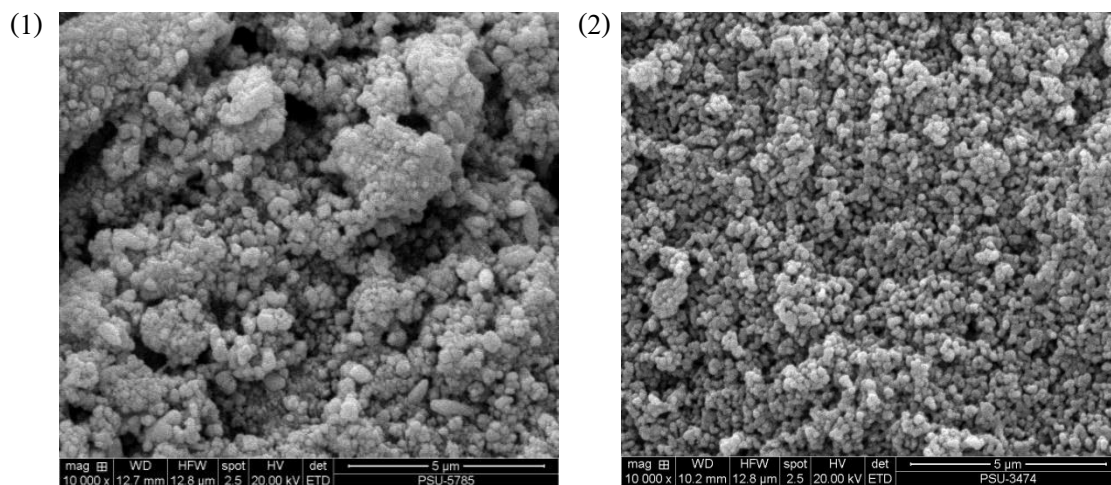
Analyte	Calibration status	Compound formula	Concentration(%)
Mg	Calibrated	MgO	1.120
P	Calibrated	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.363
S	Calibrated	SO <sub>3</sub>	0.205
K	Calibrated	K <sub>2</sub> O	0.082
Ca	Calibrated	CaO	83.134
Sr	Calibrated	SrO	0.070



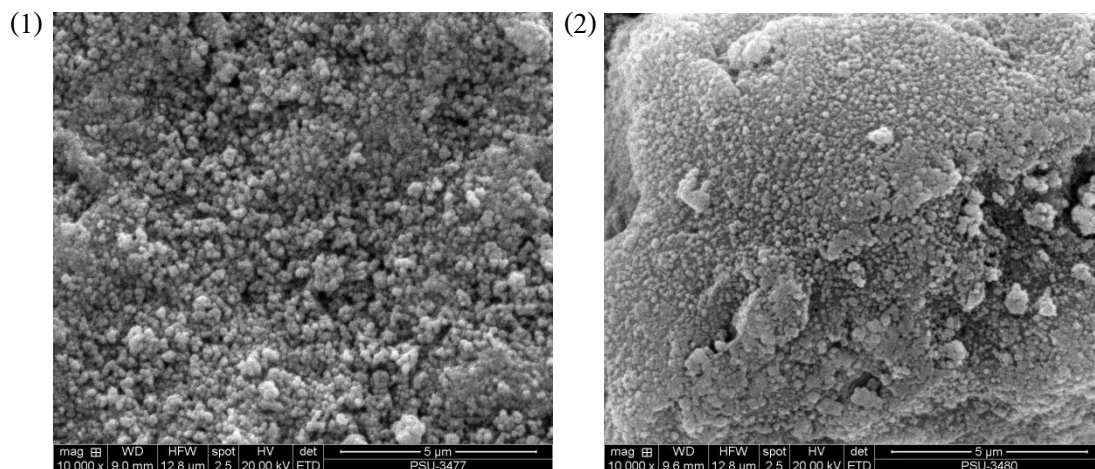
ภาพประกอบที่ 4-1 พีคของการวิเคราะห์เปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการแคลไซต์ด้วยเทคนิค XRF



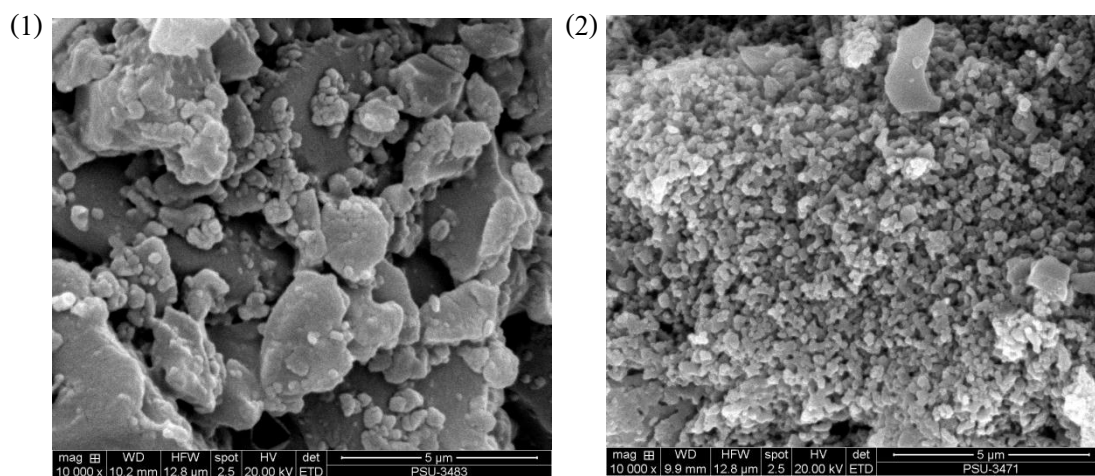
ภาพประกอบที่ 4-2 พิกซ์ของการวิเคราะห์ HAp ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD



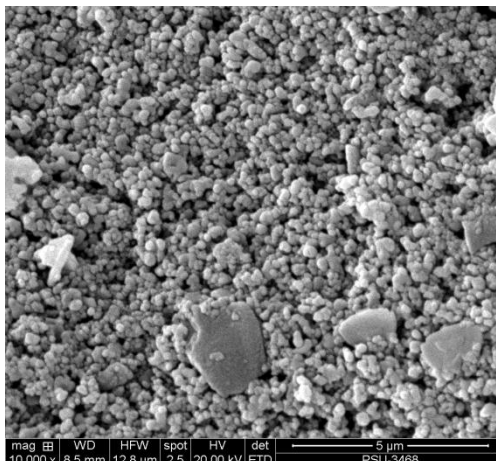
ภาพประกอบที่ 4-3 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ดด้วยเทคนิค SEM (1) ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่ ก่อนดูดซับ (2) ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่หลังการดูดซับทองแดงที่ความเข้มข้น 200 mg/L



ภาพประกอบที่ 4-4 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ดด้วยเทคนิค SEM (1) ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่หลังการดูดซับตะกั่วที่ความเข้มข้น 200 mg/L (2) ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A หลังดูดซับทองแดงที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 mg/L



ภาพประกอบที่ 4-5 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ดด้วยเทคนิค SEM (1) ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A หลังดูดซับตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 mg/L (2) ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HApเปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A หลังดูดซับทองแดงที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 mg/L

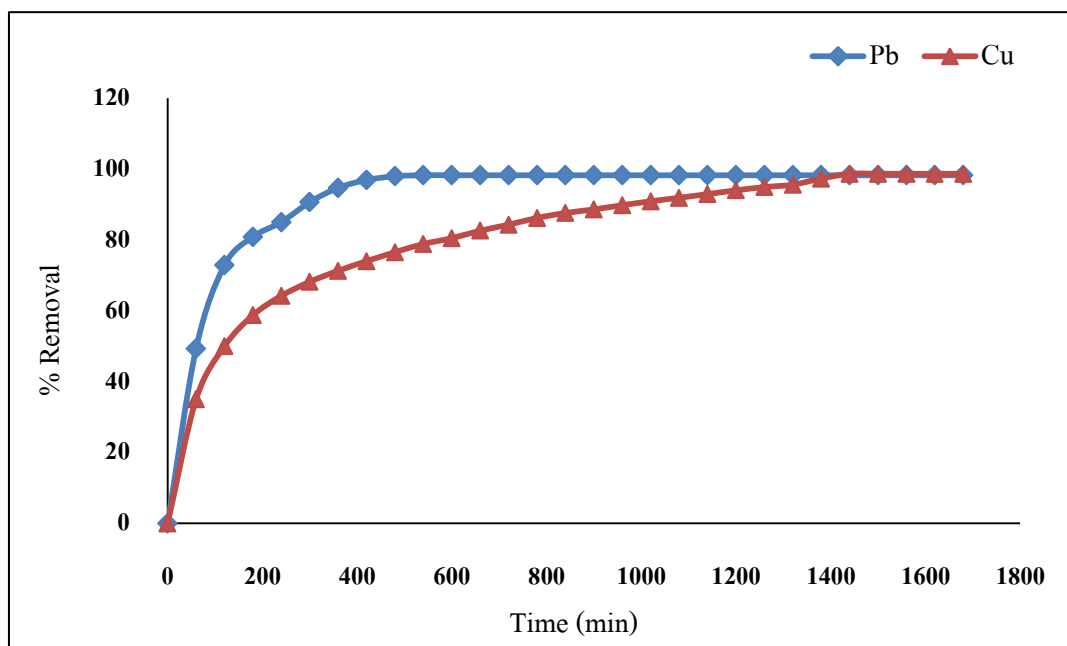


ภาพประกอบที่ 4-6 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวตัวดูดซับแบบอัดเม็ดด้วยเทคนิค SEM ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A หลังดูดซับตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 mg/L

#### 4.2 ศึกษาเวลาสมดุล

ผลของเวลาในการดูดซับแสดงดังภาพประกอบที่ 4-7 พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้นตามเวลา โดยประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงสูงถึง 83.28% เมื่อการดูดซับทองแดงเข้าสู่สมดุล และประสิทธิภาพในการดูดซับตะกั่วสูงถึง 98.47% เมื่อการดูดซับตะกั่วเข้าสู่สมดุล โดยความสามารถของการดูดซับทองแดงอยู่ที่ 27.40 มิลลิกรัมต่อกรัม และความสามารถในการดูดซับตะกั่วอยู่ที่ 27.35 มิลลิกรัมต่อกรัม เมื่อเข้าสู่สมดุลโดยการดูดซับทองแดงเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง ส่วนการดูดซับตะกั่วเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาประมาณ 9 ชั่วโมง

เนื่องจากในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ ตัวดูดซับยังคงมีบริเวณที่มีความไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) อยู่จำนวนมากจึงทำให้ในช่วงแรกมีการดูดซับเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไปประยะหนึ่งพื้นที่ที่ไวในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มลดลงเนื่องจากถูกจับด้วยโมเลกุลของโลหะหนักทำให้การดูดซับในช่วงหลังลดลงและเข้าสู่สมดุล



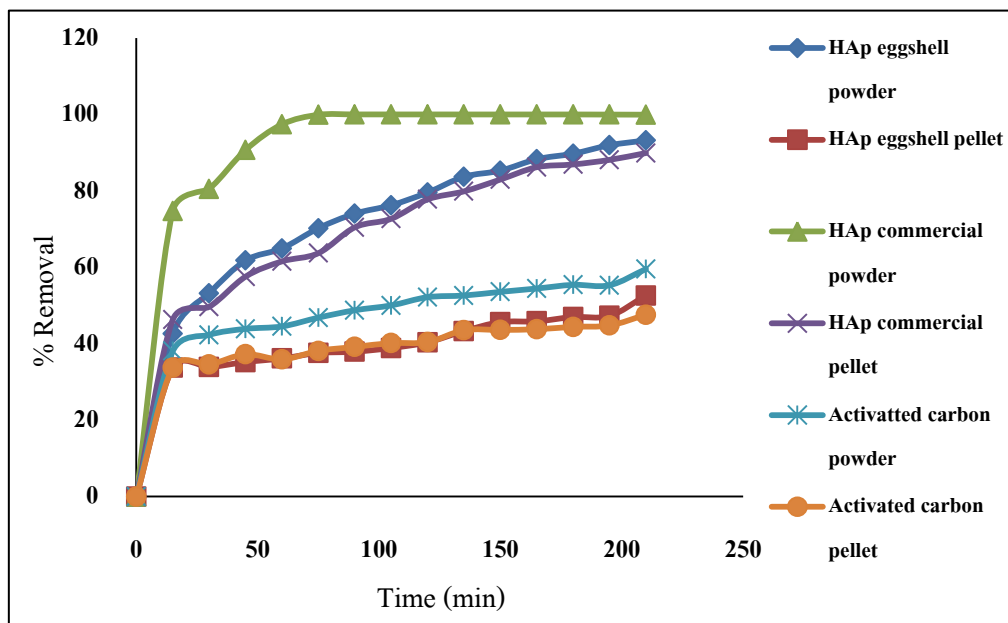
ภาพประกอบที่ 4-7 ผลของเวลาต่อการดูดซับทองแดงและตะกั่ว ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสีย สังกะสี 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด

#### 4.3 ศึกษาชนิดและลักษณะของตัวดูดซับ

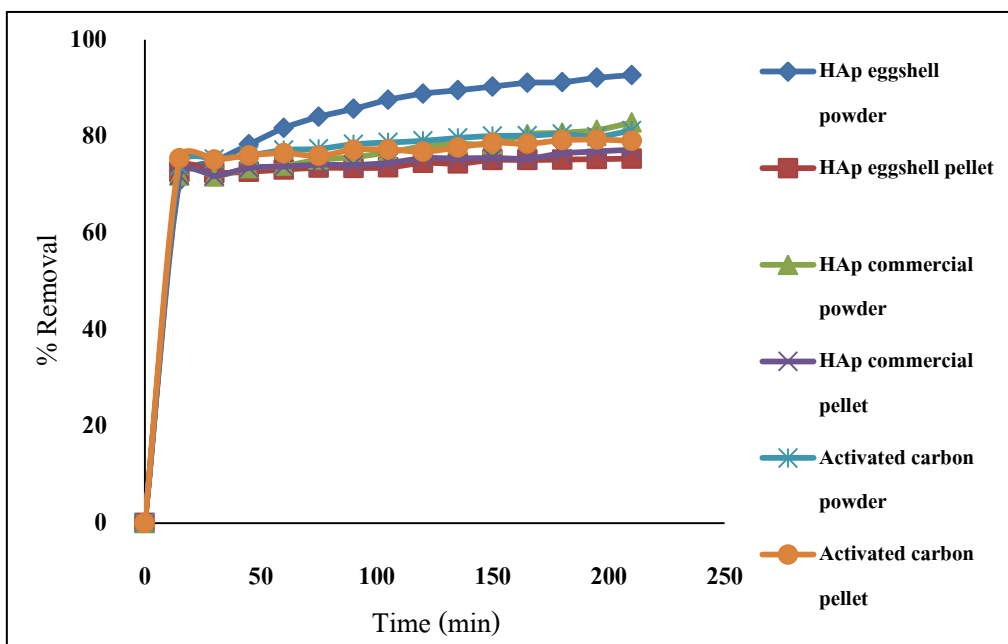
ผลการทดลองพบว่าประสิทธิภาพของการดูดซับและความสามารถในการดูดซับของทั้งทองแดงและตะกั่วเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลาในการบำบัดในทุกรูปแบบของตัวดูดซับแสดงดังภาพประกอบที่ 4-8 และ 4-9 โดยการดูดซับทองแดงพบว่า ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่แบบผงมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุดถึง 92.71% มีความสามารถในการดูดซับ 115.898 มิลลิกรัมต่อกรัม รองลงมาคือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้าแบบผง, ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบผง, ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบอัดเม็ด, ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้าแบบอัดเม็ดและไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่แบบอัดเม็ด ตามลำดับ สำหรับการดูดซับตะกั่ว ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้าแบบผงมีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงสุดถึง 99.93% มีความสามารถในการดูดซับ 124.91 มิลลิกรัมต่อกรัม รองลงมาคือไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่แบบผง และ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้าแบบอัดเม็ด, ถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบผง, ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่แบบอัดเม็ดและถ่านกัมมันต์ทางการค้าแบบอัดเม็ด ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ ตัวดูดซับยังคงมีบริเวณที่มีความไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) อยู่จำนวนมากจึงทำให้ในช่วงแรกมีการดูดซับเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่งพื้นที่ที่ไวในการเกิดปฏิกิริยาเริ่มลดลงเนื่องจากถูกจับด้วยโมเลกุลของโลหะหนัก และการใช้ตัวดูดซับ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้าแบบผงสารจะมีความบริสุทธิ์มากกว่าทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีกว่า อีกทั้งด้วยลักษณะ



ตัวดูดซับที่เป็นผงละเอียดทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าเพิ่มโอกาสในการที่สารละลายจะสัมผัสกับตัวดูดซับให้มากขึ้น



ภาพประกอบที่ 4-8 ประสิทธิภาพการดูดซับทองแดงที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน



ภาพประกอบที่ 4-9 ประสิทธิภาพการดูดซับตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของน้ำเสียสังเคราะห์ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน

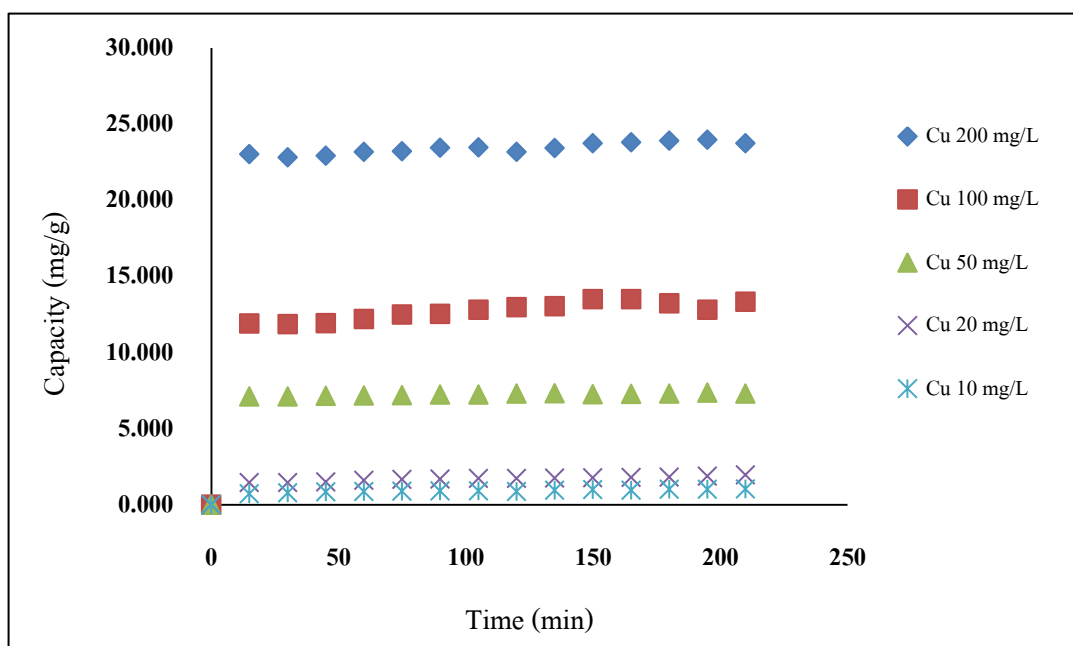
ตารางที่ 4-2 ประสิทธิภาพในการดูดซับและความสามารถในการดูดซับของทองแดงและตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน

โลหะหนัก	ชนิดตัวดูดซับ	ประสิทธิภาพในการดูดซับ (%)	ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)
ทองแดง	HAp จากเปลือกไข่แบบผง	92.72	115.90
	HAp จากเปลือกไข่แบบอัดเม็ด	75.43	29.24
	HAp ทางการค้าแบบผง	82.91	103.63
	HAp ทางการค้าแบบอัดเม็ด	77.26	32.19
	ถ่านกัมมันต์ CGC-11A แบบผง	81.27	101.59
	ถ่านกัมมันต์ CGC-11A แบบอัดเม็ด	79.09	27.27
	ถ่านกัมมันต์ CGC-11Aผสม HAp เปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด	79.05	24.10
ตะกั่ว	HAp จากเปลือกไข่แบบผง	93.21	116.52
	HAp จากเปลือกไข่แบบอัดเม็ด	52.60	20.39
	HAp ทางการค้าแบบผง	99.94	124.92
	HAp ทางการค้าแบบอัดเม็ด	89.90	37.46
	ถ่านกัมมันต์ CGC-11A แบบผง	59.54	74.43
	ถ่านกัมมันต์ CGC-11A แบบอัดเม็ด	47.59	16.41
	ถ่านกัมมันต์ CGC-11Aผสม HAp เปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด	37.42	11.41

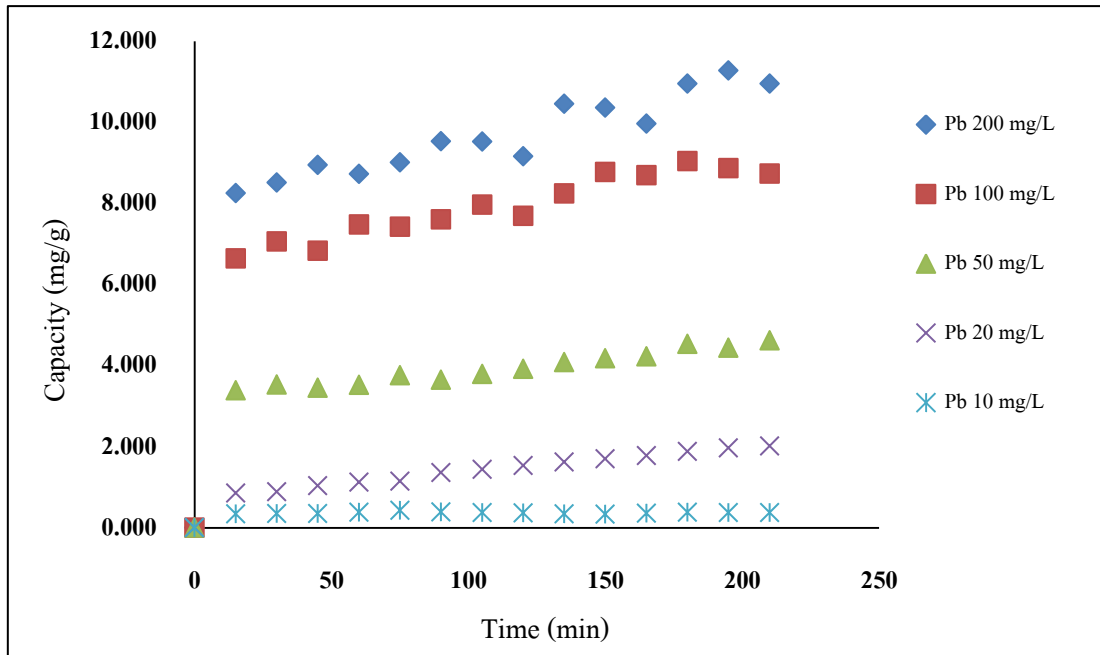
#### 4.4 ศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก

ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและตะกั่วที่พีเอช 5 สำหรับทองแดงและ 4.5 สำหรับตะกั่ว (Issaabayeva et al., 2010) ต่อความสามารถในการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ผสมกับถ่านกัมมันต์ทางการค้าแสดงในภาพที่ประกอบที่ 4-10 และ 4-11 พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่าเพิ่มมากขึ้น มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะหนักทองแดงและตะกั่วเพิ่มมากขึ้น เห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200

มิลลิกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับมีความสามารถในการดูดซับสูงสุดคือ 24.101 มิลลิกรัมต่อกรัมสำหรับการดูดซับทองแดงและ 11.410 มิลลิกรัมต่อกรัมสำหรับการดูดซับตะกั่ว รองลงมาคือที่ความเข้มข้น 100, 50, 20 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีความสามารถในการดูดซับคือ 11.99, 6.52, 1.73 และ 0.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับสำหรับการดูดซับทองแดง และ 9.13, 4.63, 1.78 และ 0.43 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับสำหรับการดูดซับตะกั่ว พบว่าการดูดซับไอออนของโลหะหนักเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 20 นาทีแรก ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นมีผลทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นในสารละลายและความเข้มข้นที่ผิวหน้าของตัวดูดซับ ส่งผลให้เกิดแรงผลักดันที่มากขึ้น ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของน้ำเสียสังเคราะห์ มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนของทองแดงและตะกั่วเพิ่มมากขึ้น



ภาพประกอบที่ 4-10 ผลของความเข้มข้นต่อการดูดซับทองแดงโดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง ถ่านกัมมันต์ CGC-11A และ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด ที่พีเอช 5

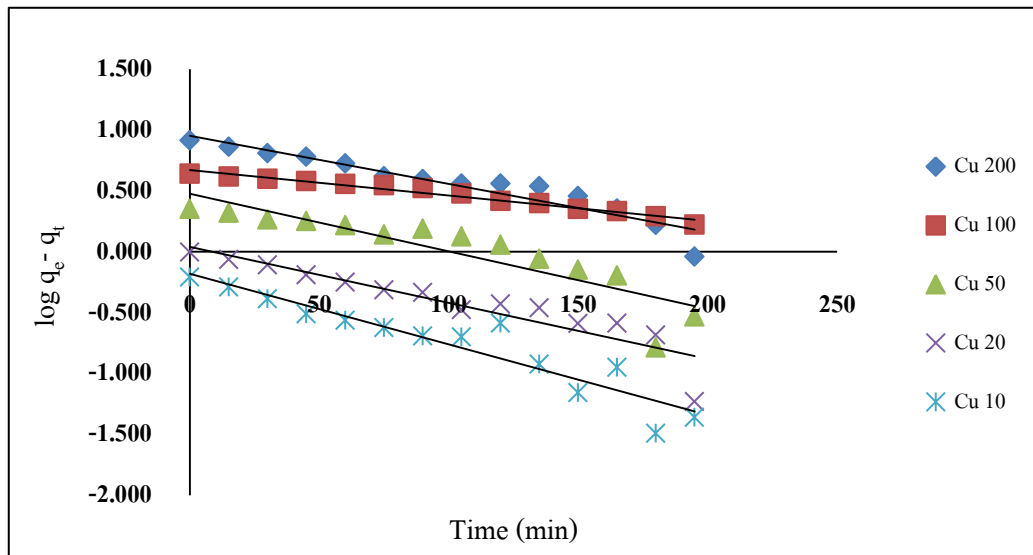


ภาพประกอบที่ 4-11 ผลของความเข้มข้นต่อการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่างถ่านกัมมันต์ CGC-11A และ HAp จากเปลือกไข่ไก่แบบอัดเม็ด ที่พีเอช 4.5

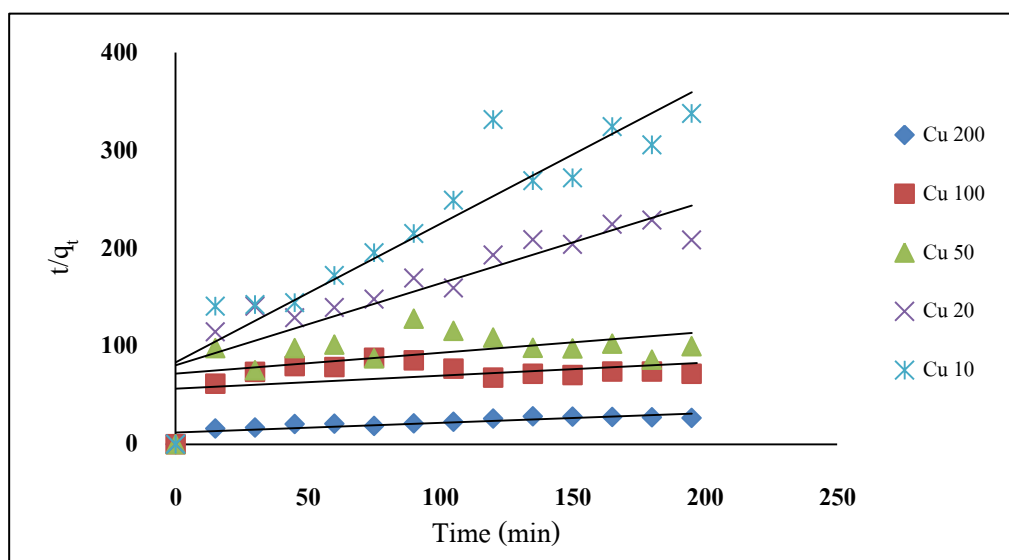
#### 4.5 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ

การใช้สมการ pseudo first order และ pseudo second order ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วแสดงดังภาพประกอบที่ 4-12, 4-13, 4-14 และ 4-15 ผลการทดลองพบว่าการดูดซับทองแดงสมการ pseudo-first order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าสมการ pseudo-second order ส่วนการดูดซับตะกั่วสมการ pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า pseudo-first order สังเกตได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่มีความใกล้เคียง 1 มากกว่า และยังสังเกตได้จากค่าความสามารถในการดูดซับแบบคำนวณ ( $q_{cal}$ ) ที่ได้จากสมการ pseudo-first order มีความใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการดูดซับจากการทดลอง ( $q_{exp}$ ) สำหรับการดูดซับทองแดง และค่าความสามารถในการดูดซับแบบคำนวณ ( $q_{cal}$ ) ที่ได้จากสมการ pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการดูดซับจากการทดลอง ( $q_{exp}$ ) สำหรับการดูดซับตะกั่วดังแสดงในตารางที่ 4-3 ดังนั้นการดูดซับไอออนของทองแดงด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A เป็นการดูดซับที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ซึ่งมีสมมติฐานว่าไม่มีการแยกออกของโมเลกุลที่ถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับ ส่วนการดูดซับไอออนของตะกั่วด้วยไฮดรอกซี

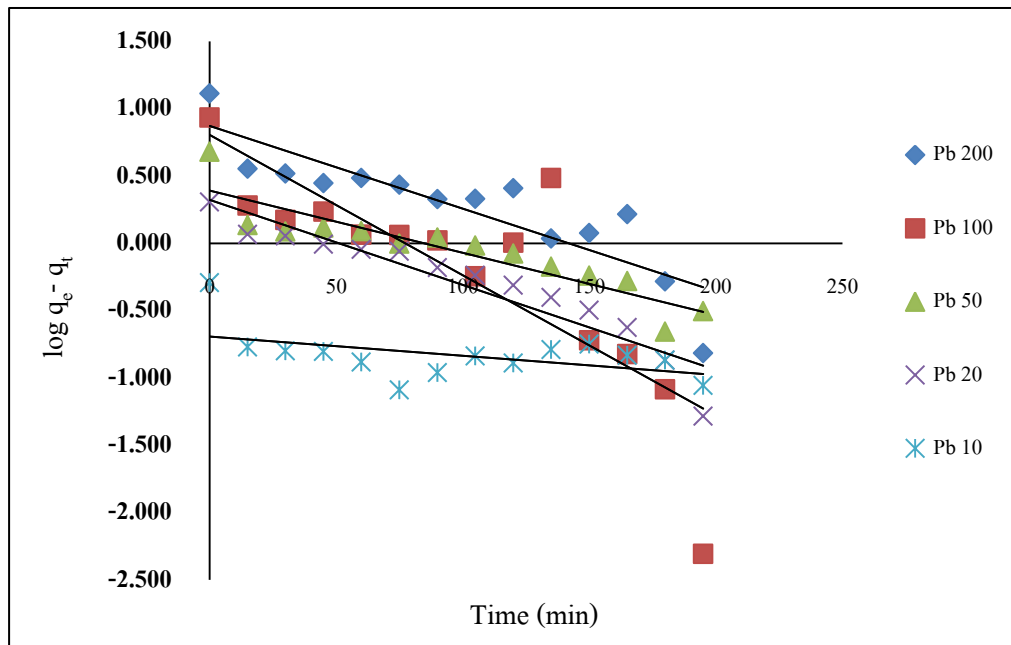
อาพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี ที่เกิดจากการใช้ไอเล็กตรอนร่วมกันของไอออนตะกั่วร่วมกับไอออนของตัวดูดซับ



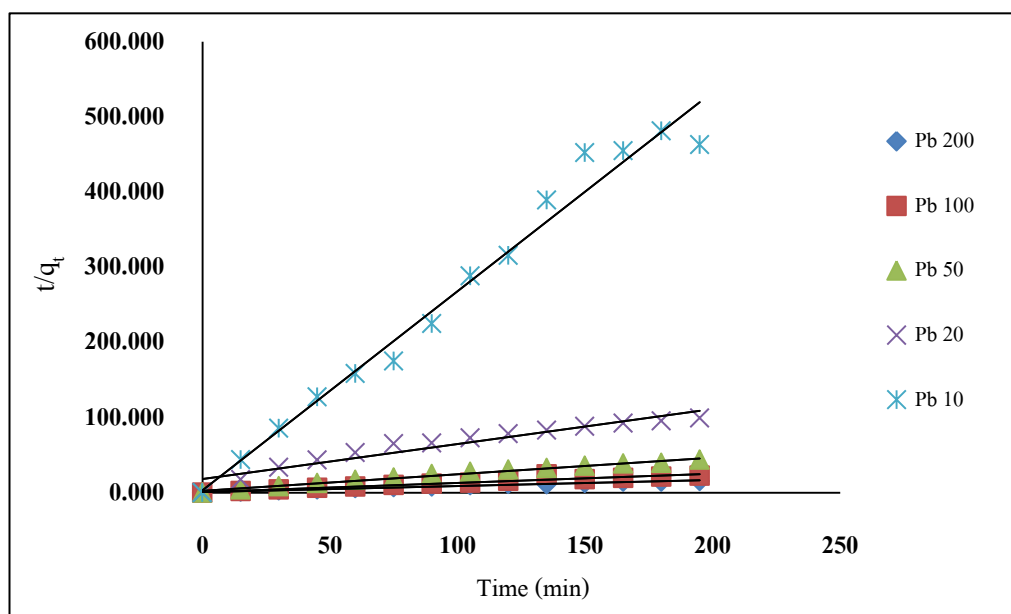
ภาพประกอบที่ 4-12 จลนพลศาสตร์การดูดซับของแดงเมื่อใช้สมการ Pseudo-first order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 5



ภาพประกอบที่ 4-13 จลนพลศาสตร์การดูดซับของแดงเมื่อใช้สมการ Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 5



ภาพประกอบที่ 4-14 จลนพลศาสตร์การดูดซับตะกั่วเมื่อใช้สมการ Pseudo-first order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A ทำการทดลองที่พีเอชเท่ากับ 4.5



ภาพประกอบที่ 4-15 จลนพลศาสตร์การดูดซับตะกั่วเมื่อใช้สมการ Pseudo-second order ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้ตัวดูดซับผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A ทำการทดลองที่พีเอชเท่ากับ 4.5

ตารางที่ 4-3 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและตะกั่ว

โลหะ หนัก	ความเข้มข้น (mg/L)	Pseudo-first order				Pseudo-second order			
		$q_c(\text{cal})$	$q_c(\text{exp})$	$k_1$	$R^2$	$q_c(\text{cal})$	$q_c(\text{exp})$	$k_2$	$R^2$
Cu(II)	10	0.659	0.621	0.013	0.9007	0.707	0.621	0.024	0.6937
	20	1.098	0.993	0.013	0.9602	1.193	0.993	8.722E-03	0.0238
	50	2.992	2.244	0.017	0.7937	4.704	2.244	6.267E-04	0.2035
	100	4.698	4.376	0.048	0.9703	7.502	4.376	3.129E-04	0.1559
	200	8.981	8.193	5.988E-03	0.8850	9.980	8.193	8.466E-04	0.8561
Pb(II)	10	0.203	0.509	3.224E-03	0.7536	0.378	0.509	2.033	0.9841
	20	2.099	2.018	0.015	0.6600	2.143	2.018	0.012	0.9229
	50	2.463	4.752	0.011	0.8245	4.523	4.752	0.019	0.9870
	100	6.396	8.544	0.024	0.8876	8.271	8.544	0.015	0.9295
	200	7.442	12.905	0.013	0.2330	12.547	12.905	7.300E-03	0.9780

#### 4.6 การศึกษา Adsorption Isotherm

ผลจากการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักทองแดงและตะกั่วในน้ำเสียสังเคราะห์ ที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดซึ่งผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า ที่พีเอช 4.5 สำหรับสารละลายตะกั่วและ 5 สำหรับทองแดงค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักอยู่ในช่วง 10 – 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองที่ได้นำมาวิเคราะห์ Adsorption Isotherm ของ Freundlich, Langmuir, Temkin และ Dubinin-Radushkevich, แสดงดังภาพประกอบที่ 4-16 ถึง 4-19 และได้ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของไอโซเทอมแสดงดังตารางที่ 4-4 เห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (Coefficient of determination,  $R^2$ ) ซึ่งเป็นค่าที่บอกให้ทราบว่าผลการทดลองที่ได้เข้ากับแบบจำลองได้มากน้อยเพียงใด

พบว่าแบบจำลองของ Temkin สามารถอธิบายการดูดซับของสารละลายตะกั่วได้ดี แสดงว่าการดูดซับตะกั่ว เป็นการดูดซับแบบหลายชั้นและพลังงานในการดูดซับจะลดลงเรื่อยๆ ในแต่ละชั้นของการดูดซับเนื่องจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิวของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับมีน้อยลง

แบบจำลองของ Freundlich สามารถอธิบายการดูดซับทองแดงได้ดี โดยการดูดซับทองแดง เกิดขึ้นได้ดีที่ความเข้มข้นต่ำ ซึ่งอธิบายได้โดยค่า  $1/n$  ที่ได้จากไอโซเทอม มีแนวทางคือกรณี  $1/n$  เท่ากับ 1 อธิบายถึงไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง ค่า  $1/n$  มากกว่า 1 อธิบายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับ และ  $1/n$  น้อยกว่า 1 อธิบายถึงปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Didem Ozcimen et al., 2009) ที่ได้ทำการศึกษการดูดซับทองแดงที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกเกาลัดและเมล็ดองุ่น ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) ผลการทดลองพบว่ามีความสอดคล้องกับไอโซเทอมของ Freundlich ซึ่งมีค่า  $1/n$  เท่ากับ 0.8196 สำหรับการใส่ถ่านกัมมันต์จากเปลือกเกาลัดเป็นตัวดูดซับ และ 0.7634 สำหรับการใส่ถ่านกัมมันต์จากเมล็ดองุ่นเป็นตัวดูดซับ

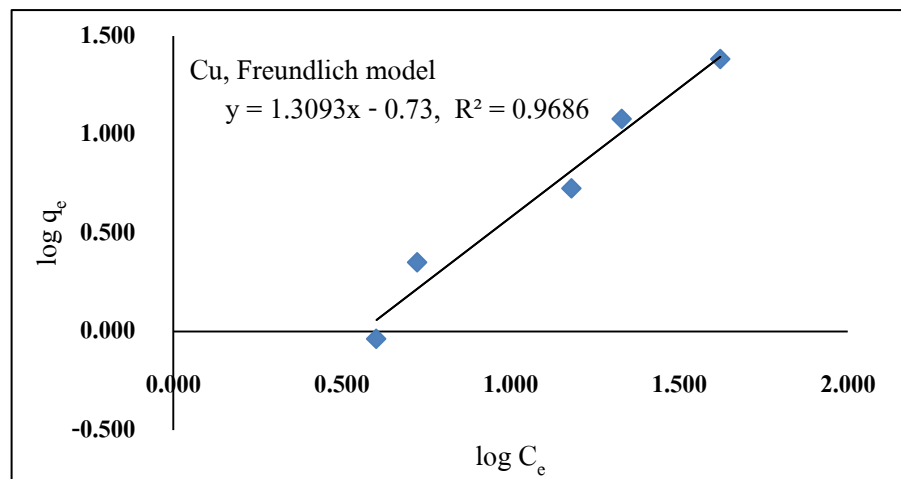
เมื่อพิจารณาค่าพลังงานอิสระในการดูดซับที่ได้จากการบำบัดตะกั่วและทองแดงโดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่กับถ่านกัมมันต์ทางการค้า โดยใช้แบบจำลองของ Dubinin-Radushkevich ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่ต้องการในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจาก bulk solution ไปยังที่ว่างการดูดซับ ซึ่งค่าที่ได้จากการดูดซับตะกั่วมีค่า 0.1358 กิโลจูลต่อโมล และการ



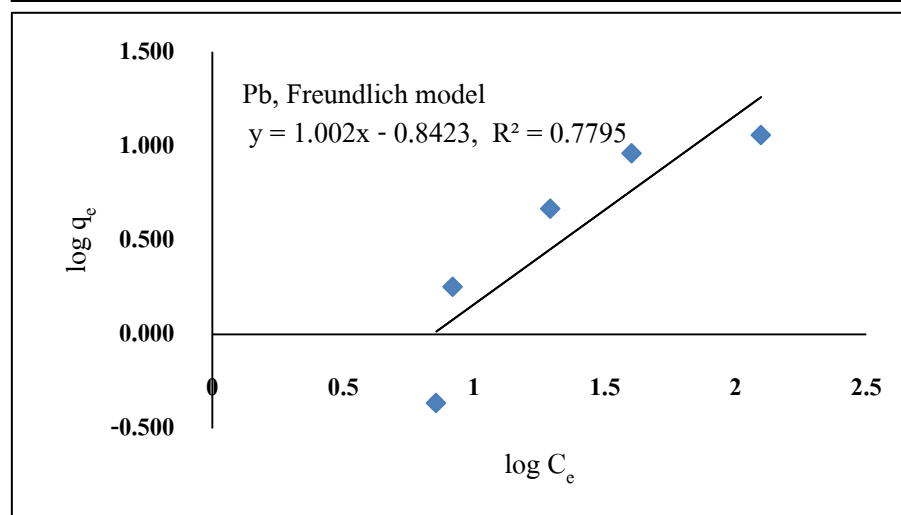
ดูดซับทองแดงมีค่า 0.2350 กิโลกรัมต่อโมล โดยมีสมมติฐานที่ว่า พื้นที่ผิวของตัวดูดซับเป็นแบบวิวิธพันธุ์และการดูดซับเป็นทั้งการดูดซับเชิงกายภาพและเชิงเคมี

เมื่อพิจารณาค่า  $b$  จากแบบจำลองของ Langmuir พบว่าค่า  $b$  ของการดูดซับตะกั่วมีค่าติดลบ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น ซึ่งไม่สอดคล้องกับสมมติฐานของ Langmuir ที่ว่าทุกๆ ตำแหน่งดูดซับ (adsorption site) มีลักษณะเหมือนกัน (homogeneous) และการดูดซับจะเกิดบนพื้นผิวที่มีพื้นที่ในการดูดซับที่แน่นอน และพื้นที่นั้นๆ สามารถดูดซับโมเลกุลได้เพียงชั้นเดียว (monolayer)

(ก)

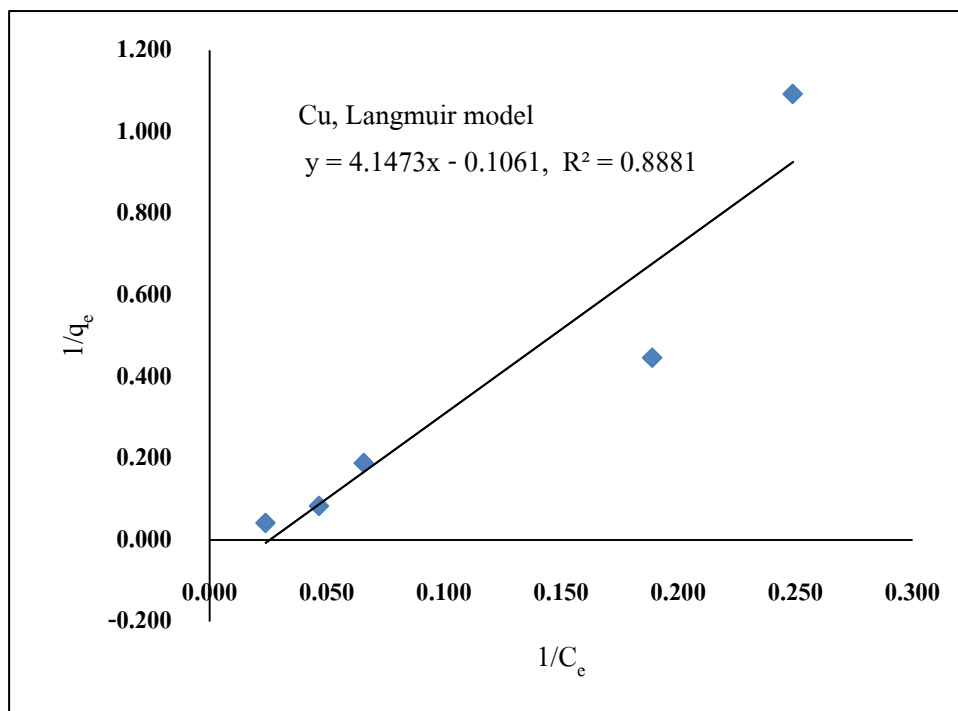


(ข)

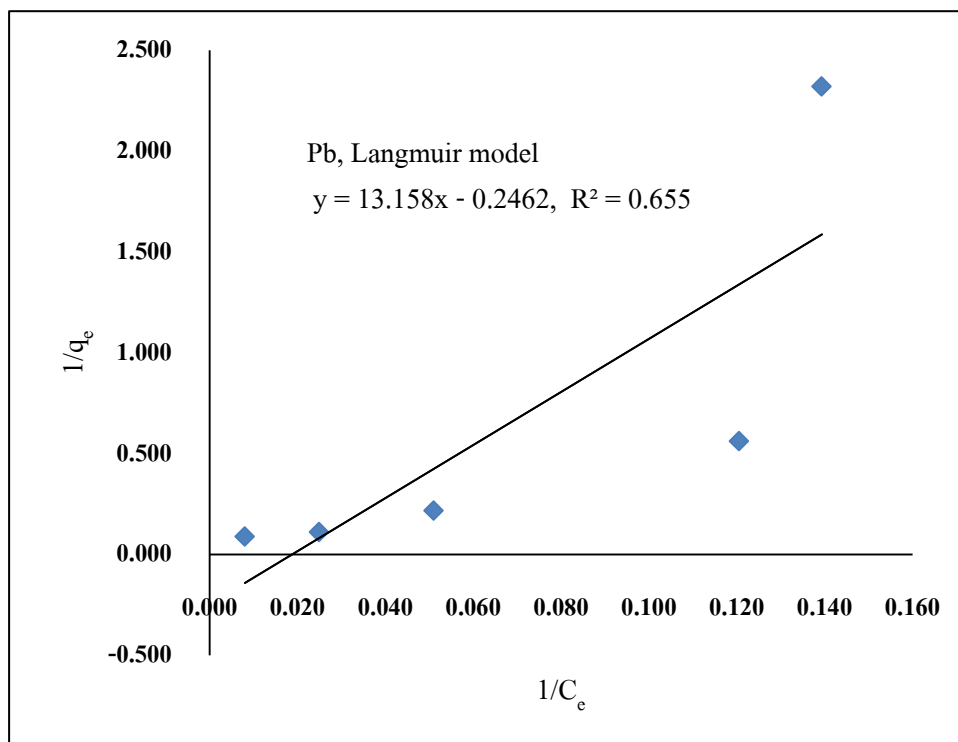


ภาพประกอบที่ 4-16 ฟรุนด์ลิชไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 4.5 สำหรับตะกั่ว และ 5 สำหรับทองแดง

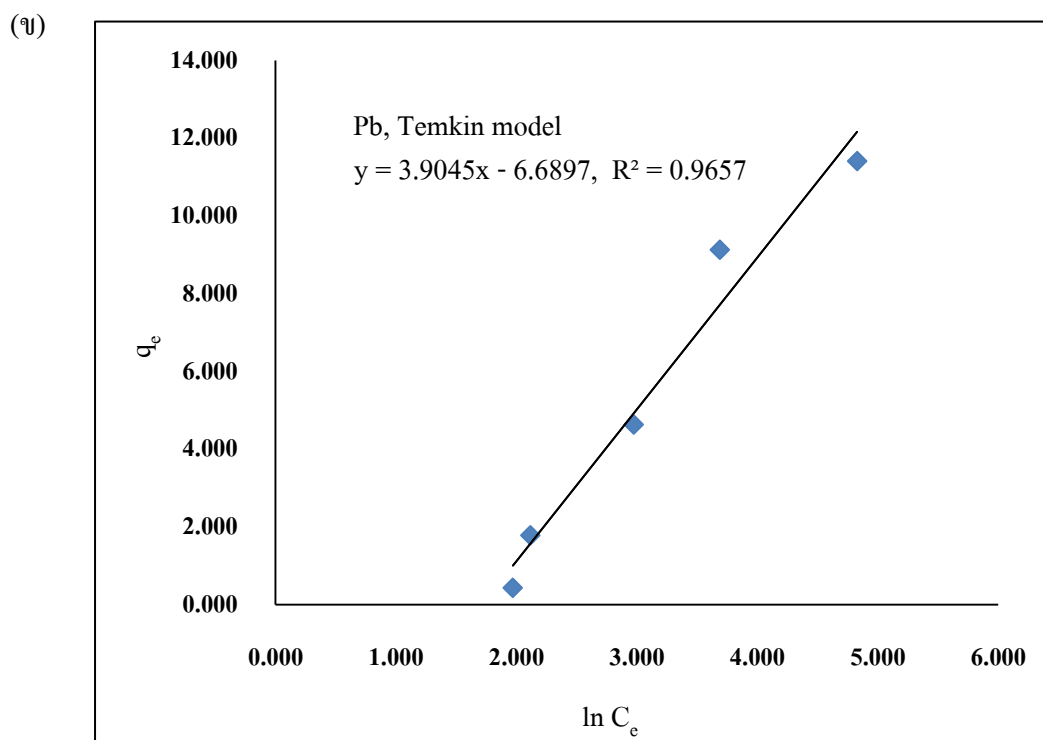
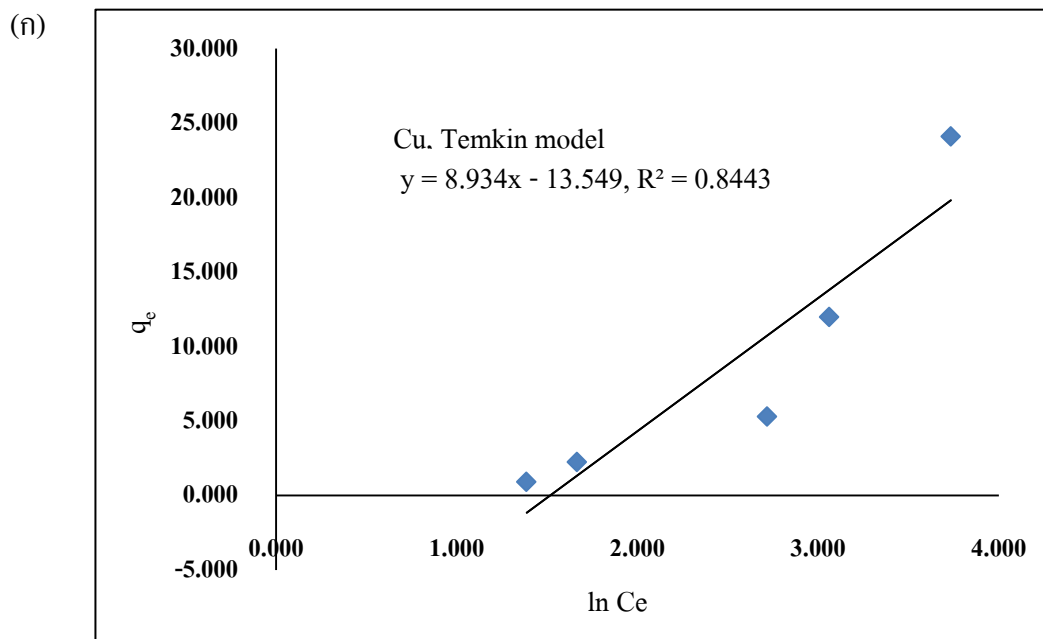
(ก)



(ข)

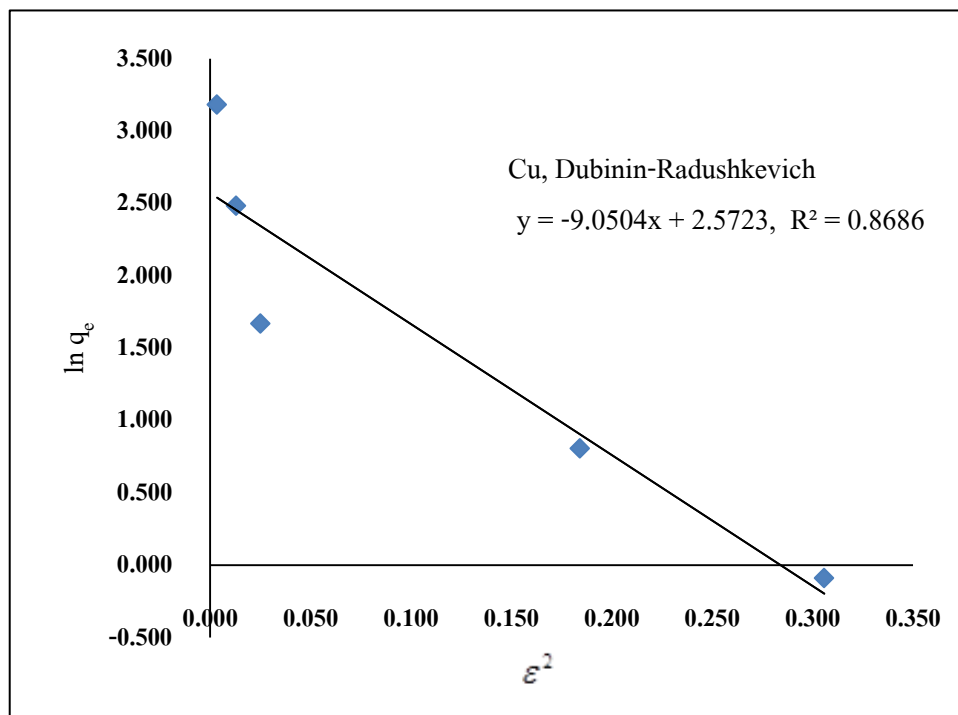


ภาพประกอบที่ 4-17 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 5 สำหรับทองแดงและ 4.5 สำหรับตะกั่ว

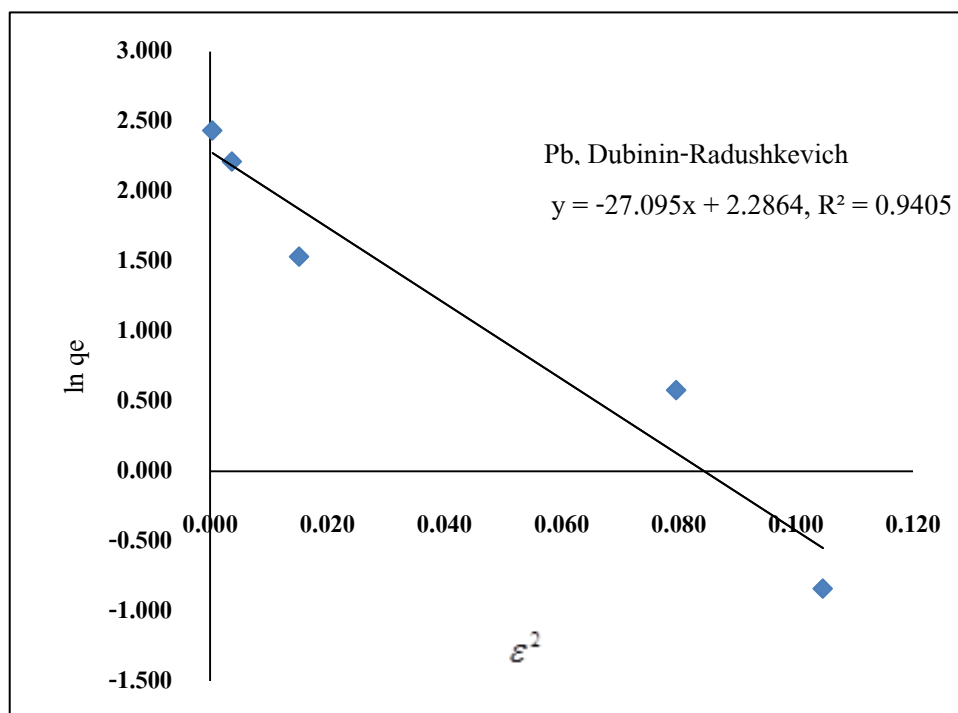


ภาพประกอบที่ 4-18 เทมกินไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 5 สำหรับทองแดงและ 4.5 สำหรับตะกั่ว

(ก)



(ข)



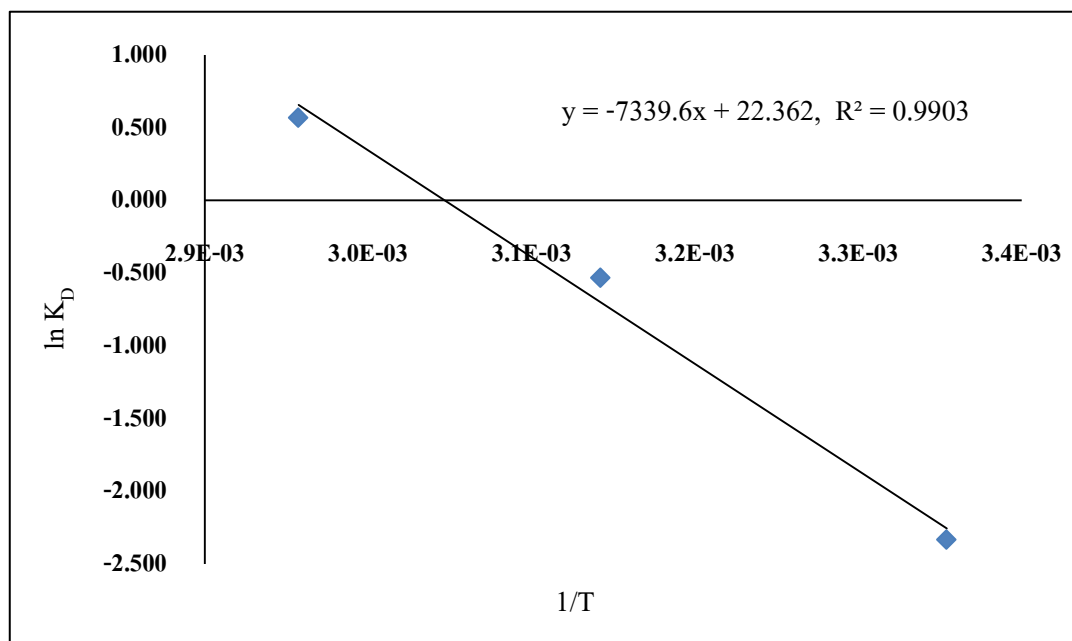
ภาพประกอบที่ 4-19 ดูบิโนน-ราดัสเชวิชไอโซเทอมของการดูดซับ (ก) ทองแดง (ข) ตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่พีเอชเท่ากับ 4.5 สำหรับตะกั่ว และ 5 สำหรับทองแดง

ตารางที่ 4-4 ค่าสัมประสิทธิ์สัมพัทธ์และค่าพารามิเตอร์ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วบนตัวดูดซับ HAp จากเปลือกไข่ไก่ผสมกับถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่ไอโซเทอมต่างๆ กัน

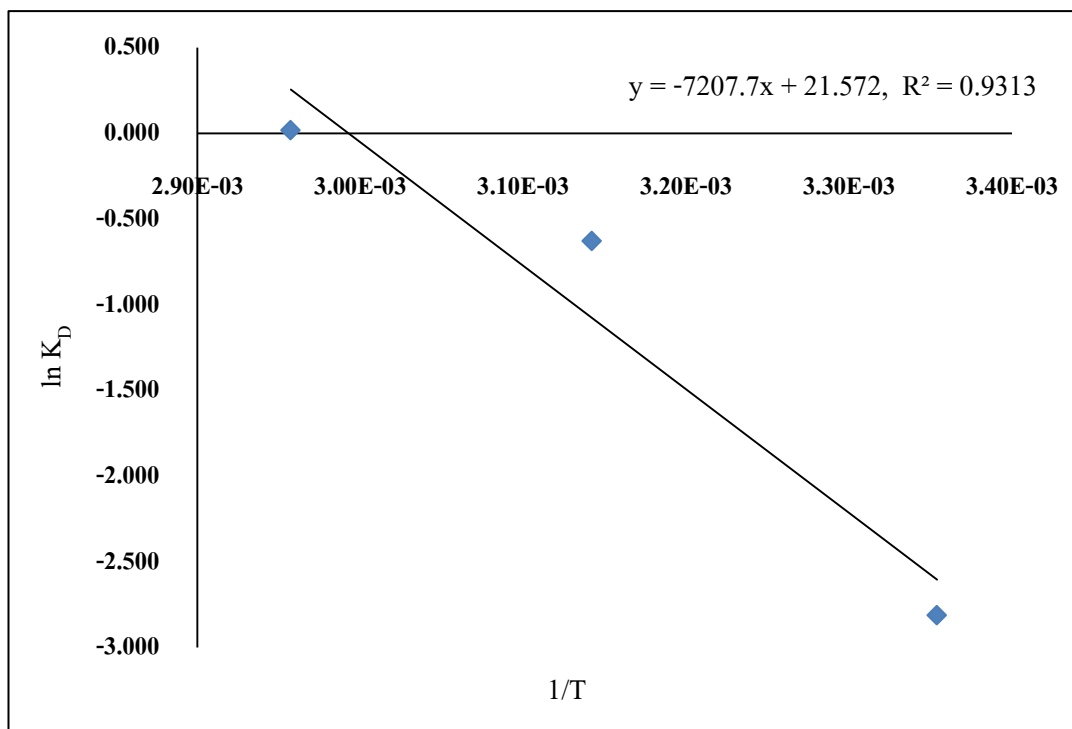
โลหะหนัก	Freundlich			Langmuir			Dubinin-Radushkevich			Temkin		
	1/n	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	b(L/g)	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	E(kJ/mol)	$R^2$	A(L/mg)	b	$R^2$
Cu(II)	1.3093	0.1862	0.9686	-9.4250	-39.0885	0.8810	13.0959	0.2350	0.8686	1.3054E-06	27.7459	0.8443
Pb(II)	1.0020	0.1437	0.7795	-4.0617	-3.2395	0.6550	9.8394	0.1358	0.9405	1.2436E-03	63.4860	0.9657

#### 4.7 ศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ข้อมูลทางเทอร์โมเคมีเลือกใช้ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตรเพราะที่ความเข้มข้นนี้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีความใกล้เคียงสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแบบอุดมคติมากที่สุด พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับทองแดงเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนมีค่าเท่ากับ 61.021 กิโลจูลต่อโมล ส่วนการดูดซับตะกั่วเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนมีค่าเท่ากับ 59.924 กิโลจูลต่อโมล การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับทองแดงและตะกั่วมีค่าเป็นบวกโดยมีค่าเท่ากับ 185.918 และ 179.349 จูลต่อโมลเคลวิน ตามลำดับ แสดงว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นมีความไม่เป็นระเบียบเนื่องจากผลของ Degree of Freedom เพิ่มขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างของแข็งและของเหลวในระหว่างที่มีการดูดซับ และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยของการดูดซับทองแดงมีค่าเท่ากับ -55.370, -59.088 และ 62.807 กิโลจูลต่อโมล ส่วนของการดูดซับตะกั่วมีค่าเท่ากับ -53.412, -56.999 และ -60.586 กิโลจูลต่อโมล ที่อุณหภูมิ 25 °C 45 °C และ 65 °C ตามลำดับ ซึ่งมีค่าเป็นลบมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ค่าพลังงานกิบส์เฉลี่ยคิดลบเพิ่มมากขึ้นจะทำให้การดูดซับเกิดได้มากขึ้น



ภาพประกอบที่ 4-20 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln K_D$  และอุณหภูมิ ในการดูดซับทองแดงโดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพประกอบที่ 4-21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\ln K_D$  และอุณหภูมิ ในการดูดซับตะกั่วโดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4-5 ค่าพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมีของการดูดซับตะกั่วและทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ทางการค้า

โลหะหนัก	ความเข้มข้น (mg/L)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/molK)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)		
				25 °C	45 °C	60 °C
ทองแดง	10	61.021	185.917	-55.370	-59.088	-62.807
ตะกั่ว	10	59.924	179.349	-53.412	-56.999	-60.586

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุป

การศึกษากระบวนการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) จากเปลือกไข่ไก่ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี และนำไปใช้ขึ้นรูปเป็นตัวดูดซับแบบอัดเม็ด (Pellet) เพื่อใช้ในการดูดซับโลหะหนักของทองแดงและตะกั่ว ทั้งในกรณีใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่เพียงอย่างเดียว หรือการประยุกต์ใช้ร่วมกับถ่านกัมมันต์ทางการค้า เพื่อหาประสิทธิภาพการดูดซับ สภาวะสมดุล ไอโซเทอมการดูดซับ จลนพลศาสตร์การดูดซับและพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี พบว่า

5.1.1 เปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการแคลไซต์มีปริมาณของแคลเซียมออกไซด์อยู่ 83.13% โดยพบธาตุอื่นปะปนอยู่เล็กน้อย และพบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมีเกิดเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์จริง โดยมีพิกของกราฟจากการวิเคราะห์ตรงกับพิกของกราฟมาตรฐานที่ใช้วิเคราะห์

5.1.2 การดูดซับทองแดงและตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดที่ขึ้นรูปจากไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกไข่ไก่ พบว่าการดูดซับทองแดงเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง ส่วนการดูดซับตะกั่วเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาประมาณ 9 ชั่วโมง ซึ่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับทองแดง 98.65% และมีประสิทธิภาพในการดูดซับตะกั่ว 98.47% โดยมีความสามารถในการดูดซับทองแดง 27.40 มิลลิกรัมต่อกรัม และมีความสามารถในการดูดซับตะกั่ว 27.35 มิลลิกรัมต่อกรัม

5.1.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ โดยใช้ตัวดูดซับแบบผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่และถ่านกัมมันต์ CGC-11A พบว่าการดูดซับทองแดงสอดคล้องกับ pseudo-first order ส่วนการดูดซับตะกั่วสอดคล้องกับ pseudo-second order แสดงว่าการดูดซับไอออนของทองแดงด้วยตัวดูดซับแบบผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่กับถ่านกัมมันต์ CGC-11A เป็นการดูดซับที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ซึ่งมีสมมติฐานว่าไม่มีการแยกออกของโมเลกุลที่ถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับ (Gin et al.,



2014) ส่วนการดูดซับไอออนของตะกั่วด้วยตัวดูดซับแบบผสมระหว่าง HAp จากเปลือกไข่ไก่กับ ถ่านกัมมันต์ CGC-11A เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี ที่เกิดจากการใช้ไอเล็กตรอนร่วมกันของ ไอออนตะกั่วร่วมกับกับไอออนของตัวดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนดิช ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ไอโซเทอม การดูดซับแบบเทมกิน และไอโซเทอมการดูดซับแบบดูบินิน-ราดซ์เควิช พบว่าในการดูดซับทองแดง ไอโซเทอมของฟรอนดิชสามารถอธิบายการดูดซับได้ดีที่สุด แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อ เดียวกัน และในการดูดซับตะกั่ว ไอโซเทอมของเทมกินสามารถอธิบายการดูดซับได้ดีที่สุด แสดงว่าการ ดูดซับตะกั่ว เป็นการดูดซับแบบหลายชั้นและพลังงานในการดูดซับจะลดลงเรื่อยๆ ในแต่ละชั้นของการ ดูดซับ

5.1.4 การศึกษาพารามิเตอร์ทางเทอร์โมเคมี พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ ทองแดงและตะกั่วเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับทองแดงและ ตะกั่วมีค่าเป็นบวก แสดงว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นมีความไม่เป็นระเบียบ และการเปลี่ยนแปลง พลังงานอิสระของกิบส์เฉลี่ยของการดูดซับทองแดงและตะกั่วมีค่าเป็นบวก แสดงให้เห็นว่า กระบวนการดูดซับไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองจึงต้องมีการดูดพลังงานเข้ามาในระบบเพื่อให้การ เปลี่ยนแปลงสามารถเกิดขึ้นได้เอง (Hu et al., 2011)

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาเพิ่มเติมในปฏิกิริยาแบบอื่นๆ เช่น แบบ pack bed หรือ fluidize bed

5.2.2 ทดลองในสภาพน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักหลายๆ ชนิดให้เหมือน สภาพน้ำทิ้งจากโรงงานจริงที่มีการปนเปื้อนของโลหะหนักหลายชนิดรวมกัน

## เอกสารอ้างอิง

- เครื่อง AAS. Available online: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/item/137-atomic-absorption-spectrophotometer-aas.html> (Accessed: 2012, February 24)
- ตะกั่ว. Availableonline:[http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc\\_toxic/a\\_txR\\_search.asp?info\\_id=41](http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_txR_search.asp?info_id=41). 25 พฤษภาคม 2556
- นันทนวล มานพ. 2552. การกระจายตัวของสารประกอบโพลีไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนระหว่างน้ำใต้ดินและในเขม่า: เปรียบเทียบระหว่างเขม่าจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและชีวมวล. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- พัชร์วิภา เชาว์พานิช. 2548. การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเอพาไทต์จากเปลือกไข่ระเค้ด้วยวิธีโซโนเคมีคัลและวิธีไฮโดรเทอร์มอล. วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. สาขาเคมีอินทรีย์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- มาตรฐานน้ำใต้ดิน. Available online: [http://www.pcd.go.th/info\\_serv/reg\\_std\\_water01.html#s1](http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water01.html#s1). 5 มกราคม 2558
- สุชาดา สวัสดิ์ . 2552. การกำจัดซีโอดีจากน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการด้วยถ่านกัมมันต์แบบเกล็ด แกลบและชานอ้อย. วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยรังสิต.
- อัญจรา ดวงเดือน. 2545. การกำจัดแคดเมียมด้วยเปลือกไข่. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- Aklil A, Mouflih M. and Sebti S. 2004. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. Journal of Hazardous Materials. Vol. A112. p. 183-190.
- An H. K., Park B. Y. and Kim D. S. 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. Wat. Res. Vol. 35. p. 3551-3556.

- Aoki H. 1994. Medical applications of hydroxyapatite. Tokyo: Ishiyaku EuroAmerica, Inc., Japan.
- Baccar R., Blanquez P., Bouzid J., Feki M., Attiya H. and Sarra M. 2013. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Processing Technology*. Vol 106. p. 408-415.
- Bazargan-Lari R., Zafarani H.R., Bahrololoom M.E. and Nemati A. 2014. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 45. p. 1642-1648.
- Corami A., Mignardi S. and Ferrini V. 2008. Cadmium removal from single-and multi-metal(Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 317. p. 402-408.
- Flores-Cano J.V., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R.M., Aragon-Pina A. And Labrada-Delgado G. J. 2013. Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell. *Applied Surface Science*. Vol. 276. p. 682-690.
- Gergely G., Weber F., Luckacs I., Toth A.L., Horvath Z.E., Mihaly J. and Balazsi C. 2010. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International*. Vol. 36. p. 803-806.
- Gin W.A., Jimoh A., Abdulkareem A.S. and Giwa A. 2014. Adsorption of heavy metal ions from electroplating wastewater using watermelon peel activated carbon: kinetics and isotherm studies. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. Vol. 5.
- Gueu S., Yao B., Adouby K. and Ado G. 2007. Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree. Vol. 4. p. 11-17.

- Hu X., Wang J., Lui Y., Li X., Zeng G., Bao Z., Zeng X., Chen A. and Long F. 2011. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetic and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 185. p 306-314.
- Issabayeva G., Aroua M.K. and Sulaiman N.M. 2010. Study of palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination*. Vol. 262. p. 94-98.
- Jai P.H., Wook J.S., Kyu Y. J., Gil K. B. and Mok L.S. 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 19. p. 1436-1441.
- Khan N.A., Ibrahim S. and Subramaniam P. 2004. Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbent. *Malaysian Journal of Science*. Vol. 23. p. 43-51.
- Lee C., Kim H., Jang I., Im J. and Park N. Pseudo First order Adsorption Kinetic of N719 Dye on TiO<sub>2</sub> surface. *Applied materials & interface*. Vol. 3. p. 1953-1957.
- Mousavi H.Z., Hosseinifar A. and Jahed V. 2010. Removal of Cu(II) from wastewater by waste tire rubber ash. *J. Serb. Chem. Soc*. Vol. 75. p. 845-853.
- Ozcimen D. and Ersoy-Mericboyu A. 2009. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. *Journal of Hazardous materials*. Vol. 168. p. 1118-1125.
- Ramesh S.T., Rameshbabu N., Gandhimathi R., Srikanth M.K. and Nidheesh P.V. 2013. Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. *Appl Water Sci*. Vol. 3. p. 105-113.
- Rivera E.M., Araiza M., Brostow W., Castano V. M., Diaz-Estrada J.R., Hernandez R. and Rodriguez R. 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. *Materials Letter*. Vol. 41. p. 128-134.
- Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E. and Jamshidi A. 2013. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*.

**ภาคผนวก**

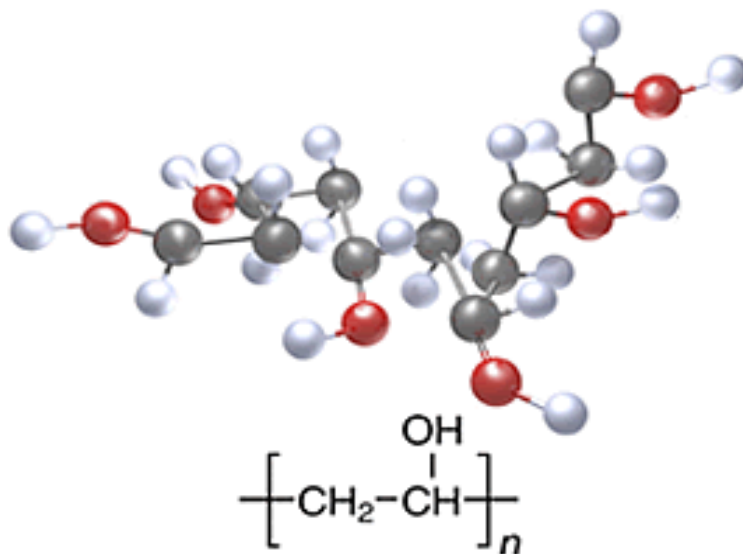
## ภาคผนวก ก

### ข้อมูลสารเคมีเบื้องต้น

#### โพลีไวนิลแอลกอฮอล์

โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVOH, PVA หรือ PVAl) เป็นโพลิเมอร์สังเคราะห์ที่ไม่มีสารพิษ ไม่มีกลิ่น และละลายน้ำได้ โดยโพลีไวนิลแอลกอฮอล์มีคุณสมบัติการก่อฟิล์ม การละลายของเหลว และการยึดติด (เป็นกาว) ที่ยอดเยี่ยม อีกทั้งยังทนทานต่อการกัดกร่อนของน้ำมัน, น้ำมันหล่อลื่น ชนิดหนา และตัวทำละลายได้ดี โพลีไวนิลแอลกอฮอล์มีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นสูง รวมถึงมีปริมาณออกซิเจนที่สูงและมีคุณสมบัติป้องกันการระเหยของกลิ่นและน้ำมัน ทั้งนี้ คุณสมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับปริมาณความชื้นด้วย หากความชื้นสูงขึ้น น้ำก็จะถูกดูดซับได้มากขึ้น โดยน้ำซึ่งทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้พลาสติกนิ่ม (พลาสติกไซเซอร์) นั้นก็จะลดความแข็งแรงดิ่งลง แต่จะเพิ่มแรงยึดและแรงเหนียวให้มากขึ้น

โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ สามารถย่อยสลายได้หมดอย่างรวดเร็ว และสามารถย่อยสลายได้โดยวิธีชีวภาพ โดยมีจุดหลอมละลายที่ 230°C และที่ 180-190°C สำหรับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสอย่างสมบูรณ์และได้จากการไฮโดรไลซิสเป็นบางส่วน โพลีไวนิลแอลกอฮอล์สามารถย่อยสลายได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 200°C เนื่องจากมันย่อยสลายได้ด้วยความร้อน อุณหภูมิสูงเท่านั้น

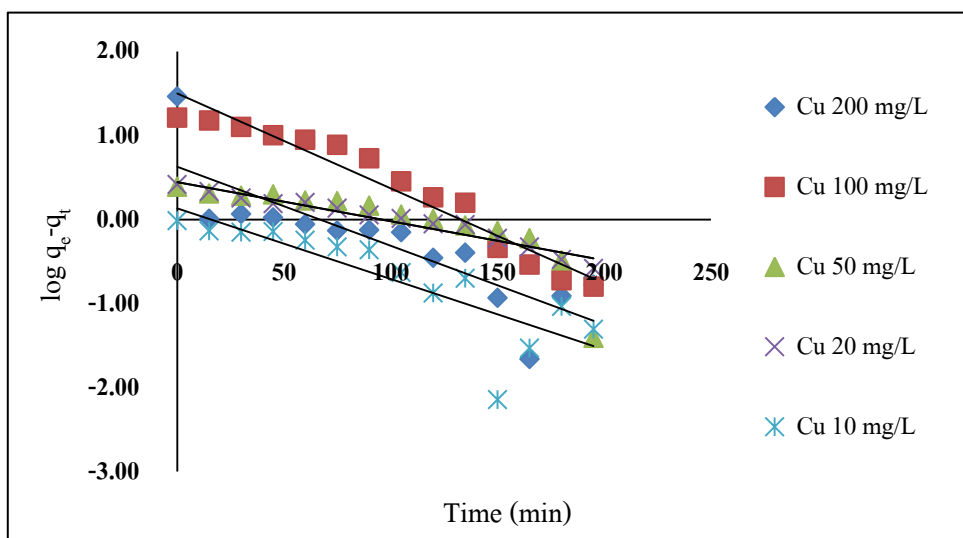


ภาพที่ ก-1 โครงสร้างของ polyvinly alcohol (PVA)

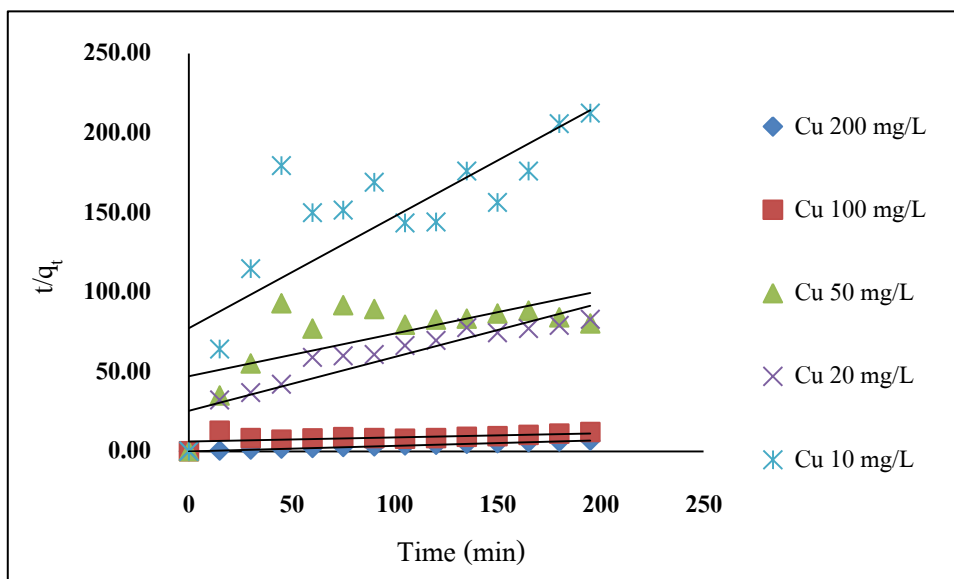
ภาคผนวก ข

จลนพลศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับ Cu(II) และ Pb(II) โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่เพียงอย่างเดียว

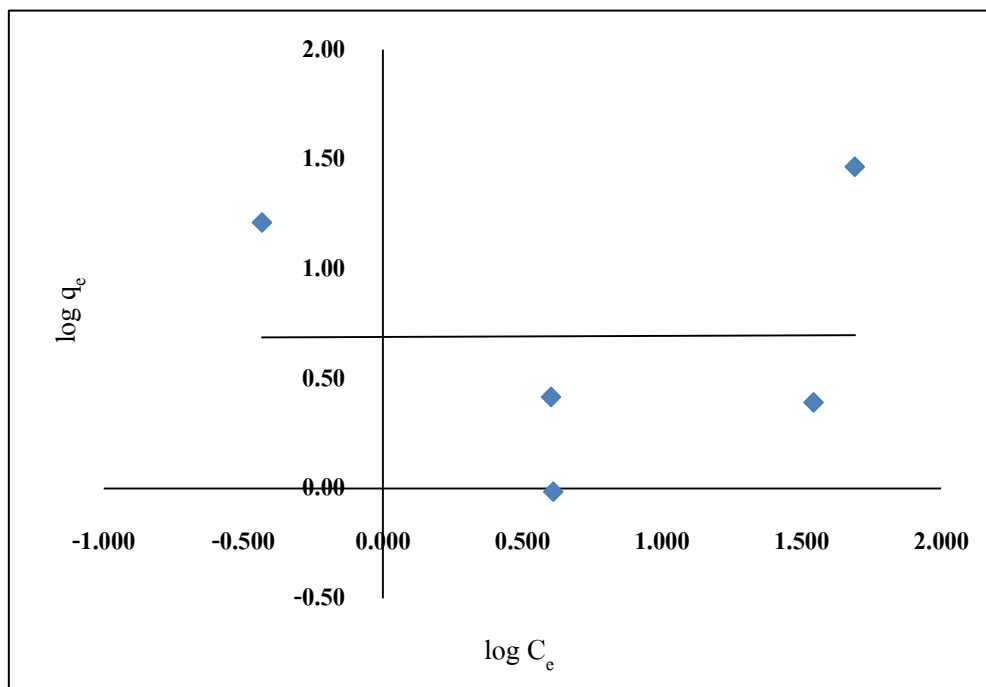
1. กรณีการดูดซับทองแดง



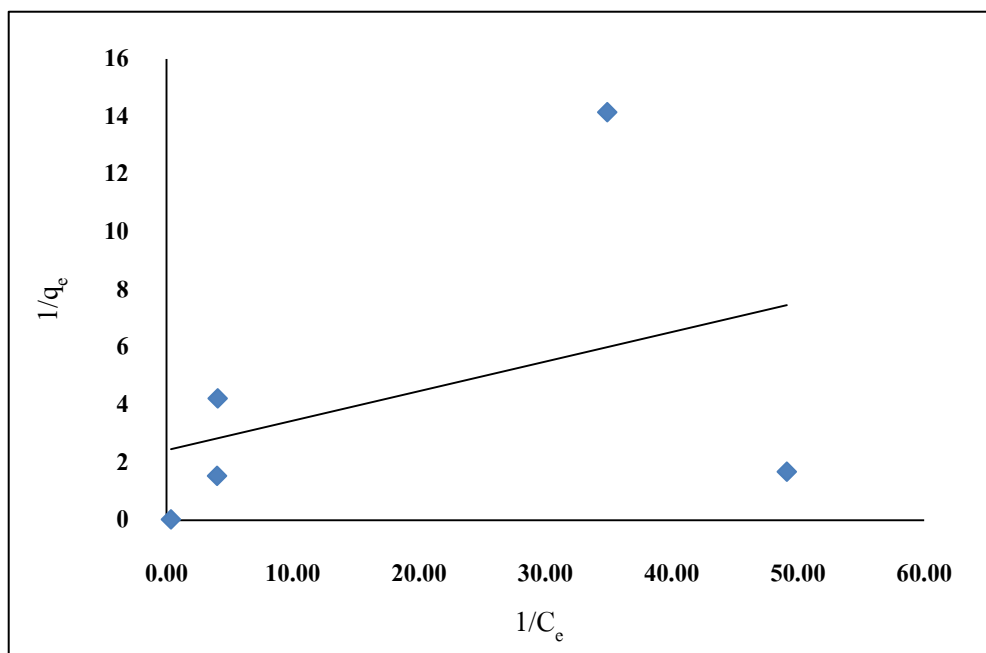
ภาพที่ ข-1 Pseudo-first order ของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่



ภาพที่ ข-2 Pseudo-second order ของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

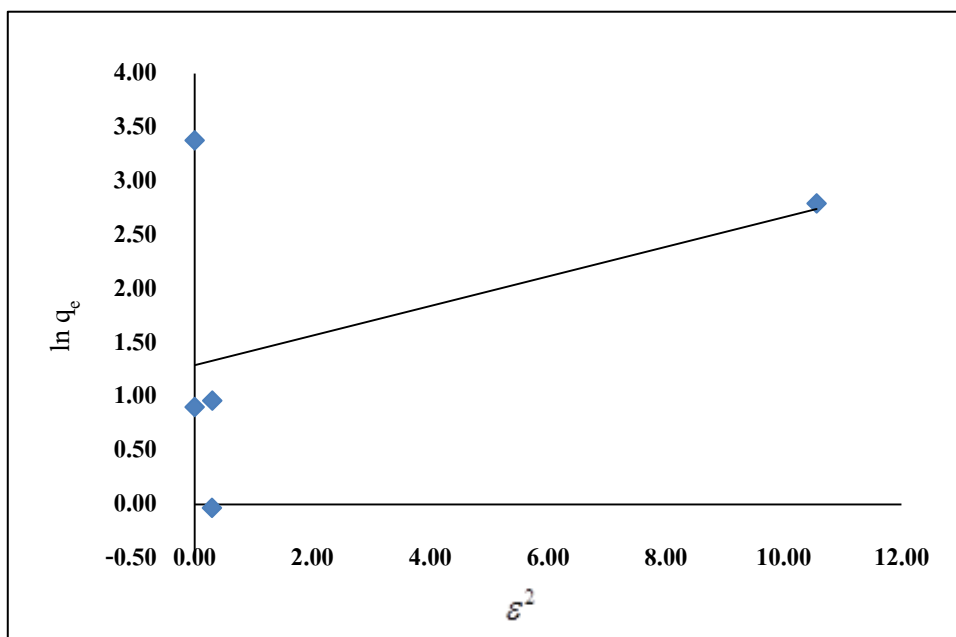


ภาพที่ ข-3 ฟรอนดิชไอโซเทอม ของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

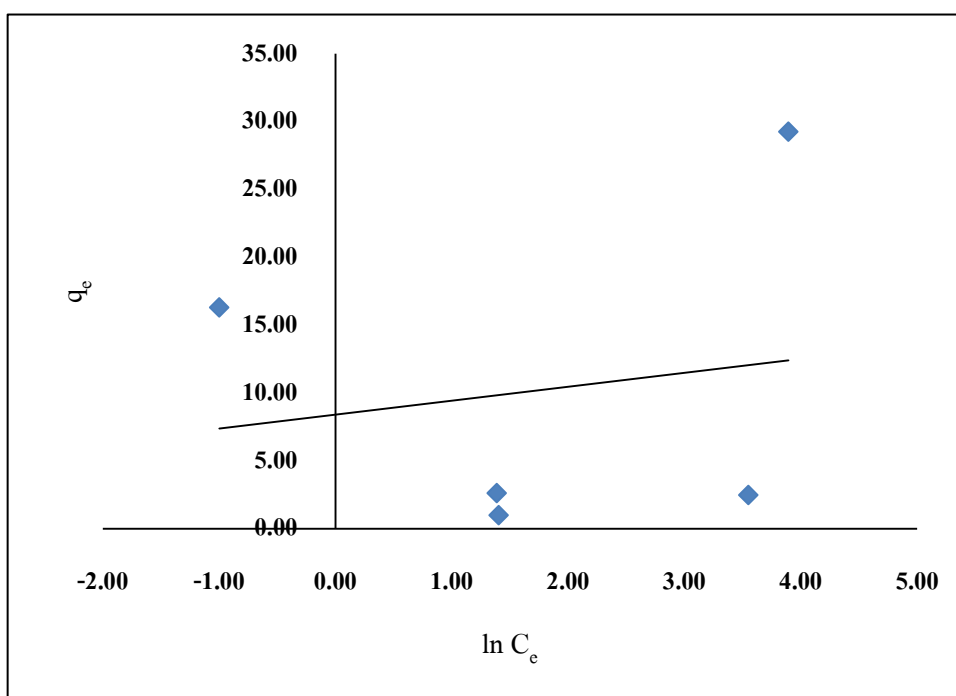


ภาพที่ ข-4 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่



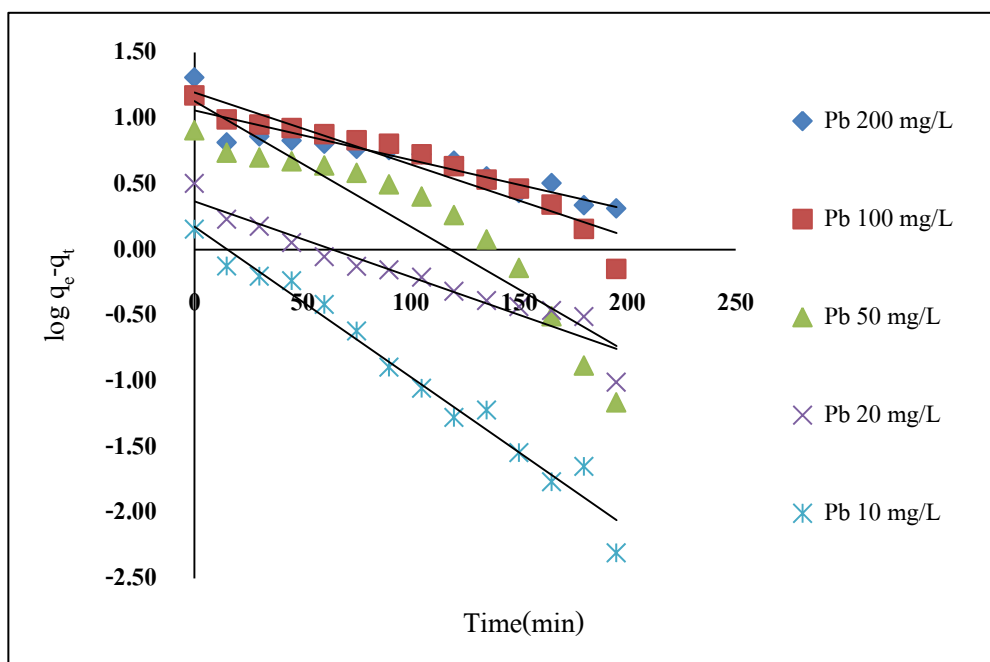


ภาพที่ ข-5 คูบินิน-ราดซ์เควิชไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

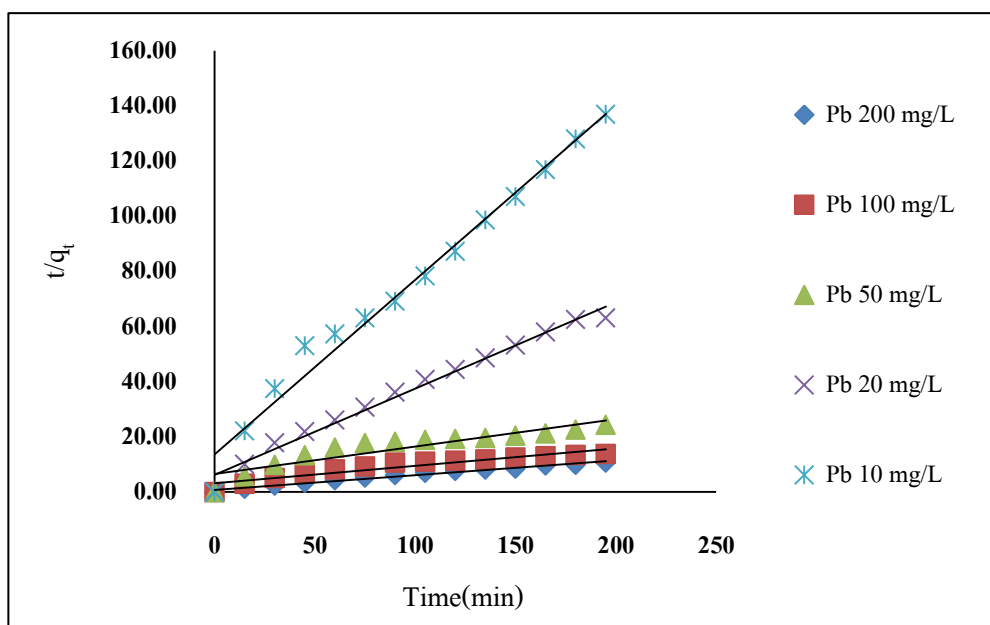


ภาพที่ ข-6 เวมกินไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

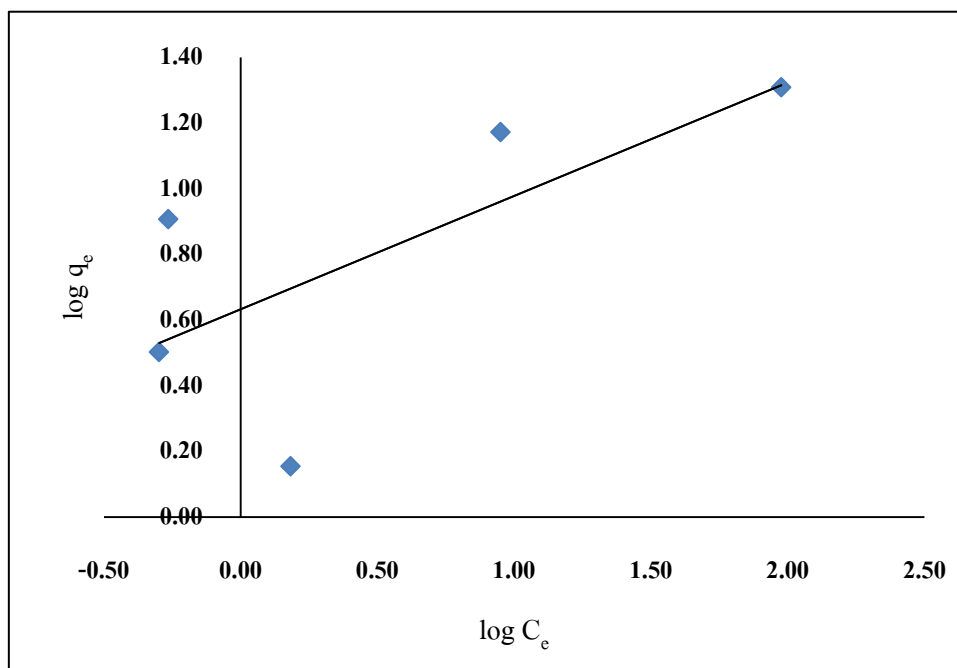
## 2. กรณีการดูดซับตะกั่ว



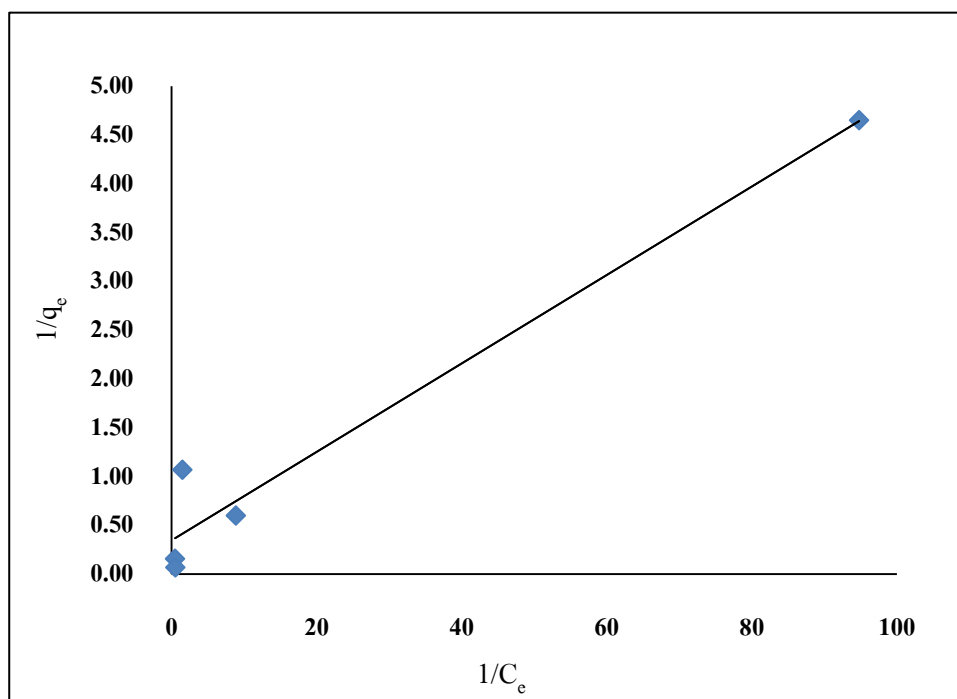
ภาพที่ ข-7 Pseudo-first order ของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่



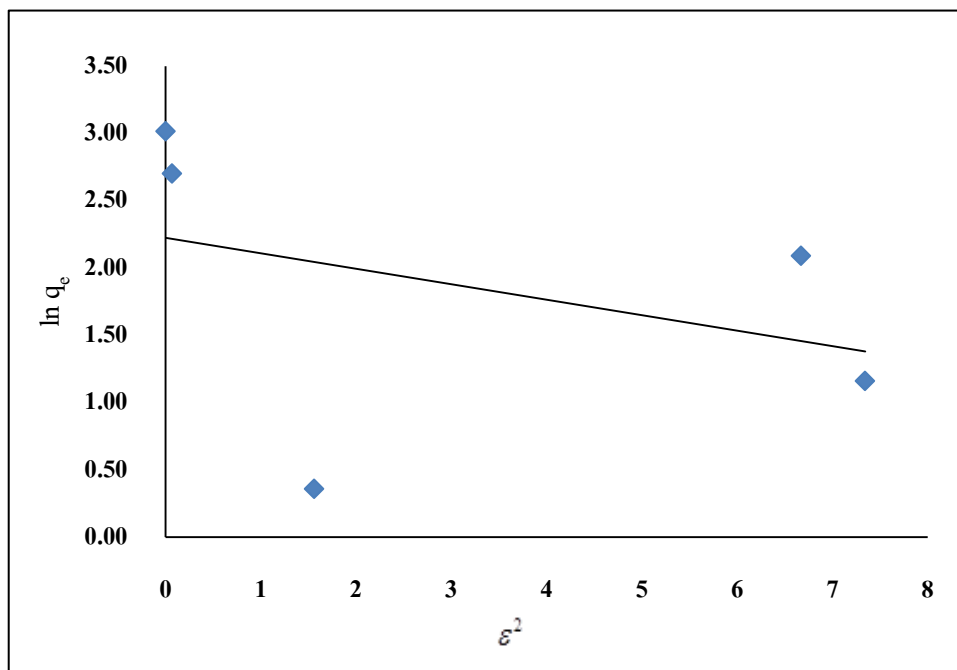
ภาพที่ ข-8 Pseudo-second order ของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่



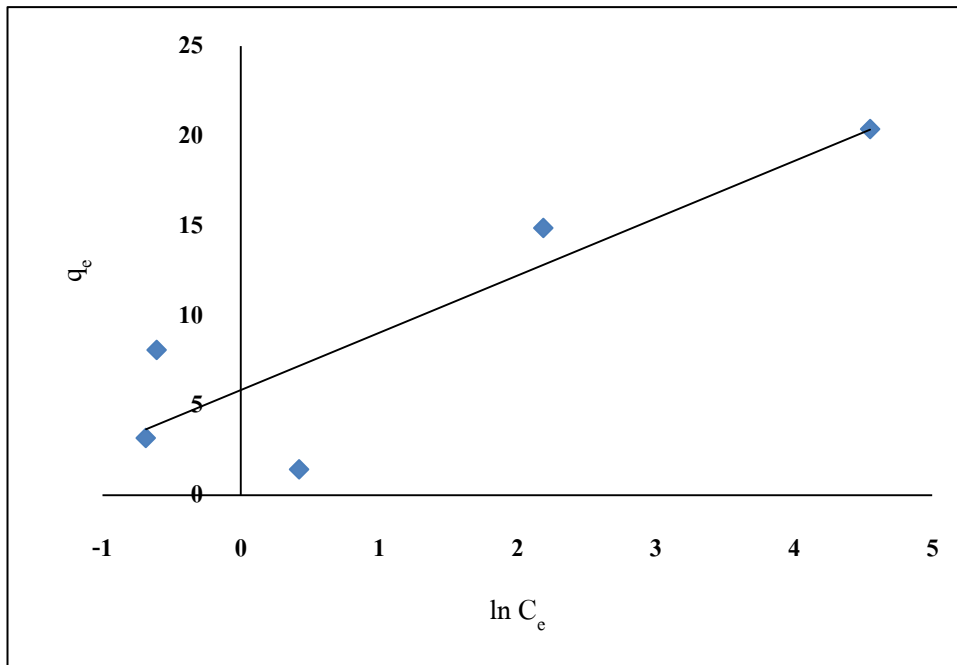
ภาพที่ ข-9 ฟรังก์ชันไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่



ภาพที่ ข-10 แล่งเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่



ภาพที่ ข-11 คูบินิน-ราดัชเลวิชไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

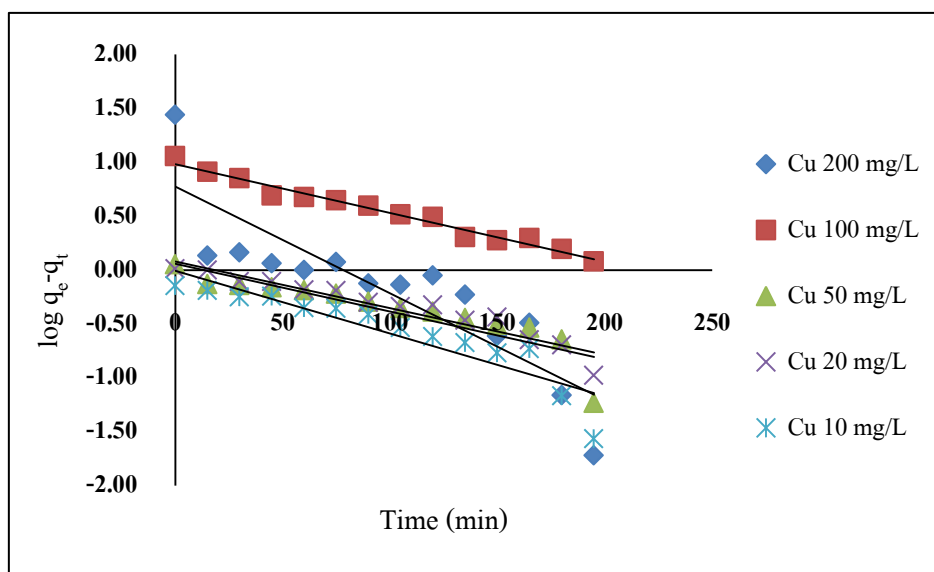


ภาพที่ ข-12 เทมคินไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

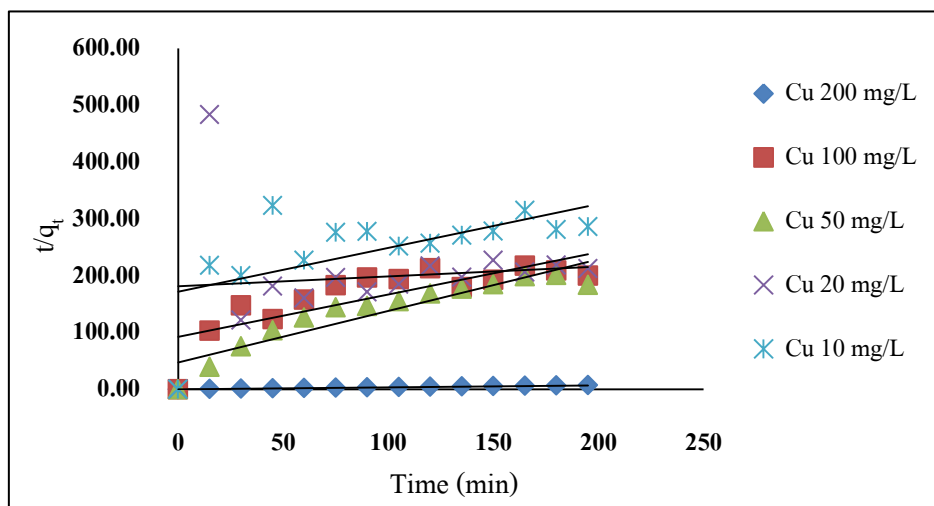
## ภาคผนวก ค

จลนพลศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับ Cu(II) และ Pb(II) โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A เพียงอย่างเดียว

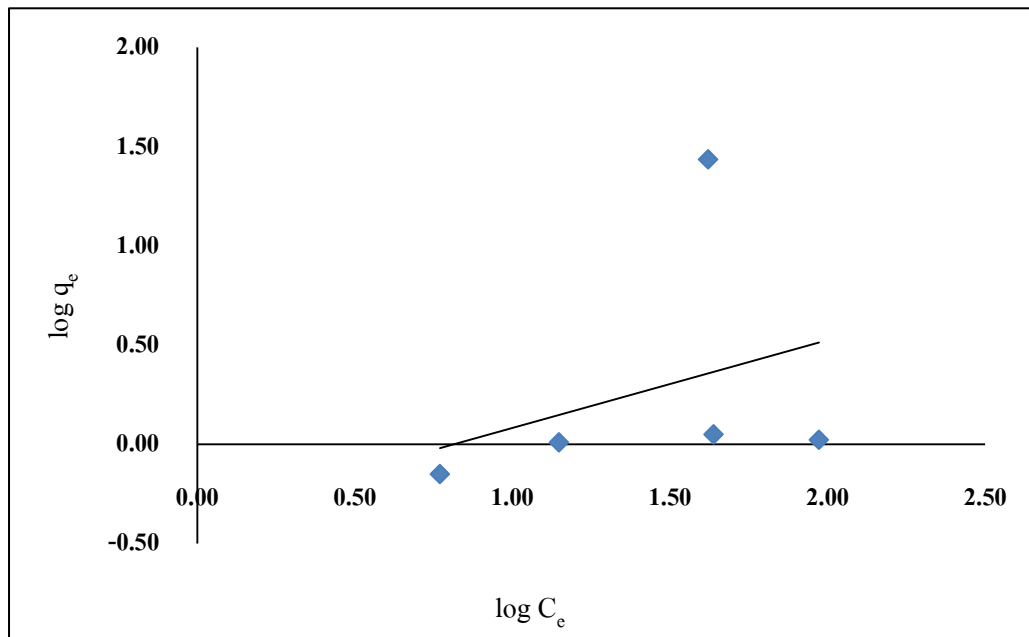
## 1. กรณีการดูดซับทองแดง



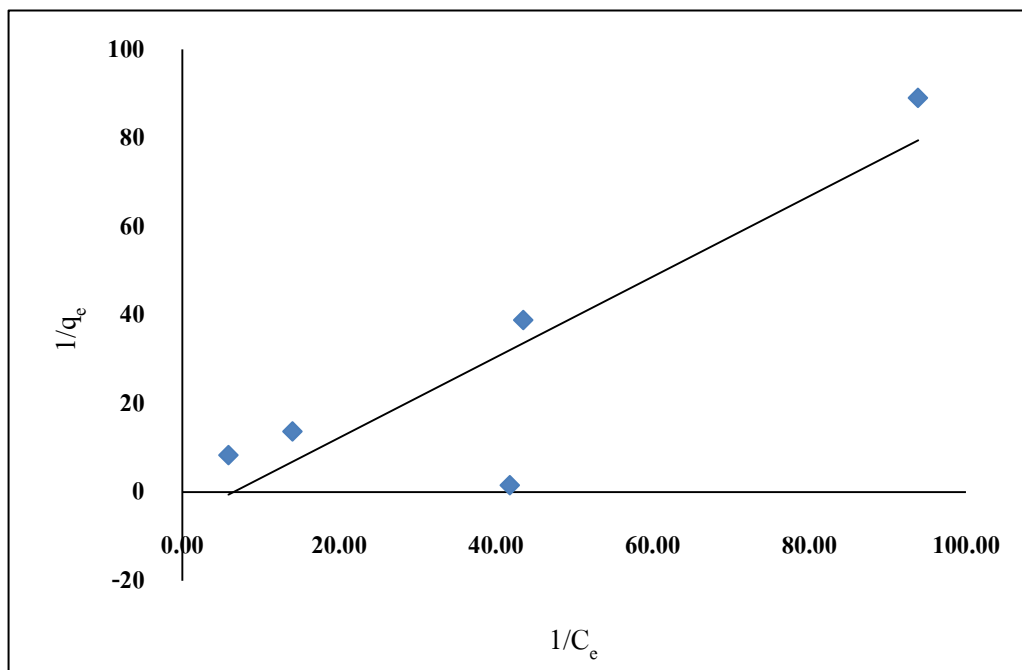
ภาพที่ ค-1 Pseudo-first order ของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A



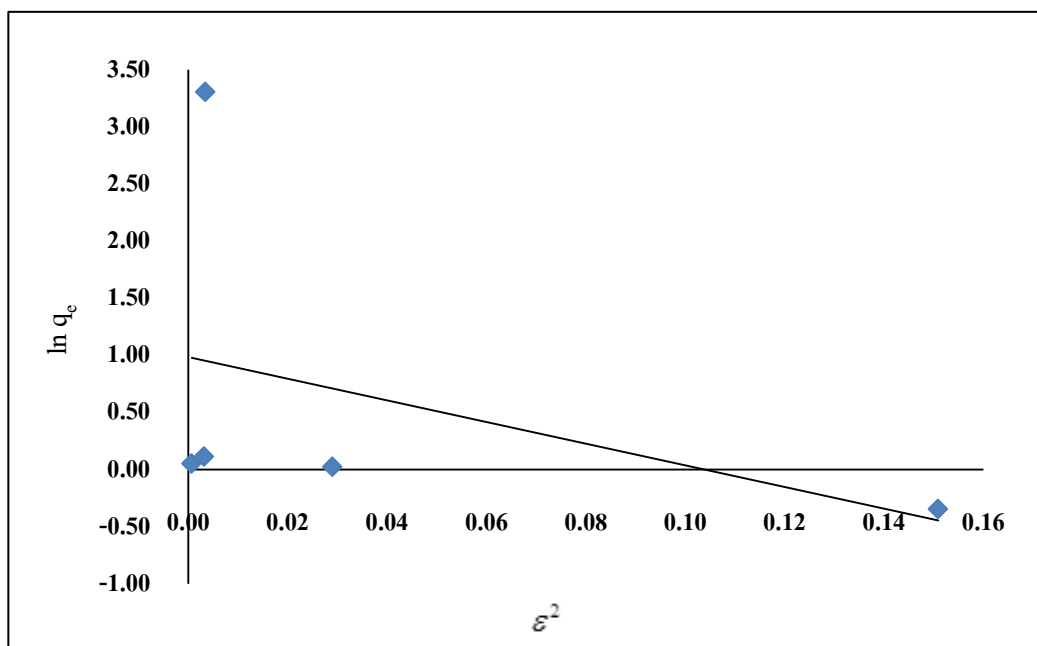
ภาพที่ ค-2 Pseudo-second order ของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A



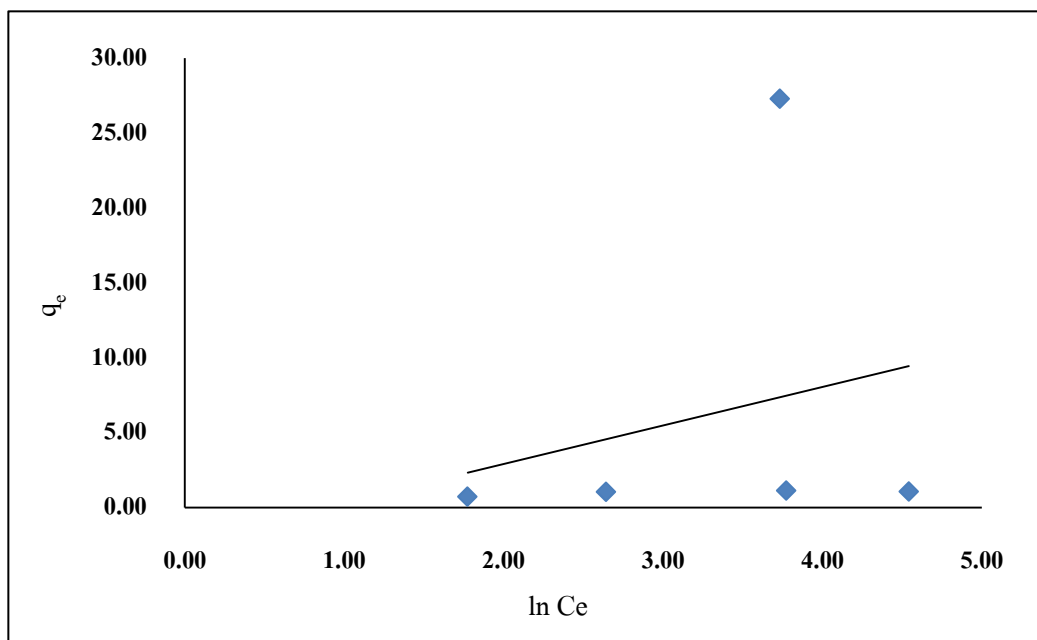
ภาพที่ ค-3 ฟรอนดิชไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A



ภาพที่ ค-4 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A

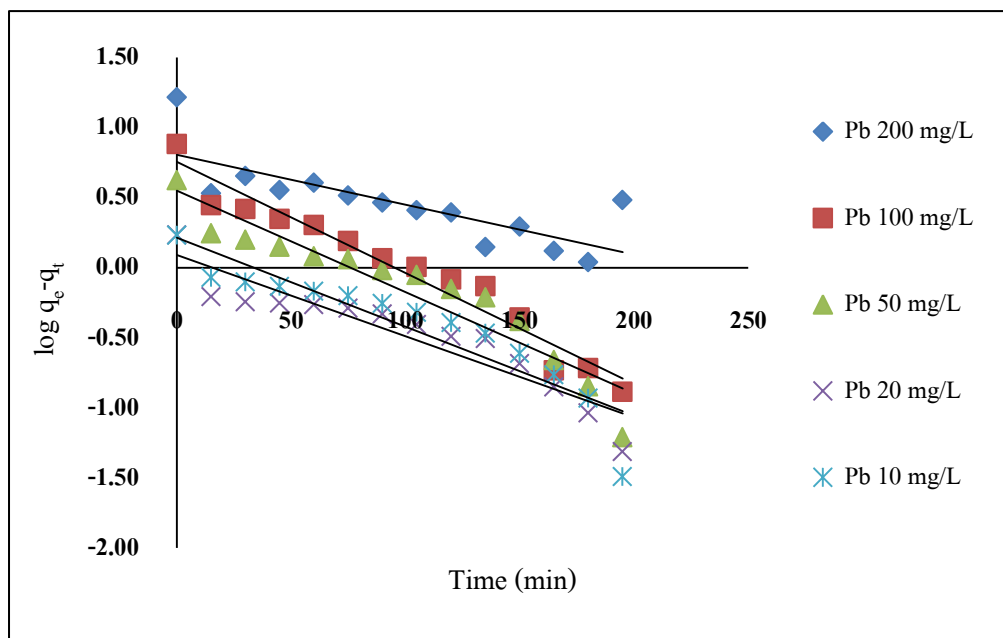


ภาพที่ ๕-5 คูบินิน-ราดัชเควิชไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A



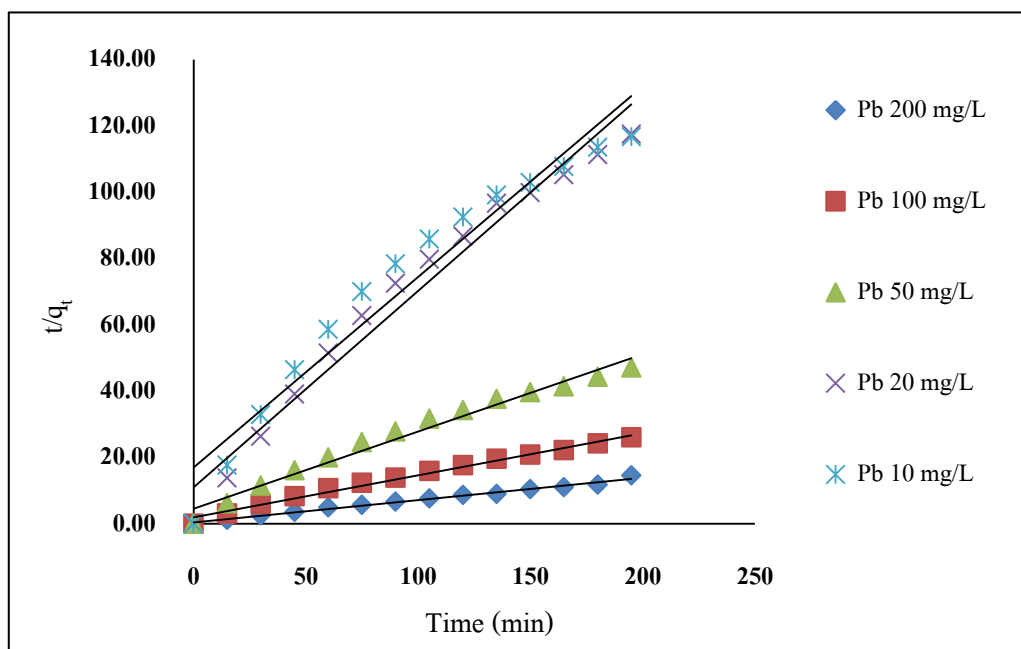
ภาพที่ ๕-6 เทมกินไอโซเทอมของการดูดซับทองแดง โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A

## 2. กรณีการดูดซับตะกั่ว



ภาพที่ ๗-7 Pseudo-first order ของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์

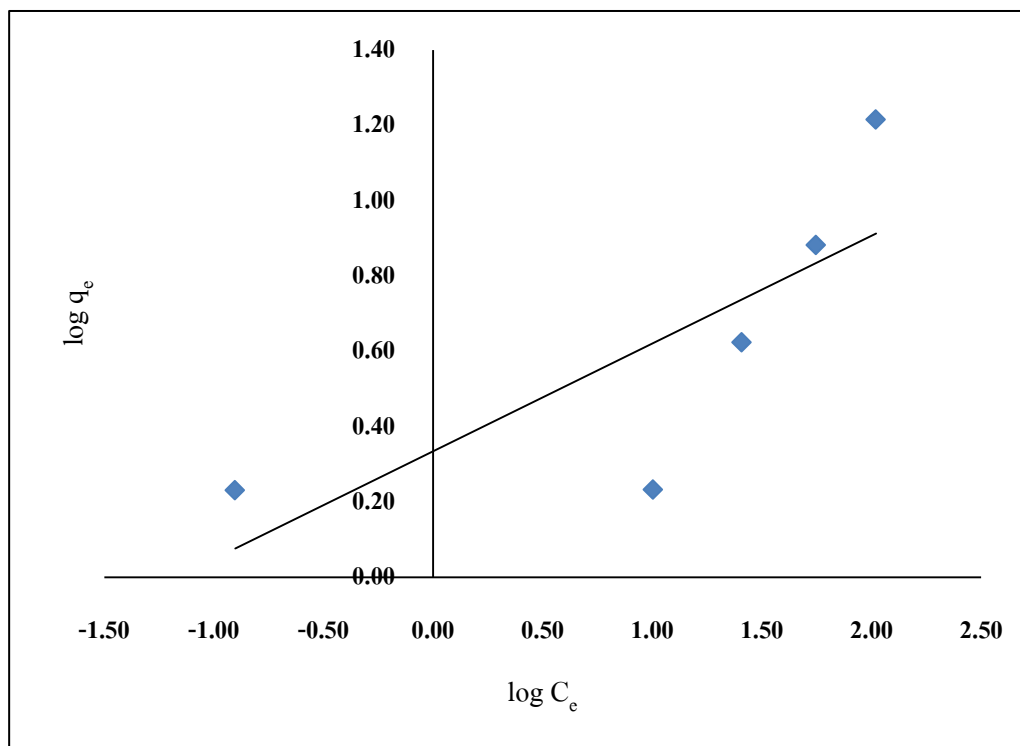
CGC-11A



ภาพที่ ๗-8 Pseudo-second order ของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์

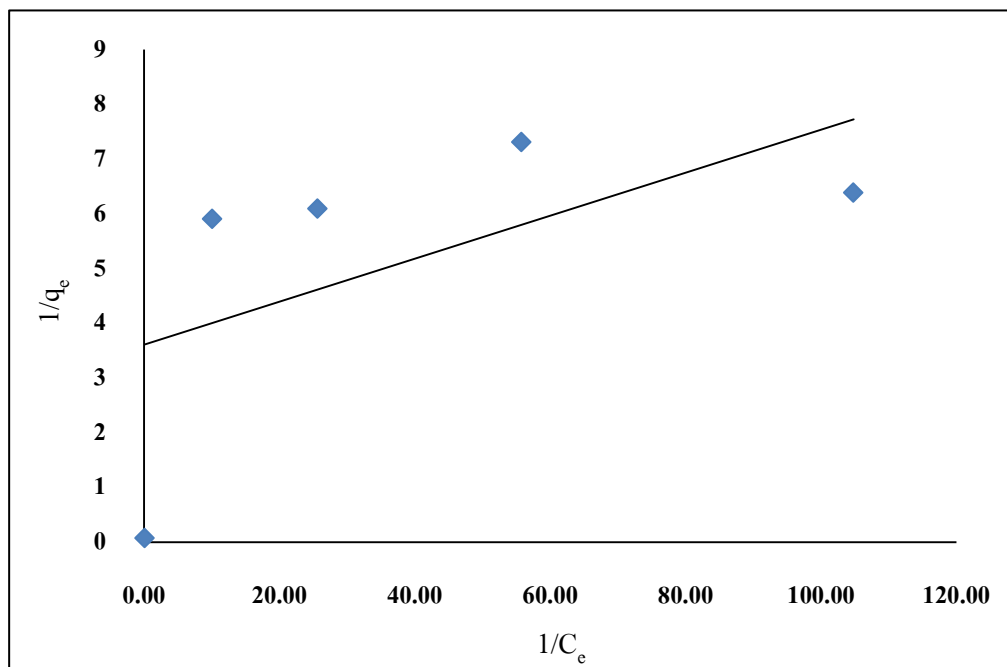
CGC-11A





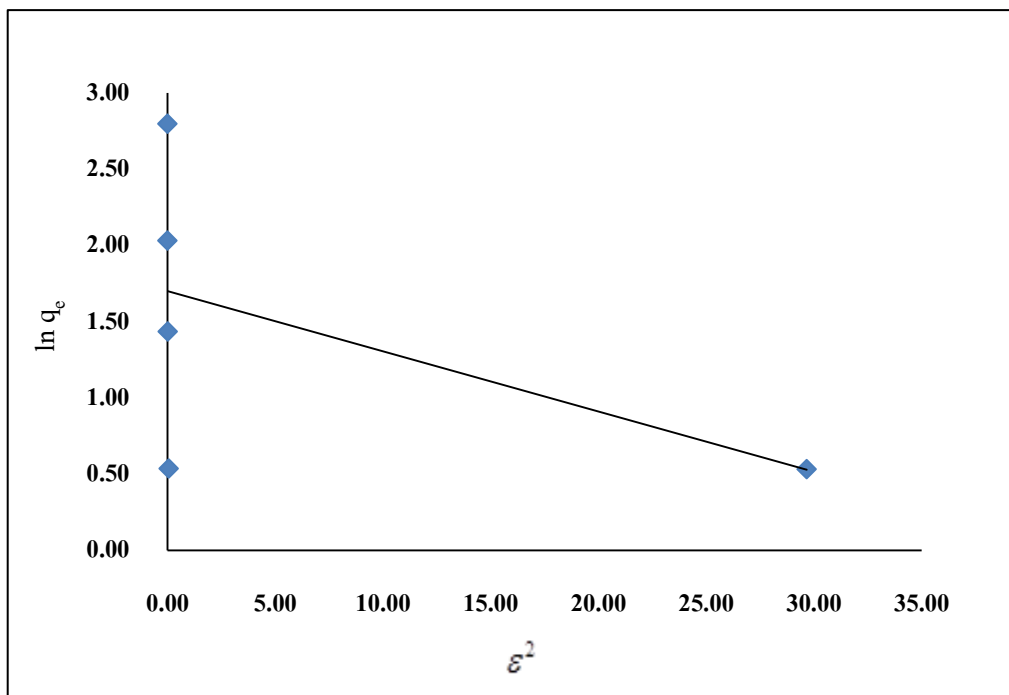
ภาพที่ ก-9 ฟรังก์ชันไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์

CGC-11A

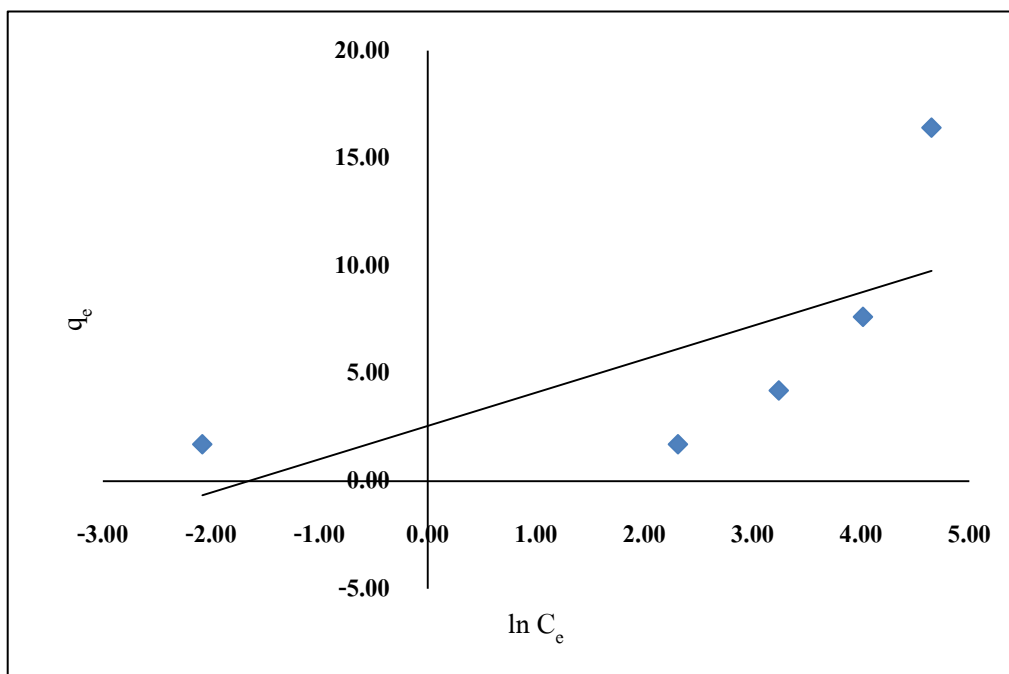


ภาพที่ ก-10 แล่งเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์

CGC-11A



ภาพที่ ค-11 คูบินิน-ราตซ์เควิชไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A



ภาพที่ ค-12 เทมคินไอโซเทอมของการดูดซับตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A

ตารางที่ ข-1 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

โลหะหนัก	ความเข้มข้น (mg/L)	Pseudo-first order				Pseudo-second order			
		$q_c(\text{cal})$	$q_c(\text{exp})$	$k_1$	$R^2$	$q_c(\text{cal})$	$q_c(\text{exp})$	$k_2$	$R^2$
Cu(II)	10	1.3573	0.9670	0.0193	0.7009	1.4247	0.9670	6.3587	0.6215
	20	2.7983	2.6130	0.0108	0.9530	2.9568	2.6130	4.4878E-03	0.8338
	50	3.7454	2.4660	0.0143	0.6840	3.7286	2.4660	1.5252	0.4113
	100	31.6884	16.2800	0.0260	0.9392	39.2157	16.2800	1.0420E-04	0.2795
	200	4.2638	29.2380	0.0216	0.6992	29.2398	29.2380	0.0258	0.9998
Pb(II)	10	1.5014	1.4290	0.0265	0.9721	1.5775	1.4290	0.0297	0.9819
	20	2.3313	3.1860	0.0134	0.9223	3.1918	3.1860	0.0159	0.9858
	50	13.4710	8.0810	0.0219	0.8643	10.0604	8.0810	1.5138E-03	0.8330
	100	15.7217	14.8830	0.0127	0.9106	15.8983	14.8830	1.2588E-03	0.8894
	200	11.4657	20.3860	8.7541E-03	0.8485	18.7266	20.3860	3.7575E-03	0.9824

ตารางที่ ข-2 ค่าคงที่และ  $R^2$  ของ Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich และ Temkin ไอโซเทอม ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วโดยตัวดูดซับแบบ  
 อัคเม็ดจาก HAp เปลือกไข่ไก่

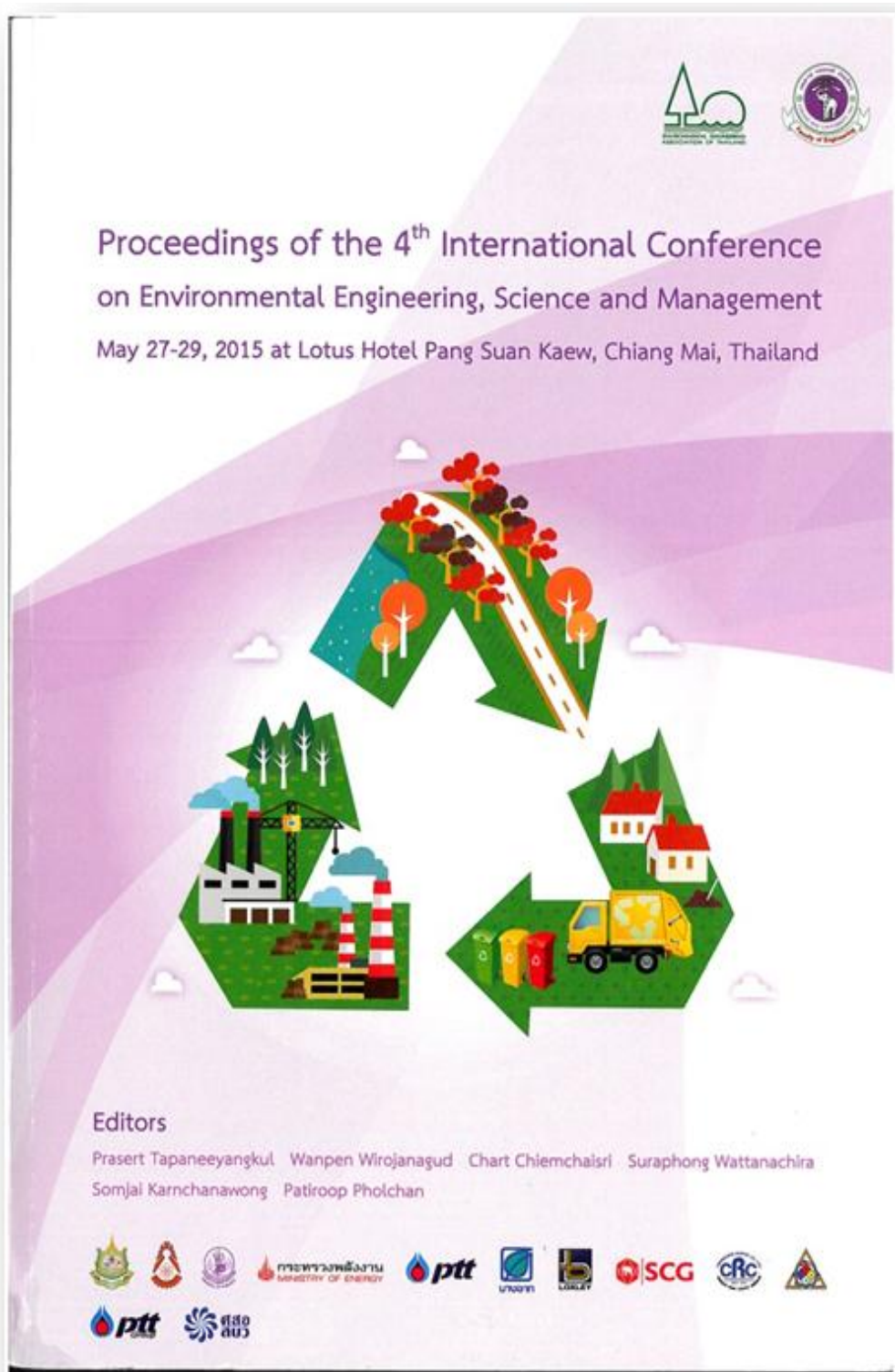
ตัวดูดซับ	โลหะหนัก	Freundlich			Langmuir			Dubinin-Radushkevich			Temkin		
		1/n	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	b(L/g)	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	E(kJ/mol)	$R^2$	A(L/g)	b(J/mg)	$R^2$
HAp เปลือกไข่ไก่ แบบอัคเม็ด	Cu(II)	0.0048	4.9046	4E-05	9.7561	23.6780	0.1579	3.6422	1.9090	0.2008	2.1012	2.4097	0.0274
	Pb(II)	0.3453	4.3003	0.4832	22.0264	7.5837	0.9600	9.2442	2.0851	0.1418	6.2725	0.7778	0.7836

ตารางที่ ค-1 ค่าความสามารถและค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของทองแดงและตะกั่ว โดยใช้ตัวดูดซับแบบอัดเม็ดจาก ถ่านกัมมันต์ CGC-11A

โลหะ หนัก	ความเข้มข้น (mg/L)	Pseudo-first order				Pseudo-second order			
		$q_c(\text{cal})$	$q_c(\text{exp})$	$k_1$	$R^2$	$q_c(\text{cal})$	$q_c(\text{exp})$	$k_2$	$R^2$
Cu(II)	10	1.6323	1.7030	0.0145	0.8438	1.7413	1.7030	0.0124	0.9462
	20	1.2311	1.7090	0.0134	0.8680	1.6895	1.7090	8.2119E-03	0.9708
	50	3.5489	4.2030	0.1658	0.8900	4.2974	4.2030	0.0118	0.9764
	100	5.6859	7.6290	0.0182	0.9501	7.8802	7.6290	0.0317	0.9888
	200	6.3797	16.410	8.2908E-03	0.6029	14.8148	16.410	0.0194	0.9880
Pb(II)	10	1.6323	1.7030	0.0145	0.8438	1.7413	1.7030	0.0124	0.9462
	20	1.2311	1.7090	0.0134	0.8680	1.6895	1.7090	8.2119E-03	0.9708
	50	3.5489	4.2030	0.1658	0.8900	4.2974	4.2030	0.0118	0.9764
	100	5.6859	7.6290	0.0182	0.9501	7.8802	7.6290	0.0317	0.9888
	200	6.3797	16.410	8.2908E-03	0.6029	14.8148	16.410	0.0194	0.9880

ตารางที่ ค-2 ค่าคงที่และ  $R^2$  ของ Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich และ Temkin ไอโซเทอม ของการดูดซับทองแดงและตะกั่วโดยตัวดูดซับแบบ  
 อัคเม็ดจากถ่านกัมมันต์ CGC-11A

ตัวดูดซับ	โลหะหนัก	Freundlich			Langmuir			Dubinin-Radushkevich			Temkin		
		1/n	$K_F$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	b(L/g)	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	E(kJ/mol)	$R^2$	A(L/g)	b(J/mg)	$R^2$
ถ่านกัมมันต์ CGC-11A แบบ อัคเม็ด	Cu(II)	0.4421	0.4378	0.1015	1.0996	-6.5102	0.7692	2.6778	0.2297	0.1646	0.4202	0.9644	0.0563
	Pb(II)	0.2864	2.1617	0.6095	25.4459	91.8549	0.3297	5.4827	3.5578	0.2862	5.2290	1.5990	0.4545



## Adsorption of Pb(II) from Synthetic Wastewater on eggshell pellets

Manit Aungchotipun<sup>1\*</sup> Lupong Kaewsichan<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Graduated student; <sup>2</sup>Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla 90112 Thailand.

\*Phone : +6687-3919766, E-mail : manit.a@hotmail.com

### ABSTRACT

Batch experiments of Pb(II) adsorption were carried out using Hydroxyapatite (HAp) as adsorbents. Two types of HAp were analytical grade (commercial) and synthetic material derived from waste eggshell by chemical precipitation method. The experiment conditions were conducted at 25 °C and adjusted initial pH of Pb(II) solution of 6.0 in that the adsorbents were used both formulas, powder and pellet. The range of Pb(II) concentration was 10-200 mg/L. Two kinetics models of pseudo first and pseudo second order were investigated to fit the experiment data. The pseudo second order model provided better fit ( $R^2 > 0.9$ ) comparison to the pseudo first order for every adsorbent type. The selected equilibrium time of the adsorption process is 3 h 30 min in which the capacity of HAp eggshell pellet is 20.39 mg/g whereas that of HAp from commercial is 37.46 mg/g.

Keywords : Hydroxyapatite; Kinetics; Eggshell; Adsorption

### INTRODUCTION

Industrial wastewater contamination is becoming an important pollution and a strongly environmental problem which results in population health. Many industrial plants such as painting, metal processing and agricultural industries have released heavy metals to water resources. Heavy metals are mostly non-biodegradable and can be accumulated in human body. Lead can cause of liver toxicity, lung cancer and dementia. There are variously available processes of wastewater treatments for heavy metal contaminated, such as precipitation, biological process, carbon adsorption and ion exchange. Adsorption method is the most popular process for wastewater treatment; however, it has been highly effective and high cost due to the adsorbent price. Therefore, the present interest in alternative materials, owes to low cost and high sorption capacity could be employed.

Hydroxyapatite (HAp)  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  is a major inorganic constituent of teeth and bone. It is excellent biocompatibility, osseous inductivity and osteointegrity. HAp has high performance in dentistry and bone-repair [1]. HAp has excellent properties for adsorption of heavy metal which can be synthesized from  $\text{CaCO}_3$ . Chicken eggshell waste is available in houses, restaurants, bakery and frozen food industries in which the eggshell has high porosity and abundant sources of  $\text{CaCO}_3$  [2].

The objective of this research focuses on synthetic hydroxyapatite (HAp) from waste chicken eggshell. Adsorbent pellets for removal of lead (II) were prepared by mixing the HAp from eggshell with polyvinyl alcohol (PVA). The kinetics of the adsorption process was conducted in that two types of adsorbents, HAp powder and pellets, were tested for comparison.



## METHODOLOGY

### *Adsorbent preparation*

Chicken eggshells were cleaned and calcined of two stages thermal treatments at 450 and 900 °C. The sample was ground with ball mill for 10 h, at 350 rpm. The CaO, obtained from calcined from chicken eggshells, was transformed into HAp by chemical precipitation method in phosphate solution [3], [4]. Porous cylindrical pellets made from mixtures of HAp and polyvinyl alcohol (PVA), can be employed for the adsorption process in a batch experiment.

### *Sorption experiment*

The Pb(II) contaminated wastewater was obtained from metal salt of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  as a synthetic wastewater. The stock solution (1,000 mg/L) of the synthetic wastewater was prepared by dissolving proportional amounts of the metal salt in distilled water. The experiment solution (10, 20, 50, 100 and 200 mg/L) were prepared by diluting the stock solution into an appropriate volume of distilled water.

Kinetics study was conducted by liquid-solid contacting procedure between the pellets and wastewater solution. The pellets were prepared by blending of mixed HAp from chicken eggshell and from commercial grade with polyvinyl alcohol (PVA). Additionally, the study of the contacting process between HAp powder and wastewater solution also performed for comparison. The wastewater samples and adsorbent pellets (or powder) were shaking at 250 rpm and then the solution was sampling every 15 minutes for 210 min. Atomic absorption spectrometer was used for determination of Pb(II) in the samples. HCl and NaOH were used to adjust the pH of the solution. The optimum pH referred from literatures [5],[6] is equal to 6.0 .

### *Adsorption kinetics*

The pseudo-first-order is widely used for the system of liquid-solid adsorption with the basis of solid capacity. This model is under the assumption of the rate change of surface site concentration is proportion to the quantity of surface sites remaining dispossessed and it linearized form is shown below:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (1)$$

where  $q_t$ , amount of heavy metal adsorbed at any time (mg/g);  $q_e$ , amount of heavy metal at equilibrium (mg/g);  $k_1$ , the pseudo-first order reaction rate constant ( $\text{min}^{-1}$ )

The pseudo-second-order model is under assumption the rate is proportional to the square of the number of remaining free surface site. The linearized second-order is shown below:

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

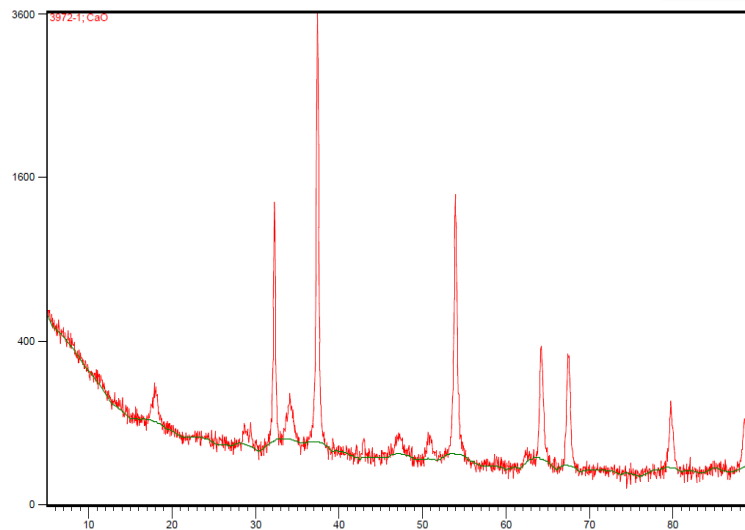
where  $q_t$ , amount of heavy metal adsorbed at any time (mg/g);  $q_e$ , amount of heavy metal adsorbed at equilibrium (mg/g);  $k_2$ , the second order reaction rate constant for adsorption (mg/g·min).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

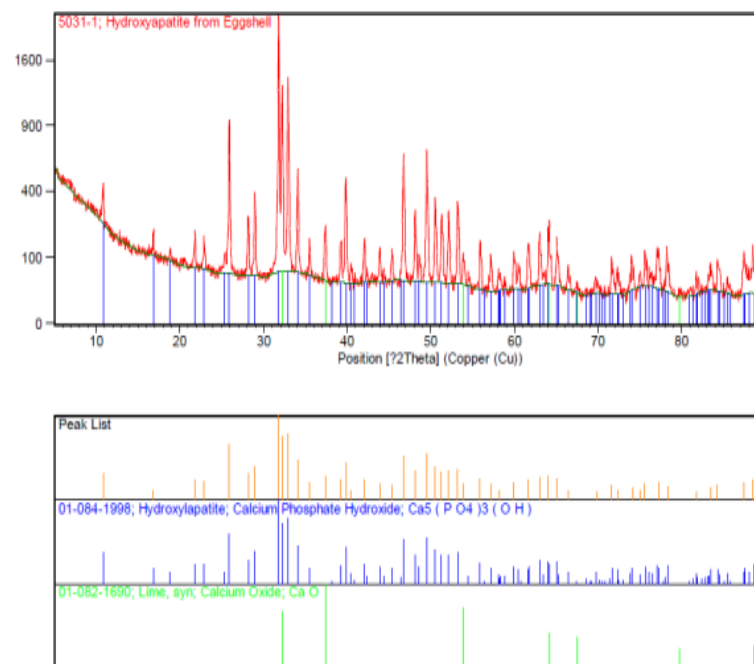
### *Characterization of CaO and HAp*

The X-ray diffraction spectra images of CaO presented in Fig. 1 showed main peak appeared at  $2\theta = 37.4$ . In addition, several peaks appeared at  $2\theta = 32.3, 53.9, 64.2, 67.5$  and  $79.7$  [2].

The result of X-ray diffraction presented in Fig. 2 the crystalline phases identified are HAp, calcium oxide and calcium hydroxide [3].



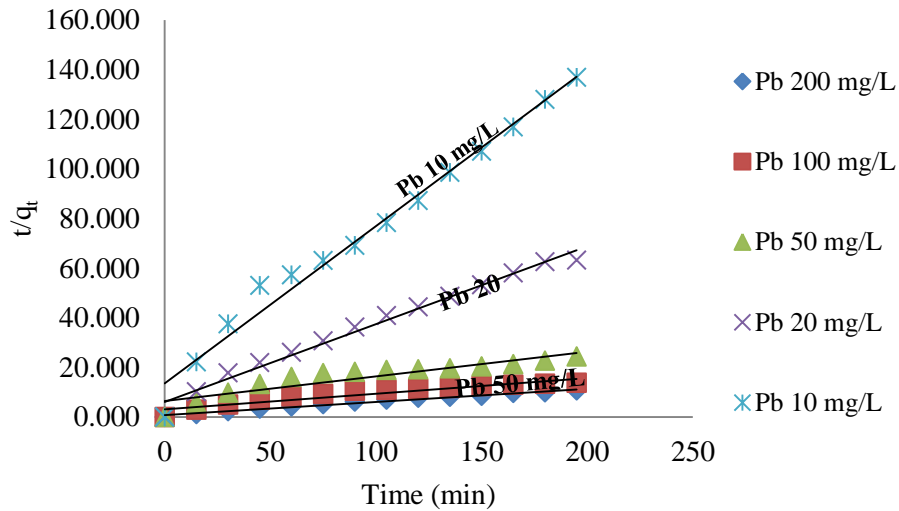
**Figure 1 X-ray diffraction spectra of CaO in calcined eggshell**



**Figure 2 X-ray diffraction spectra of synthetic HAP from chicken eggshell**

#### **Effect of contact time**

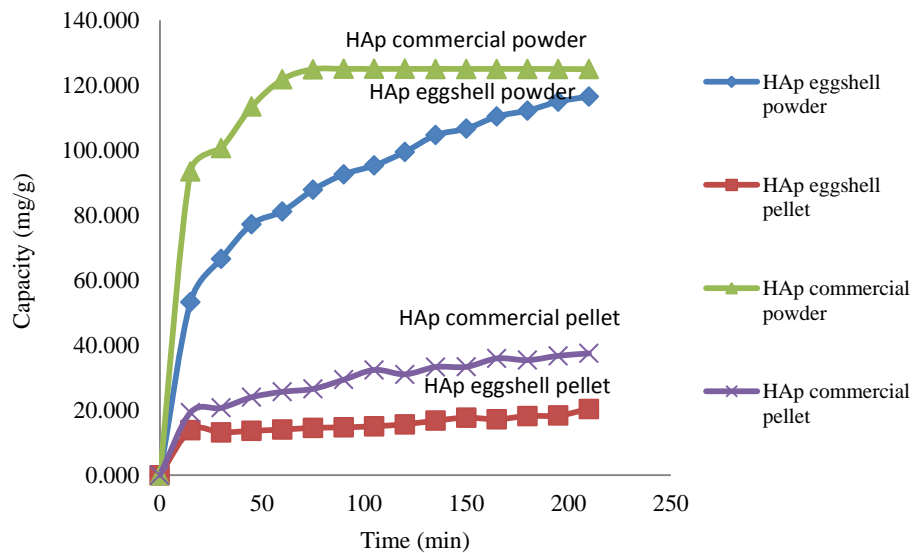
The removal capacities of Pb(II) with different contact time are shown in Fig. 3, belong to data of eggshell HAP pellets, the performed steepest slope at the beginning and became flat after 10 h of adsorption. At 9 h contacting time, the percentage removal of Pb(II) reached 98%. At 210 min contacting time, it could be considered as equilibrium time for maximum adsorption



**Figure 3** Time dependence of Pb(II) capacities on eggshell HAp pellets

#### Type of adsorbent

The adsorption capacities of different type adsorbents are shown in Fig.4 and Table 1. capacities removal of powder has performed better adsorption level than pellet form in that the powder form has tiny size and can disperse around the solution to increase opportunity of Pb(II) for attacking with active sites.



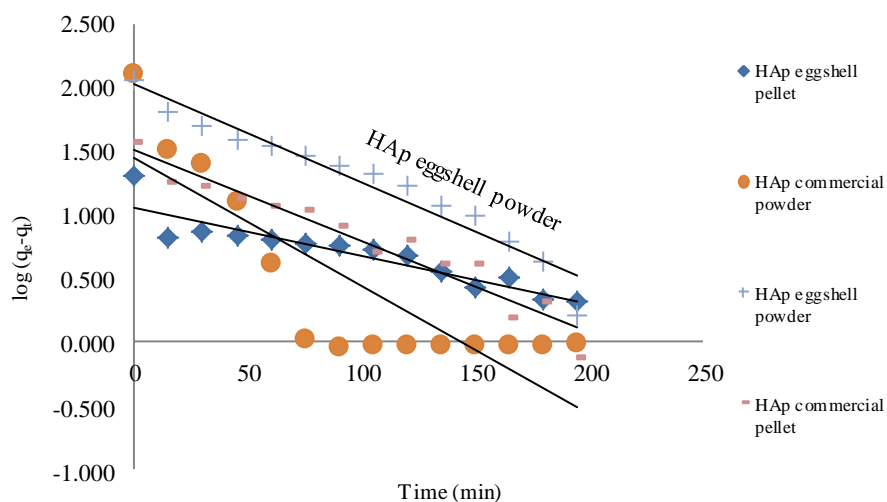
**Figure 4** Time dependence of Pb(II) capacities on various type adsorbent

**Table 1 Removal capacities of all types of adsorbent for 200 mg/L of Pb(II) at 210 min adsorption time**

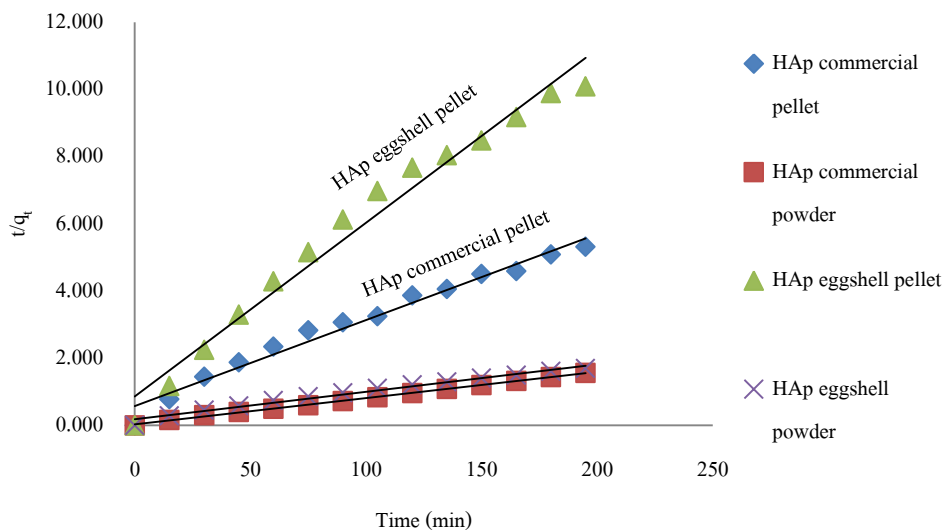
Adsorbent Type	Adsorption capacity (mg/g)
HAp commercial powder	124.91
HAp eggshell powder	116.51
HAp commercial pellet	37.45
HAp eggshell pellet	20.38

#### Effect of initial concentration

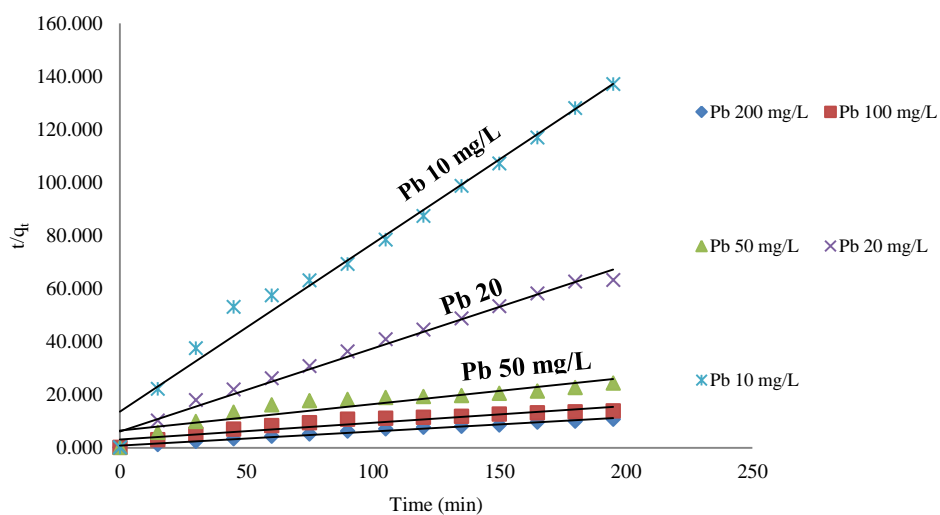
The effect of initial concentration was specified in range 10-200 mg/L. The Pb(II) adsorption capacity firstly increased with increasing of initial concentration. Adsorption of Pb(II) by HAp eggshell were studied for understanding the mechanism by fitting the experimental data to pseudo-first and pseudo second order the results are shown in Fig. 5, 6, 7 and values of kinetic parameters and removal capacities are shown in Table 2. Additionally, kinetic data of commercial HAp powder and of eggshell HAp powder at 200 mg/L of Pb(II) initial concentration are also performed in this work.



**Figure 5 Linear fit of Pb(II) adsorption experimental data using Pseudo-first order model.**



**Figure 6 Linear fit of Pb(II) adsorption on HAp-eggshell pellets using Pseudo-second order model**



**Figure 7 Linear fit of Pb(II) adsorption on HAp-eggshell pellets using Pseudo-second order model**

**Table 2 Values of parameter using pseudo-first order and the pseudo-second order models for the adsorption of Pb(II) on HAp derived from eggshell**

Metal	Concentration (mg/L)	Pseudo-first order				Pseudo-second order			
		q <sub>e</sub> (cal)	q <sub>e</sub> (exp)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (cal)	q <sub>e</sub> (exp)	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Pb(II)	10	1.50	1.42	0.02	0.97	1.57	1.42	0.02	0.98
	20	2.33	3.18	0.01	0.92	3.19	3.18	0.01	0.98
	50	13.47	8.08	0.02	0.86	10.06	8.08	1.51E-03	0.83
	100	15.72	14.88	0.01	0.91	15.89	14.88	1.25E-03	0.88
	200	11.46	20.38	8.75E-03	0.84	18.72	20.38	3.75E-03	0.98

## CONCLUSION

The synthetic hydroxyapatite from chicken eggshell, was found that the almost phase is belong to HAp and some remaining of calcium oxide and calcium hydroxide. The result showed that Pb(II) adsorption could reach equilibrium after 10 hours contacting time. However, at 210 min the removal was conducted more than 90 percent. It was also found, according to statistical regression parameters, that the adsorption kinetics of Pb(II) on all types of HAp followed the pseudo second-order. In the view of removal capacity, HAp powders performed the best adsorbent capacity, however, the eggshell HAp powder was a little lagged of the capacity and it may suitably replace the commercial HAp. The pellets still need to be improving their surface characteristics for the good adsorption performance since its adsorption capacity is comparable low [7].

## ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Contract no. ENG-55-2-7-01-0171-S.

## REFERENCE

- [1] Gergely, G., Weber, F., Lukacs, I., Toth, A. L., Horvath, Z., Mihaly, J. and Balazsi, C. 2010. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International*. 36: 803-806.
- [2] Jai, P. H., Wook, J. S., Kyu, J. Y., Gil, K. B. and Mok, L. S. 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Environmental Science*. 19: 1436-1441.
- [3] Rivera, E. M., Araiza, M., Brostow, W., Castano, V. M., Diaz-Estrada, D., Hernandez, R. and Rodriguez, J. 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. *Materials Lett*. 41: 128-134.
- [4] Sadat-shojai, M., Khorasani, M., Dinpanah-Khoshdargi, E. and Jamshidi, A. 2013. Synthesis method for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*.
- [5] Sekar, M., Sakthi, V. and Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*. 27: 307-313.
- [6] Ho, Y. and Ofomaja, A. 2006. Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre. *Hazardous Materials*. B137: 1796-1802.
- [7] Ramesh, S. T., Rameshbabu, N., Gandhimathi, R., Kumar, M. S. and Nidheesh, P. V. Adsorption removal of Pb(II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. 2013. *Appl Water Sci*. 3: 105-113.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายมานิต อังโชติพันธุ์  
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5610120027

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2556

## ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุน ก้นกุฏิ ระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2557

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Manit Aungchotipun, Lupong Kaewsichan. 2014. Adsorption of Pb(II) from Synthetic Wastewater on eggshell pellets. The 4<sup>th</sup> International Conference on Environmental Engineering, Science and Management, Chiang Mai, Thailand, May 27-29, 2015