

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

1. การเก็บตัวอย่าง

ทำการเก็บตัวอย่างดินปนเปื้อนจากห้องซ้อมเรือ ป้อมพระจุลจอมเกล้า กองทัพเรือ จังหวัดสมุทรปราการ โดยทำการขุดดินที่ระดับความลึก 0-15 ซม. จำนวน 20 จุด รวมน้ำหนัก 5 กก. ฝั่งให้แห้ง บด คลุกเคล้าให้เข้ากัน และแยกเศษรากไม้ และสิ่งแปลกปลอมที่มีขนาดมากกว่า 2 มม. ออกโดยตะแกรงร่อน แบ่งดินตัวอย่างออกเป็น 4 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 เรียกว่า Original Soil (OS) นำไปศึกษาสมบัติของดิน

ส่วนที่ 2 นำดินตัวอย่างมาเติมโลหะ Cd Cu Cr Ni Pb Zn เรียกว่า Metal Spiked Soil (MS)

ส่วนที่ 3 นำดินมาเติมกรดฮิวมิกในรูปสารละลาย ผสมให้เข้ากัน เก็บในที่มืด 4 วัน ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า Humic acid added Soil (HS)

ส่วนที่ 4 นำดินมาเติมกรดฮิวมิกและโลหะ เก็บในที่มืด 4 วัน ที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า Metal-Humic acid added Soil (MHS)

เก็บดินทั้งหมดในขวดพลาสติกที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ให้โดนแสง

2. การศึกษาสมบัติของดิน การแยกกรดฮิวมิกและการหาลักษณะเฉพาะ

ศึกษาสมบัติต่างๆ ของดิน OS ได้แก่ pH, Cation Exchange Capacity (CEC), Organic Carbon Content, ทำการแยกกรดฮิวมิกจากดินโดยการสกัดและทำให้บริสุทธิ์ตามวิธีมาตรฐานของ IHSS ศึกษาลักษณะและปริมาณของกรดฮิวมิก ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี ปริมาณคาร์บอนไนโตรเจน ออกซิเจน ไฮโดรเจน สภาพกรดรวม สภาพกรดคาร์บอกซิล สภาพกรดไฮดรอกซี โดยมีวิธีการทดลองดังนี้

2.1 Soil pH

ผสมดินกับสารละลาย 0.01 M CaCl_2 ในอัตราส่วน 1:5 กวน 5 นาที ทิ้งให้ของแข็งนอนก้น 1 ชั่วโมง และวัด pH ของสารละลาย

2.2 Cation Exchange Capacity (CEC)

บดดิน OS ให้มีขนาดเล็กกว่า $425 \mu\text{m}$ ชั่งให้มีน้ำหนัก 5 g ผสมกับสารละลาย 1.0 M NH_4OAc (pH 7.0) 25 mL เขย่า 60 นาที เซนทริฟิวจ์ 2,400 rpm นาน 30 นาที แยกสารละลายและดิน กรองสารละลายในขวดปริมาตรขนาด 100 mL ล้างดินที่เหลือด้วยเอธานอล 95 % 20 mL 3 ครั้ง สารละลายที่ล้างเก็บรวมในขวดวัดปริมาตรข้างต้น ปรับปริมาตรและหาปริมาณ Ca, Mg, Na, และ K ด้วยเทคนิค AAS และ หาปริมาณ exchangeable H^+ ion ด้วยวิธี BaCl_2 method

2.3 Organic Carbon Content

ผสมดิน OS 0.5 g กับสารละลาย 1 N $K_2Cr_2O_7$ 10 mL เติม conc. H_2SO_4 20 mL ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 20-30 นาที เติมน้ำ 20 mL เขย่าให้เข้ากัน เติม ferroin indicator 5 หยด ไทเทรตด้วยสารละลาย 0.5 N $FeSO_4$ จนได้สีฟ้าอมน้ำตาล (T mL) ทำสารละลายแบงก์และไทเทรตด้วยวิธีการเดียวกัน (B mL) คำนวณ Organics Carbon Content ดังสมการ

$$\% C_{org} = (B-T) \times N \times 3 \times 1.14 \times (100/\text{mg oven dried soil})$$

$$\% \text{ Organic matter} = \% C_{org} \times 100/58$$

2.3 Heavy Metal Content

ใช้วิธี microwave assisted acid digestion EPA 3051 Part A ตรวจวัดปริมาณโลหะ Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, และ Zn ด้วย ICP-AES

2.4 การสกัดกรดฮิวมิกตามวิธีมาตรฐานของ IHSS

นำดิน OS น้ำหนัก 10 g ใส่ลงในขวดพลาสติกพอลิโพรพิลีน เติมน้ำ 250 mL ปรับ pH ของสารละลายให้อยู่ระหว่าง 1-2 ด้วย 1 M HCl ปริมาตร 5 mL เขย่าของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เซนทริฟิวจ์ 15 นาที ทิ้งสารละลาย นำดินที่เหลือมาเติม 1 M NaOH และปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 7 ด้วย 0.1 M NaOH ปรับปริมาตรของสารละลายให้เท่ากับ 100 mL ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนาน 1 นาที ตั้งของผสมทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เซนทริฟิวจ์แยกสารละลาย ปรับค่า pH ของสารละลายให้เท่ากับ 1 ด้วย 6 M HCl ตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนาน 1 นาทีอีกครั้ง เซนทริฟิวจ์แยกกรดฮิวมิกซึ่งเป็นของแข็งสีดำออกมา ทำกรดฮิวมิกที่ได้ให้บริสุทธิ์อีกครั้งโดยการละลายใน 0.1 M KOH และเติม KCl เพื่อให้ได้ $0.3 \text{ M } K^+$ เซนทริฟิวจ์แยกสารแขวนลอยทิ้งไป นำสารละลายที่เหลือมาเติม 6 M HCl ให้มี pH 1 ตั้งทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง เซนทริฟิวจ์แยกกรดฮิวมิกมาแช่ใน 0.1 M HCl/0.3 M HF ละลายของแข็งที่เหลือด้วย 0.1 M NaOH และผสมกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Dowex-50x ตั้งทิ้งไว้ 15 นาที กรองแยกเรซินออก นำสารละลายที่ได้มาเซนทริฟิวจ์แยกกรดฮิวมิก อบให้แห้งที่ 80°C เก็บในภาชนะปิดสนิท เรียกกรดที่มิกที่ได้ว่า SHA

2.5 สภาพกรดรวม สภาพกรดคาร์บอกซิล สภาพกรดไฮดรอกซี

หาสภาพกรดคาร์บอกซิล : ผสม SHA 20 mg กับ 0.2 N $Ca(OAc)_2$ ปริมาตร 10 mL เติมน้ำกลั่นปราศจากแก๊ส CO_2 จำนวน 40 mL เขย่านาน 24 ชั่วโมง ไทเทรตด้วยวิธีวัด pH กับ 0.1 M NaOH ที่จุดสมมูล pH เท่ากับ 9

• หาสภาพกรดไฮดรอกซี : ผสม SHA 20 mg กับ 0.2 N $Ba(OH)_2$ ปริมาตร 10 mL ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนาน 1 นาที เขย่านาน 24 ชั่วโมง ไทเทรตด้วยวิธีวัด pH กับ 0.2 M HCl ที่จุดสมมูล pH เท่ากับ 8.4

2.6 ปริมาณเก่า

ซังกรดฮิวมิก 0.2 g ใส่ในอลูมินาครุชชีเบล ชั่งน้ำหนัก นำไปใส่ในเตาเผาอุณหภูมิ 500°C นาน 4 ชั่วโมง ทิ้งครุชชีเบลให้เย็น ชั่งน้ำหนักอีกครั้ง ส่วนต่างของน้ำหนักคือปริมาณเก่า

3. การศึกษา adsorption isotherm

ศึกษาความสามารถของการเกิดสารเชิงซ้อนหรือความสามารถในการดูดซับของกรดฮิวมิกที่สกัดได้กับ ไอออน ของโลหะ Cd Cu Cr Pb Ni และ Zn โดยวิธี adsorption isotherm โดยผสมดิน OS 25 g กับสารละลาย โลหะผสมทั้ง 6 ชนิดที่ความเข้มข้น 0-125 mg/L ในสารละลาย KNO_3 0.25 mol/L ($I = 0.25$) ดังตารางที่ 2-1 เขย่า ที่ 210 rpm นาน 1 ชั่วโมง เซนทริฟิวจ์ 2,500 rpm นาน 25 นาที กรองสารละลาย และหาปริมาณของโลหะใน สารละลาย ทำการทดลองในทำนองเดียวกันโดยใช้ HS ที่ปริมาณ HA เท่ากับ 0.25 และ 5.0 %w/w

ตาราง 2-1 ปริมาณโลหะที่เติมใน OS และ HS (n=2)

Batch number	Concentration of each metal spiked to soils (mg/L)	Amount of each metal (mg) in 25 g soil sample	Amount of each metal spiked to soil sample (mg/kg)
1	0.000	0.000	0.00
2	8.333	0.625	25.00
3	16.666	1.250	50.00
4	33.332	2.500	100.00
5	66.664	5.000	200.00
6	125.00	9.375	375.00

4. การปรับเสถียร

ศึกษาอัตราส่วนผสมก่อนของแข็งซีเมนต์-ดินปนเปื้อน เลือกอัตราส่วนที่ให้ค่าการรับแรงอัดสูงที่สุด ทำ การหล่อคอนกรีต 4 ชุด คือ ดินปนเปื้อน (S-OS) ดินปนเปื้อนที่เติมโลหะหนัก (S-MS) ดินปนเปื้อนที่เติมสารฮิว มิก อ่างอิง (S-HS) และดินปนเปื้อนที่เติมสารฮิวมิกอ่างอิงและโลหะหนัก (S-MHS) โดยทำการหล่อในแบบที่มี ขนาด $5.3 \times 6.0 \times 4.6 \text{ cm}^3$ ทิ้งให้ของผสมแข็งตัว 28 วัน และทำการวัดสมบัติเชิงกายภาพของก้อนของแข็งดัง ตาราง 2-2

5. การทดสอบการละลาย

5.1 หาปริมาณของโลหะหนักใน pore water ของก้อนของแข็งปรับเสถียร

บดก้อนของแข็งปรับเสถียรให้มีขนาดเล็กกว่า 1 mm ผสมของแข็งกับน้ำปราศจากไอออน (DI) ใน อัตราส่วน Liquid to Solid (L/S) เท่ากับ 200, 100, 50, 10, 2, and 1 mL/g ดังตาราง 2-3 ในภาชนะปิดสนิท

เขย่าของผสมที่อุณหภูมิ 25 ± 1 °C นาน 7 วัน กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman no.42 วัด pH และหาปริมาณโลหะ Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn ในสารละลายด้วยเครื่อง ICP-AES

ตาราง 2-2 สมบัติเชิงกายภาพและวิธีการวัด

Physical properties	Method /Description
Density (kg m^{-3})	Ratio of weight of solidified block to bulk volume
Bulk volume (cm^3)	Apparent volume
Moisture content (%)	Loss of water during oven drying at 105 °C for 2 h, ratio of mass of water (g) to mass of concrete
Specific surface area (m^2)	Contact surface areas of concrete block
Water absorption capacity, WAC (%)	Amount of water (cm^3) sorbed into the solidified matrix to its solid mass, performed by immersing a monolith in deionized water (L/S=20) for 14 days.
Pore volume (cm^3/block)	Volume of voids = bulk volume to volume of sorbed water ratio
Porosity	Pore volume to bulk volume ratio

ตาราง 2-3 Liquid to solid (L/S) ratio, volume of deionized water and weight of crushed material used

Batch Number (n=2)	Liquid to solid (L/S) ratio (v/w)	Volume of deionized water (mL)	Weight of solidified materials (g)
1	200	50	0.25
2	100	50	0.50
3	50	50	1.00
4	10	50	5.00
5	2	50	25.00
6	1	50	50.00

5.2 หาคความสัมพันธ์ระหว่าง pH ของน้ำชะและปริมาณการถูกชะของโลหะหนักแต่ละชนิด

บดก้อนของแข็งปรับเสถียร (S-OS และ S-HS (5%w/w HA added)) ให้มีขนาดเล็กกว่า 1 mm ชั่งของแข็ง 5.0 g ใส่ในขวดพอลิเอทิลีนขนาด 75 mL เติมกรดไนตริก 2 mol/L ปริมาตร 25 mL เติมกรดไนตริก 0.5 mol/L หรือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 mol/L ปรับปริมาตรสุดท้ายของสารละลายเท่ากับ 50 mL (L/S = 10) โดยปรับ pH ของสารละลายให้มีในช่วง 3 – 12 เขย่าของผสม 30 นาที ทิ้งสารละลายให้เข้าสู่สมดุล 7 วัน กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman no.42 วัด pH และหาปริมาณโลหะ Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn ในสารละลายด้วยเครื่อง ICP-AES

5.3 ศึกษาการชะด้วยสารละลาย KNO_3 สารละลายกรดอะซิติก และสารละลายกรดฮิวมิก ที่ระยะเวลาต่าง ๆ และหาค่าความสามารถในการดูดซับน้ำ

นำก้อนของแข็งปรับเสถียร S-MS ($1,500 \text{ mg kg}^{-1}$ metals added soil) ออกจากแบบหลังจากบ่มไว้ 28 วัน แยกก้อนของแข็งในสารละลายต่าง ๆ (leachant) ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2-4 โดยให้มืออัตราส่วนของปริมาตรสารละลายต่อพื้นที่ผิวของก้อนของแข็งเท่ากับ $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ในภาชนะที่ทำด้วย PET ขนาด 1.5 ลิตร วัด pH เริ่มต้นของสารละลาย เปลี่ยนสารละลายหลังจากเวลา 8, 16, 24, 72 ชั่วโมง, 1, 1, 3 สัปดาห์ และทุกๆ เดือนจนกระทั่งเวลารวมทั้งหมดเท่ากับ 100 วัน (ดังตาราง 2-5) เก็บสารละลายจากการเปลี่ยนแปลงแต่ละครั้ง กรองสารละลายด้วยกระดาษกรอง Whatman no.42 วัด pH และหาปริมาณโลหะ Ca, Na, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn ในสารละลายด้วยเครื่อง ICP-AES

ตาราง 2-4 Types and concentrations of leachant taken into account for influence of contact time on S-MS samples

Type of leachant	KNO_3 (molL^{-1})	AcOH solution (molL^{-1})				HA solution (mgL^{-1})				
Concentration	0.25	0.05	0.10	0.20	2.0	10	20	40	200	400

ตาราง 2-5 Leaching time of each period and cumulative of contact time for batch leaching test of S-MS (monoliths) in an unsealed PET bottle (h: hour, d: day, w: week, m: month)

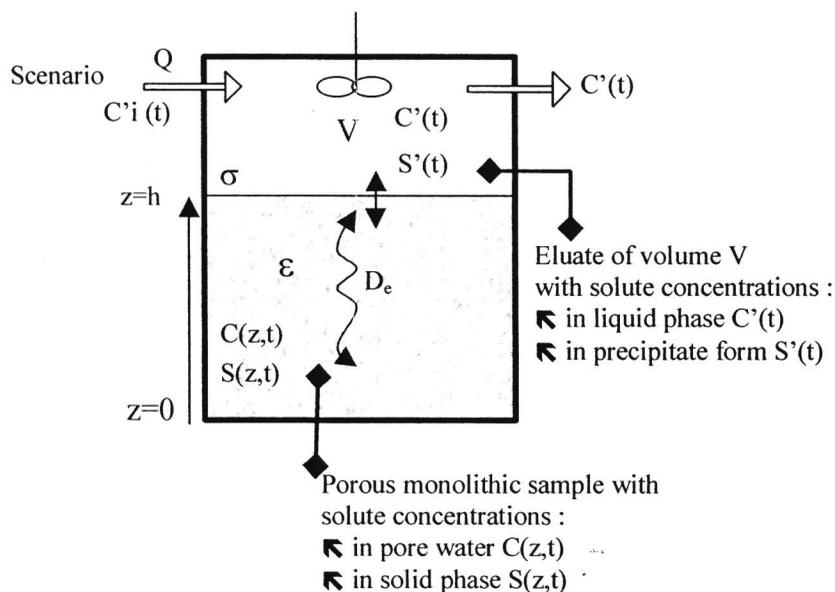
Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Leaching time	8 h	16h	24h	3d	1w	1w	3w	1m	1m
Cumulative time (days)	0.25	1	2	5	12	19	40	70	100

5.4 ศึกษาการชะด้วย TCLP

TCLP หรือ Toxicity Characteristic Leaching Procedure ซึ่งเสนอโดย US EPA มีวิธีการสกัดคือ นำของแข็งปรับเสถียรตัวอย่าง (S-OS, S-MS, S-HS, and S-MHS) ที่บดให้มีขนาดเล็กกว่า 9.5 mm มาชนิดละ 25 g ใส่ในขวดพลาสติกขนาด 500 mL เติมสารละลายกรดอะซิติก 0.1 M ($\text{pH } 2.88 \pm 0.05$) ปริมาตร 500 mL ปิดฝาให้สนิท ผสมให้เข้ากันทิ้งไว้ 1 อาทิตย์ และนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยความเร็ว 30 รอบต่อนาที เป็นเวลา 18 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองสารละลายผ่านเมมเบรนไนล่อนขนาด $0.2 \mu\text{m}$ นำสารละลายไปทำให้เป็นกรดที่ pH ต่ำกว่า 2 ด้วยกรดไนตริก 65 % เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะทั้ง 6 ชนิดในน้ำชะด้วยเทคนิค AAS หรือ ICP-AES ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3-22

6. แบบจำลองการชะละลาย (leaching model)

เลือกใช้แบบจำลองการชะละลาย (leaching model) ของไอออนในตัวอย่างที่มีความพรุนโดยอาศัยกฎข้อที่ 2 ของ Fick ผสมกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แบบจำลองการชะละลาย [21]

ไอออนที่พิจารณาคือ Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- และ โลหะหนัก โดยมีสมมติฐานคือ

- การชะละลายของ Na^+ , K^+ , Cl^- เกิดจากการแพร่ (diffusion)
- การชะละลายของ Ca^{2+} เกิดจากสมดุลการละลายของ Portlandite และการเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ใน pore solution
- การชะละลายของโลหะหนัก เกิดจากสมดุลการละลายและการเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ใน pore solution
- สมดุลการละลายเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่ นั่นคือสมดุลเกิดขึ้นที่ทุกๆ เวลาและระยะทางที่ไอออนเคลื่อนที่ผ่าน
- pH ของสารละลายได้จากการคำนวณ ณ เวลาใดๆ ทั้งใน pore solution และสารละลายภายนอกก้อนของแข็ง (eluate) โดยคำนวณจากสมการสมดุลประจุ (electroneutrality equation)
- Debye-Hückel activity model ใช้คำนวณ thermodynamic equilibrium ใน pore solution และ eluate.

ก้อนของแข็ง (มีความพรุน) มีความเข้มข้นของไอออนในสารละลายในรูพรุนเท่ากับ $C(x,t)$ และในของเฟสของแข็งเท่ากับ $S(x,t)$ สปีชีส์เดียวกันปรากฏใน eluate ด้วยความเข้มข้น $C'(t)$ และ $S'(t)$ สารละลาย eluate มีการคนและไหลเวียนตลอดเวลา (steady or renewed (flow rate Q or sequential renewal)) และความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ไหลผ่านเข้ามาเท่ากับ $C'_i(t)$.

ในก้อนของแข็ง สปีชีส์ที่ละลายได้เคลื่อนที่ผ่านสู่สารละลายภายนอกจากผลของ concentration gradient ในแนวแกน x และเกิดการละลาย/ตกตะกอนด้วยสมดุลเคมี ดังสมการ

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2-1)$$

เมื่อ D คือ diffusion coefficient of the considered element

boundary conditions เป็นดังนี้

-ที่ใจกลางของก้อนของแข็ง ($x=0$):

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (2-2a)$$

-ที่รอยต่อ eluate/material interface ($x=h$):

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=h} = k_t (C' - C|_{x=h}) \quad (2-2b)$$

เมื่อ k_t (m/s) คือ mass transfer coefficient ระหว่าง eluate กับ pore water ที่รอยต่อ

kinetic equations (2-3) ถูกผนวกเข้ากับสมการข้างต้น

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t} = k(C - C_{eq}) & \text{if } S > 0 \text{ or } (S = 0 \text{ and } C > C_{eq}) \\ \frac{\partial S}{\partial t} = 0 & \text{if not} \end{cases} \quad (2-3)$$

ในน้ำชะ (eluate) ปริมาณสปีชีส์ต่างๆ ถูกกำหนดด้วยฟลักซ์ (flux) จากก้อนของแข็ง จากการเคลื่อนที่ออกมา (flow rate Q) และเกิดสมดุลการละลาย จะได้

$$\frac{dC'}{dt} = \frac{k_t \phi A}{V} (C|_h - C') - \frac{dS'}{dt} - \frac{Q}{V} (C' - C'_i) \quad (2-4)$$

$$\begin{cases} \frac{dS'}{dt} = k(C' - C'_{eq}) & \text{if } S' > 0 \text{ or } (S' = 0 \text{ and } C' > C'_{eq}) \\ \frac{dS'}{dt} = 0 & \text{if not} \end{cases} \quad (2-6)$$

C_{eq} and C'_{eq} are the saturation concentrations of pore-solution and leachate.

สมการสมดุลประจุ (electroneutrality equation) 2 สมการ (2-7) ถูกเพิ่มในเฟสของเหลว

$$\begin{aligned} \sum z_i C_i + C_H^+ &= \sum z_j C_j^- + C_{OH}^- \\ \sum z_i C'_i + C'_H^+ &= \sum z_j C'_j^- + C'_{OH}^- \end{aligned} \quad (2-7)$$

กำหนดให้ kinetic constant k (mol/m³ s) มีค่าสูงมาก ฟลักซ์เกิดจากการแพร่เท่านั้น ถ้า $C \geq C_{eq}$ สารละลายอิ่มตัวยังยวดและเกิดจากตกตะกอนทันที ถ้า $C < C_{eq}$ ของแข็ง (ถ้ามี) ละลายทันที

สมการทั้งหมด (partial-differential-equation system) เขียนและรันด้วยโปรแกรม MATLAB

ฟลักซ์ของสปีชีส์ใดๆ ($\text{mmol/m}^2 \text{ s}$) พล็อตกราฟกับเวลา T_i (leaching sequence) ดังนี้

$$T_i = \left[\frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i+1}}}{2} \right]^2 \quad (2-8)$$