

## บทที่ 1

### บทนำและการสำรวจแนวคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

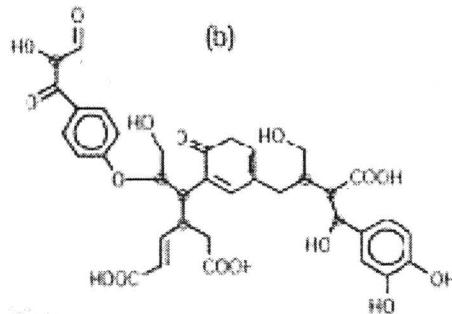
#### 1. บทนำ

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

#### 2. กรดฮิวมิก

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

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



รูปที่ 1-1 Supramolecular architecture ของสารฮิวมิค [1]

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

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

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

โลหะหนักในดินอยู่ในทั้งรูปไอออนและสารเชิงซ้อนในสภาวะสมดุล ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับของ ไอออนของโลหะโดยดินประกอบด้วย [3, 10]

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

มีการศึกษาวิจัยสารฮิวมิค ในหลากหลายสาขาและการใช้ในด้านต่าง ๆ อย่างต่อเนื่องและมีจำนวนเพิ่ม มากขึ้น [1, 2] เช่น กระบวนการเกิด โครงสร้าง และคุณลักษณะของสารฮิวมิคที่ได้จากแหล่งต่าง ๆ ในธรรมชาติ วิธีการสกัด การแยกและการทำให้บริสุทธิ์ของสารฮิวมิค การใช้เป็นตัวดูดซับ [11] การสังเคราะห์สาร ฮิวมิค [1] จลนศาสตร์และไอโซเทอมของการดูดซับสารฮิวมิคกับไอออนของโลหะ [9] ความสามารถในการเกิด สารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะต่าง ๆ [12] ความสามารถในการเคลื่อนย้าย [13] การใช้เป็นสารเคมีในกระบวนการ พื้ฟูในดินและน้ำ เป็นตัวดูดซับของสารปนเปื้อนโดยเฉพาะอย่างยิ่งโลหะหนักและ lipophilic substances [2,12]

### 3. การทำให้เป็นของแข็ง/การปรับเสถียร

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

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

### 4. การทดสอบการละลาย

วิธีการศึกษาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต้องอาศัยวิธีการทางเคมีวิเคราะห์หรือเรียกว่า การทดสอบการละลาย (Leaching Test) โดยแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ

- การทดสอบเพื่อเป็นไปตามเกณฑ์ เพื่อทดสอบหาปริมาณสารที่ถูกชะล้างได้ (Leachable) จากสิ่งปฏิภูลและวัสดุที่ไม่ใช่แล้ว และเพื่อทดสอบว่าสิ่งปฏิภูลและวัสดุที่ไม่ใช่แล้วได้ผ่านการทำลายฤทธิ์หรือปรับเสถียรอย่างสมบูรณ์หรือไม่
- การทดสอบเพื่อหาตัวแปรที่กำหนดพฤติกรรมของสารมลพิษในระยะยาว (Long-term Behavioral Leaching Test)

การทดสอบการละลาย (Leaching Test) เพื่อหาตัวแปรที่สามารถทำนายพฤติกรรมของการละลายและการแพร่กระจายของสารมลพิษในระยะยาวออกสู่สิ่งแวดล้อมมี 3 การทดสอบคือ [17]

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

ตัวแปรดังกล่าวจะใช้เป็นตัวแปรอินพุท (Input) ในการทำนายการละลายและการแพร่กระจายของสารมลพิษ ซึ่งมีการแพร่กระจาย (Diffusion) แบบไม่มีปฏิกิริยาเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง และแบบเกิดปฏิกิริยาเคมีขณะเกิด

การเคลื่อนที่ การทำนายดังกล่าวต้องอาศัย แบบจำลองการชะ (Leaching Model) [17, 18] ซึ่งสามารถทำนาย ความเข้มข้นหรือปริมาณสารต่าง ๆ ที่ละลายออกจากก้อนคอนกรีตและแพร่กระจายออกไปกับน้ำที่สัมผัสกับก้อน คอนกรีต ณ เวลา ต่าง ๆ ได้

## 5. สรุปแนวคิด

แม้ว่างานวิจัยเกี่ยวกับ การทำให้เป็นของแข็งและการปรับเสถียรของของเสียโลหะหนักด้วยซีเมนต์เป็น วัสดุประสานมีอย่างแพร่หลาย และในทางเดียวกันการศึกษาคูณลักษณะและบทบาทของสารอิวมิก ในสิ่งแวดล้อม เป็นที่สนใจอย่างมาก หากแต่การศึกษาผลของสารอิวมิกในดินปนเปื้อนโลหะหนักเป็นพิษภายหลังการบำบัดด้วย การปรับเสถียรและการทำให้เป็นของแข็งในระยะสั้นและระยะยาวก็ยังไม่มียผลรายงานวิจัยแต่อย่างใด พบเพียง 2 บทความที่มีส่วนเกี่ยวข้องคือ

- Theodoratos และคณะ [19] รายงานการใช้กากตะกอนจากการบำบัดน้ำเสียชุมชนผสมกับดินที่ ปนเปื้อนด้วย Pb Zn และ Cd พบว่าสามารถลดการละลายของโลหะทั้ง 3 ชนิดได้
- Hwang และ Batchelor [20] ใช้ปูนซีเมนต์ที่มี Fe(II) เป็นองค์ประกอบปรับเสถียรดินปนเปื้อนเพื่อ รีดิวิชั่นสารออร์แกนโนคลอรีนในดิน พบว่าสารอิวมิกในดินไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยารีดอกซ์และการ แข็งตัวของซีเมนต์เพสต์

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติการเป็นสารก่อกำเนิดของกรดอิวมิกกับโลหะหนักในดินที่ปรับเสถียรด้วย ปูนซีเมนต์ และศึกษาอิทธิพลของกรดอิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในก้อนคอนกรีตที่มีดินปนเปื้อน นอกจากนี้ จะสร้างแบบจำลองการชะ (Leaching Model) ที่เป็นเครื่องมือในการทำนายการละลายของโลหะหนักจากก้อน คอนกรีตลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยจะผนวกการเคลื่อนที่โดยอาศัยการแพร่ (Diffusion) กับการเกิดพันธะของ ไอออนของโลหะกับกรดอิวมิก

## 6. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาอิทธิพลของกรดอิวมิกต่อการคงตัวของโลหะหนักในดินที่ปนเปื้อนภายหลังการบำบัดด้วยการปรับ เสถียรและทำให้เป็นของแข็ง
2. ศึกษาพฤติกรรมในระยะยาว (long term behavior) ของการละลายและการแพร่กระจายของโลหะหนัก จากการชะก้อนคอนกรีตด้วยตัวชะต่าง ๆ
3. สร้างแบบจำลองการละลายและการแพร่ของโลหะหนักจากก้อนคอนกรีต