

การดูดซับนิกเกิล (Ni^{2+}) โดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพ

Adsorption of Nickel (Ni^{2+}) Using Sawdust and Modified Sawdust

พลวัฒน์ พาทรมพิก,¹ ปานใจ สือประเสริฐสิทธิ์²

Polawat Phaphromphuek,¹ Panjai Sueprasearsit²

บทคัดย่อ

ปัญหาโลหะหนักปนเปื้อนลงสู่สิ่งแวดล้อมจัดว่าเป็นปัญหาที่สำคัญ ส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ดังนั้นประชาชนจึงต้องตระหนักถึงความสำคัญและช่วยกันหาแนวทางที่เหมาะสมในการป้องกันปัญหานี้ งานวิจัยนี้จึงศึกษาการดูดซับเพื่อกำจัดโลหะหนักนิกเกิล (Ni^{2+}) โดยใช้ซีลี้อย (SD) และซีลี้อยปรับสภาพ (MSD) ด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับสารละลายกรดซิตริก โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ค่า pH ระยะเวลาสัมผัส ความเข้มข้นของนิกเกิลเริ่มต้นและอุณหภูมิ การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ พบว่า สอดคล้องกับสมการ Pseudo-second-order ซึ่งอธิบายกลไกของการดูดซับการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ พบว่า สอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ ซึ่งเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน และค่าความสามารถในการดูดซับนิกเกิลของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 7.84 และ 9.79 มิลลิกรัมต่อกรัม การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับโดยใช้สมการของ Van't Hoff ซึ่งค่าคงที่ K_c สามารถคำนวณได้จากสมการไอโซเทอร์มของแลงเมียร์, ฟรูดิช และไอโซเทอร์มของการดูดซับ ตามลำดับ โดย ΔH° ของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -24.80 และ -26.99 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ ส่วน ΔG° ของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเป็นลบซึ่งบ่งบอกถึงกระบวนการดูดซับนิกเกิลโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพเป็นคายความร้อนและเกิดขึ้นได้เองและ ΔS° ของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -13.38 และ -24.90 จูลต่อโมล.เคลวินตามลำดับ แสดงว่าในระบบมีความเป็นระเบียบมากขึ้นและจากการศึกษาประสิทธิภาพการคายซับโดยใช้สารละลายกรดไนตริกพบว่า การคายซับเหมาะสมกับสารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร โดยซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 86.24% และ 92.55% ตามลำดับจากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพจัดว่าเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจและมีประสิทธิภาพในการดูดซับนิกเกิล การใช้วัสดุดูดซับดังกล่าวยังเป็นการใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือทิ้งช่วยจัดการวัสดุเหลือทิ้งและเป็นแนวทางที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกประการหนึ่ง

คำสำคัญ: การดูดซับ นิกเกิล ซีลี้อย การปรับสภาพ

Abstract

Heavy metals were contamination in the environment remains a significant environmental problem because it can effect to human health and ecosystem. Therefore, many people should concern and determined the suitable technique. This research was aimed to heavy metal removal with adsorption of nickel using sawdust (SD) and modified sawdust (MSD), which by using modified processes of Alkali-Acid Modification with sodium hydroxide cooperate citric acid. The adsorption factors consisted of pH, contact time, initial nickel concentration and temperature. The kinetic results indicated that pseudo-second-order rate equation, which was suitable to explain adsorption kinetic mechanism. The experimental data were well fitted with Langmuir isotherm which the adsorption system were monolayer and homogenous. The maximum adsorption capacity of SD and MSD to the sorption of nickel evaluated were 7.84 and 9.79 mg/g respectively.

¹ นิสิตระดับปริญญาโท, ²อาจารย์, คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอเมืองจังหวัดมหาสารคาม 44150

¹ Master Degree's Student, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, MahaSarakhm, 44150, Thailand. polawat.env@gmail.com

² Lecturer, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, MahaSarakhm, 44150, Thailand. panjai@msu.ac.th



Thermodynamic parameters were calculated data on Van't Hoff equation. Equilibrium constant K_L was evaluated from Langmuir adsorption isotherm constant, Freundlich adsorption isotherm constant and isotherms, respectively. The average thermodynamic changes of standard adsorption heat, ΔH^0 , of sawdust and modified sawdust were -24.80 and -26.99 kJ/mol, which that the adsorption system were exothermic reaction. ΔG^0 values indicate the reaction process onto the sawdust and modified sawdust were spontaneous reaction. The values of standard entropy, ΔS^0 , of sawdust and modified sawdust were -13.38 and -24.90 J/mol.K, which that the adsorption systems were more regularity. Furthermore, the desorption efficiency was studied using by nitric acid solution. The results of desorption were 86.24% and 92.55% respectively. All the results show adsorption efficiency of nickel, brining used waste utilization and eco-friendly approach.

Keywords: Adsorption, Nickel, Sawdust and Modification

บทนำ

ปัญหาผลกระทบจากการปนเปื้อนโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมยังคงเป็นปัญหาที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากโลหะหนักเป็นสารที่ย่อยสลายตามธรรมชาติได้น้อยมาก เมื่อเกิดการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมจะทำให้เกิดการตกค้างและสะสมในสิ่งมีชีวิตและเข้าสู่ร่างกายมนุษย์โดยผ่านทางห่วงโซ่อาหาร ส่งผลทำให้เกิดโรคและความผิดปกติขึ้นได้¹

นิกเกิลเป็นโลหะที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมชุบเหล็กและเคลือบโลหะ อุตสาหกรรมหัวเทียน แผงวงจรไฟฟ้า เซรามิก สีทาบ้าน เป็นต้น นิกเกิลจะถูกใช้เคลือบโลหะเพื่อรักษาและป้องกันเนื้อโลหะที่ถูกเคลือบนั้นให้อยู่ได้นาน นอกจากนี้นิกเกิลยังถูกนำมาทำโลหะผสม เช่น นิกเกิลผสมโครเมียมใช้ทำเครื่องยนต์หนัก ๆ ยานพาหนะ เครื่องยนต์ของไอพ่น นิกเกิลผสมอลูมิเนียมใช้เป็นตัวแคตตาไลต์ในการทำให้เกิดไฮโดรเจนชั้นของน้ำมัน นิกเกิลผสมทองแดงใช้ทำเหรียญกษาปณ์ นิกเกิลผสมโครเมียมและเหล็กใช้ทำโลหะสแตนเลส เป็นต้น พิษที่เกิดจากการรับนิกเกิล เช่น ปวดศีรษะ คลื่นไส้ เจ็บหน้าอก โรคปอด เกิดโรคระบบทางเดินหายใจ การทำงานของสมอง ตับ ไต และม้าม เป็นต้น²

วิธีการในการกำจัดนิกเกิลที่ปนเปื้อนในน้ำและน้ำเสียซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการแยกโลหะหนักออกจากน้ำและน้ำเสียมีหลายวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น การตกตะกอน (Precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion

Exchange) การออสโมซิสแบบผันกลับ (Reverse Osmosis) การใช้ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) และการออกซิเดชันทางเคมี (Oxidation)³ อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวสามารถกำจัดโลหะหนักได้ดี แต่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการกำจัด วิธีการยุ่งยากต้องอาศัยผู้ที่ชำนาญในการควบคุมระบบ ค่าใช้จ่ายในการใช้สารเคมีและเครื่องมืออุปกรณ์มีราคาแพง⁴ ดังนั้นงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกวิธีการดูดซับ (Adsorption) เนื่องจากเป็นระบบพื้นฐานง่ายต่อการควบคุมและบำรุงรักษา มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดสารอินทรีย์ มีค่าใช้จ่ายต่ำในการดำเนินระบบ และมีความเป็นไปได้สูงในการที่จะนำนิกเกิลกลับไปใช้ประโยชน์ (Recovery)⁵ และเป็นที่ยอมรับกันดีว่าการดูดซับโดยทั่วไปจะนิยมใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับ แต่เนื่องจากกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์จะต้องใช้อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้มีค่าใช้จ่ายในการผลิตสูงและใช้พลังงานเป็นจำนวนมาก⁶ ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงได้นำซีลี้อย (SawDust หรือ Wood Dust) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตประเภทผลิตภัณฑ์ไม้และไม้แปรรูป ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ซีลี้อยจัดเป็นวัสดุลิกโนเซลลูโลสที่มีองค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน⁷ ซึ่งในโครงสร้างมีกลุ่มฟังก์ชันนอล คือ กลุ่มไฮดรอกซิล (OH-) และคาร์บอกซิลิก (COO-)⁸ เป็นจำนวนมากจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้ดูดซับนิกเกิลได้ นอกจากการใช้ซีลี้อยตามธรรมชาติแล้ว ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้สนใจที่จะศึกษาการดูดซับนิกเกิลของซีลี้อยที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับกรดซิตริก ซึ่ง



จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การปรับสภาพด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถสลายพันธะสลายพันธะโควาเลนต์ระหว่างลิกนินและเซลลูโลส ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักได้ มากไปกว่านั้นยังช่วยย่อยสลายไซและไซมันบนผิวของเซลลูโลส กรดซิตริกร่วมกับการให้ความร้อนจะทำให้เกิดปฏิกิริยา Esterification เปลี่ยนกลุ่มฟังก์ชันของไฮดรอกซิลเป็นคาร์บอกซิลิก ซึ่งเป็นการเพิ่มไอออนลบให้แก่ตัวดูดซับ ทำให้สามารถดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักได้เพิ่มมากขึ้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการดูดซับนิกเกิล (Ni^{2+}) โดยใช้ทั้งซีลื้อยและซีลื้อยปรับสภาพด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification โดยศึกษาคุณสมบัติของซีลื้อยและซีลื้อยปรับสภาพศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการดูดซับ คือ ค่า pH ระยะเวลาสัมผัส ความเข้มข้นของสารละลายนิกเกิลเริ่มต้น และ อุณหภูมิ ทำการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ จลนศาสตร์การดูดซับ อุณหพลศาสตร์การดูดซับ รวมทั้งการคายซับนิกเกิลจากวัสดุทั้งสองชนิด

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมวัสดุดูดซับและน้ำเสียสังเคราะห์

1.1 การเตรียมซีลื้อยและซีลื้อยปรับสภาพ

ล้างซีลื้อยด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกจนค่า pH ของน้ำล้างสุดท้ายใกล้เคียงกับค่า pH ของน้ำกลั่น และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในตู้ดูดความชื้นและนำไปบดให้มีขนาดเล็กกลง และร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 35 และ 60 มิลลิเมตร (ขนาด 250-500 ไมโครเมตร)¹⁰ เก็บไว้ในภาชนะที่ปิดสนิท เพื่อใช้เป็นซีลื้อยในขั้นตอนการทดลอง สำหรับซีลื้อยปรับสภาพ เตรียมโดยการนำซีลื้อยผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ (0.1M NaOH) ด้วยอัตราส่วน 1:20(w/v) นำไปปั่นเหวี่ยงที่ 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH ของน้ำล้างสุดท้ายใกล้เคียงกับค่า pH ของน้ำกลั่น นำซีลื้อยไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำซีลื้อยไปแช่ในกรดซิตริก 1 โมลาร์ (1M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ด้วยอัตราส่วน 1:7(w/v) แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH ของน้ำล้างสุดท้ายใกล้เคียงกับค่า pH ของน้ำกลั่น นำซีลื้อยไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดให้มีขนาดเล็กกลงและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 35 และ 60 มิลลิเมตร (ขนาด 250-500 ไมโครเมตร) แล้วเก็บในภาชนะที่ปิดสนิท เพื่อใช้เป็นซีลื้อยปรับสภาพในการทดลอง หลังจากนั้นนำไปศึกษาสมบัติของซีลื้อยและซีลื้อยปรับสภาพและศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ยี่ห้อ Carl Zeiss รุ่น Leo-1450⁵ และเครื่อง BET Surface Area Pore Size and Pore Volume Distribution Analyzer ยี่ห้อ Bel-Japan รุ่น BelSorp mini II¹¹ วิเคราะห์องค์ประกอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เครื่อง Near Infrared & Related (IR-Spectrum) ยี่ห้อ BUCHI รุ่น NIRFlex N-500¹²

1.2 การเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

น้ำเสียที่ใช้ในการศึกษาเป็นน้ำเสียสังเคราะห์ ซึ่งเตรียมจากการละลายสารนิกเกิลในเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 4.95 กรัม ลงในน้ำกลั่นปรับปริมาตรให้เท่ากับ 1 ลิตร จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของนิกเกิล (Ni^{2+}) 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร บรรจุลงในภาชนะปิดและเก็บไว้ทำการเจือจางให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการในแต่ละการทดลอง¹³

2. ขั้นตอนการทดลอง

2.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

การศึกษปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ โดยศึกษาที่ความเข้มข้นของนิกเกิลอยู่ในช่วง 5-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ค่า pH อยู่ในช่วง 2-7 ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณของตัวดูดซับ 0.5 กรัม โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดไนตริกในการปรับค่า pH ของสารละลายนิกเกิล ระยะเวลาสัมผัสที่ 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 และ 360 นาที ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 50 และ 100 มิลลิกรัมต่อ



ลิตร ปริมาณของตัวดูดซับ 0.5 กรัม⁵ และความเข้มข้นเริ่มต้นกับอุณหภูมิ โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 5, 25, 50, 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 30, 45 และ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวดูดซับ 0.5 กรัม การศึกษาประสิทธิภาพการคายซับไอออนของนิกเกิลออกจากวัสดุดูดซับทั้งสองชนิด ได้แก่ ซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพ ทำการทดลองโดยนำซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพที่ผ่านการดูดซับและผ่านการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ปริมาณ 0.5 กรัม บรรจุลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำละลายกรดไนตริกความเข้มข้นที่ 0.1 0.5 1.0 และ 1.5 โมลาร์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร¹⁴ โดยนำไปเขย่าในเครื่องควบคุมสภาวะแวดล้อมที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งในการทดลองจะทำการแยกวัสดุดูดซับออกจากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยการกรอง โดยใช้กระดาษกรอง Whatman GF/A เบอร์ 42 นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่าโลหะหนักด้วยเครื่อง AAS ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น aa-6200 ที่ความยาวคลื่น 232.0 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณประสิทธิภาพและความสามารถในการดูดซับได้จากสมการที่ (1)-(2) และคำนวณประสิทธิภาพการคายซับดังสมการที่ (3)

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = ((C_i - C_f) / C_i) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Adsorption capacity (mg/g)} = (C_i - C_f) / m \times V \quad (2)$$

$$\text{Desorption efficiency (\%)} = [(C_d - (C_i - C_f)) / (C_i - C_f)] \times 100\% \quad (3)$$

เมื่อ C_i คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก (mg/l), C_f คือความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก (mg/l) ที่เหลือ, C_d คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายที่จุดสมดุล (mg/g) และ C_d คือความเข้มข้นของโลหะหนักที่เหลืออยู่ (mg/l)

2.2 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับเพื่ออธิบายพฤติกรรมของการดูดซับไอออนนิกเกิลโดยใช้ซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพและอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของนิกเกิลไอออนที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุลกับความสามารถในการดูดซับไอออนนิกเกิลช่วงอุณหภูมิ 30, 45 และ 60 องศาเซลเซียส¹⁵ การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับจะนำผลการ

ทดลองความเข้มข้นไอออนนิกเกิลเริ่มต้นกับอุณหภูมิมาใช้ในการศึกษา โดยแบบจำลองที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับ ประกอบด้วยสมการของแลงเมียร์¹⁸, ฟรุนดลิช¹⁴, เทมคิน, ดูนิน-ราตส์เควิส¹⁸, อีโลวิช¹⁹, เรดลิช-เพทเทอร์สัน²⁰, แอลเซย์²¹, เฮอร์กินส์-จูลา²² และโจวานโนวิช²³ ได้ผลดัง Table 1

2.3 การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับเพื่ออธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาในการดูดซับไอออนนิกเกิลโดยใช้ซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพที่เกิดขึ้นในระบบ¹⁶ จากการศึกษาจลนศาสตร์นำผลของระยะเวลาสัมผัสมาใช้ในการศึกษา โดยแบบจำลองที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสมการ Pseudo-first-order, Pseudo-second-order และ Intraparticle diffusion^{14,19,23} ได้ผลดังแสดงใน Table 2

2.4 การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ

พารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH°) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ (ΔS°) และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG°) เมื่อนำผลการทดลองความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนนิกเกิลและอุณหภูมิในช่วง 30, 45 และ 60 องศาเซลเซียสมาใช้ในการศึกษา¹⁵ ให้ผลตามสมการที่ (4), (5) และ (6)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

$$\ln K_L = \Delta H^\circ / -RT + \Delta S^\circ / R \quad (6)$$

เมื่อ ΔG° คือพลังงานอิสระของ Gibbs (kJ/mol), ΔH° คือการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (kJ/mol), ΔS° คือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (J/mol.K), R คือค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/mol.K) K_L คือค่าคงที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์ และ T คือค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (K) การคำนวณค่า K_L สามารถคำนวณได้ 3 รูปแบบ¹⁷ ได้แก่

$$K_L = K_F^n \quad (7)$$

$$K_L = 1/b \quad (8)$$

$$K_L = q_e / c_e \quad (9)$$


Table 1 Linear form of the isotherm used in this study to model adsorption of nickel (Ni²⁺)

Isotherm	Equations	Constants	References
Langmuir	$C_e/q_e = (1/q_m)(C_e) + (1/q_m)(K_L)$ $1/q_e = (1/K_L \cdot q_m)(1/C_e) + (1/q_m)$	C_e was the equilibrium concentration (mg/l) and q_e the amount adsorbed at equilibrium (mg/g). The Langmuir constants q_m (mg/g) represent the monolayer adsorption capacity and K_L (L/mg) relates the heat of adsorption	[18]
Freundlich	$\ln q_e = (1/n)(\ln C_e) + (\ln K_F)$	K_F indicates adsorption capacity (mg/g) and $1/n$ an empirical parameter related to the intensity of adsorption, which varies with the heterogeneity of the adsorbent. For values in the range $0.1 < 1/n < 1$, adsorption was favorable. The greater the values of K_F better is the favorability of adsorption	[14]
Temkin	$q_e = (RT/b)(\ln K_T)(C_e)$ $q_e = (\beta)(\ln K_T) + (\beta)(\ln C_e)$	T was absolute temperature (K), R was the ideal gas constant (8.314 J/mol.K), K_T was Temkin isotherm constant (L/g), b was energy adsorption (kJ/mol) and β was Temkin isotherm constant (mol^2/kJ^2)	[18]
Dubinin-Raduskevich	$\ln q_e = (\ln q_s)(K_d \mathcal{E}^2)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	q_s was maximum adsorption capacity (mg/g), K_d was energy adsorption constant (mol^2/kJ^2), \mathcal{E} was Polanyi Potential and E was energy adsorption (kJ/mol).	[18]
Elovich	$\ln(q_e/C_e) = \ln(q_m \cdot K_E) - (q_e/q_m)$	K_E (L/mg) was the Elovich constant at equilibrium.	[19]
Redlich-Peterson	$\ln(C_e/q_e) = (\ln K_R) - (\ln K_P)$	K_R (L/g) and K_P (L/mg) were Redlich-Peterson isotherm constant. β was the exponent between 0 and 1. There were two limiting cases: Langmuir form $\beta = 1$ and Henry's law for $\beta = 0$.	[20]
Halsay	$\log q_e = (1/n_H)(\log K_H) - (1/n_H)(\log C_e)$	K_H (mg/L) and n_H were the Halsay isotherm constants	[21]
Hurkins-Jura	$1/q_e^2 = (B_H/A_H) - (1/A_H)(\log C_e)$	A_H (g^2/L) and B_H (mg^2/L) were two parameters characterizing the adsorption equilibrium.	[22]
Jovanovic	$q_e = (\ln q_m) - (K_J \cdot C_e)$	K_J (L/g) was a parameter. q_m (mg/g) was represent the adsorption capacity.	[23]

Table 2 Linear form of the kinetics used in this study to model adsorption of nickel (Ni²⁺)

Kinetics	Equations	Constants	References
Pseudo-First-Order	$\ln(q_e - q_t) = (\ln q_e) - (k_1/2.303)(t)$	q_t (mg/g) was the amount of Ni ²⁺ adsorbed on SD and MSD at time t (min). k_1 (1/min) was the pseudo-first-order rate constant	[14]
Pseudo-Second-Order	$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)(t)$	k_2 (g/mg min) was the rate constant.	[19]
Intraparticle Diffusion	$q_t = (k_t t^{1/2}) + (C)$	K_i ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{0.5}$), C were the intraparticle diffusion rate constant.	[23]

ผลการทดลองและอภิปรายผล

1. ศึกษาสมบัติของวัสดุดูดซับ

จากการนำวัสดุดูดซับทั้งสองชนิด ได้แก่ ซีโอไลต์ และซีโอไลต์ปรับสภาพไปศึกษาสมบัติโดยใช้เครื่อง SEM, BET, XRD และ IR-Spectrum ซึ่งได้ผลดังแสดงใน Figure 1-3 และ Table 3 ได้ผลดังต่อไปนี้

Figure 1 แสดงผลจากเครื่อง SEM ของซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพที่กำลังขยาย 500 เท่าพบว่า เมื่อปรับสภาพซีโอไลต์ด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification ทำให้พื้นที่ผิวของซีโอไลต์มีลักษณะสม่ำเสมอและมีรูพรุนเพิ่มมากขึ้นและยังช่วยกำจัดสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่บริเวณพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ ทำให้พื้นที่

ผิวสะอาดมากขึ้น จึงทำให้มีลักษณะที่เหมาะสมต่อการดูดซับนิกเกิลได้มากขึ้น⁵ สอดคล้องกับงานวิจัยของประจวบ ฉายบุญ และบัญชา ชวาลไชย²⁴ ที่ศึกษาการปรับสภาพเปลือกลำไยด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่า เมื่อปรับสภาพเปลือกลำไยทำให้คุณสมบัติมีความเหมาะสมในการดูดซับโลหะหนัก และมีประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักได้เพิ่มมากขึ้น

Table 3 แสดงลักษณะพื้นที่ผิวของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพโดยใช้เครื่อง BET พบว่าปริมาตรรูพรุนของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 0.48 และ 0.53 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ พื้นที่ผิวของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 2.09 และ 2.30 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และขนาดรูพรุนของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ 14.78 และ 16.95 นาโนเมตร ตามลำดับ จากค่าที่ได้พบว่าซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีขนาดของรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore)²⁵ เมื่อพิจารณาจากผลที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง BET พบว่า เมื่อปรับสภาพวัสดุดูดซับด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification ทำให้มีปริมาตรของรูพรุน พื้นที่ผิว และขนาดของรูพรุนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการปรับสภาพ

Figure 2 แสดงลักษณะของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพโดยใช้เครื่อง X-ray พบว่า ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน(Amorphous)

เป็นการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบในผลึกของเซลลูโลสซึ่งเกิดจากกระบวนการไฮโดรไลซ์มากขึ้น ทำให้ลักษณะของเส้นกราฟมีความเป็นระเบียบมากขึ้น¹²

Figure 3 แสดงลักษณะหมู่ฟังก์ชันของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพโดยใช้เครื่อง FTIRพบว่าสเปกตรัมของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพจะปรากฏพีคของอีเทอร์และเอสเทอร์(กลุ่มคาร์บอนิล) ที่ตำแหน่ง 1,000-1,300 (C-O) พีคกลุ่มอัลคีน (กลุ่มคาร์บอนิล) ที่ตำแหน่ง 1,000-1,500 (C=C) และพีคของแอลดีไฮด์ (กลุ่มคาร์บอกซิลิก) ที่ตำแหน่ง 1,700 (C=O) ซึ่งซีลี้อยปรับสภาพจะมีกลุ่มฟังก์ชันที่ตำแหน่งต่าง ๆ เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลการทำงานปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกโดยใช้ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เปลี่ยนกลุ่มฟังก์ชันของไฮดรอกซิลเป็นคาร์บอกซิลิก (C=O เป็นส่วนที่มาจากกรด) ซึ่งการที่ซีลี้อยปรับสภาพมีกลุ่มฟังก์ชันของคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้นจัดว่าเป็นการเพิ่มไอออนลบให้แก่ซีลี้อย ทำให้มีความสามารถในการดูดซับไอออนบวกของนิกเกิลได้เพิ่มมากขึ้น⁹

จากการศึกษาคุณสมบัติวัสดุดูดซับ คือ ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพ ซึ่งเมื่อปรับสภาพวัสดุดูดซับทำให้มีคุณสมบัติเปลี่ยนแปลงไปได้แก่ พื้นที่ผิว องค์ประกอบ และหมู่ฟังก์ชัน ดังนั้นกระบวนการปรับสภาพด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification มีความเป็นไปได้ที่ทำให้คุณสมบัติของวัสดุดูดซับมีความเหมาะสมในการดูดซับไอออนนิกเกิลและเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนนิกเกิลได้

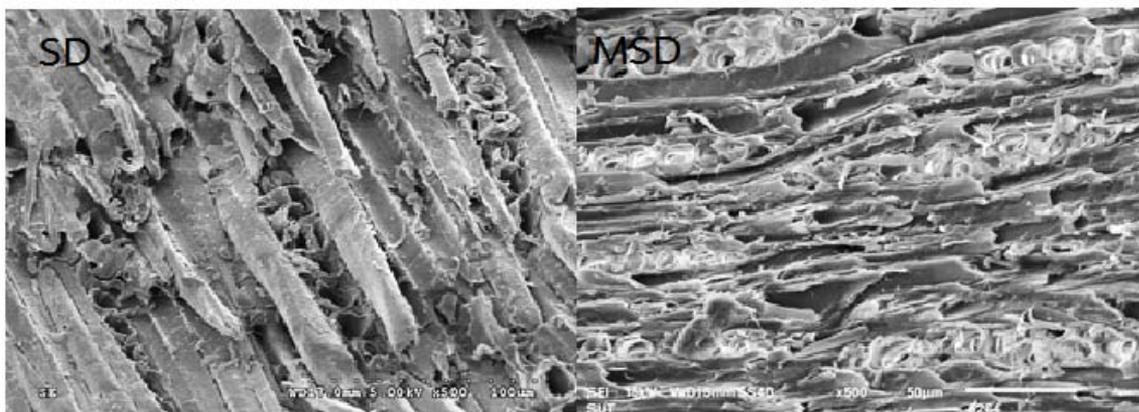
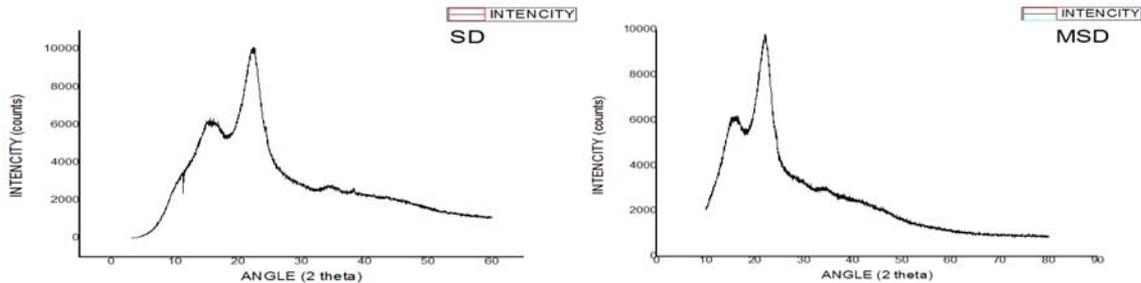
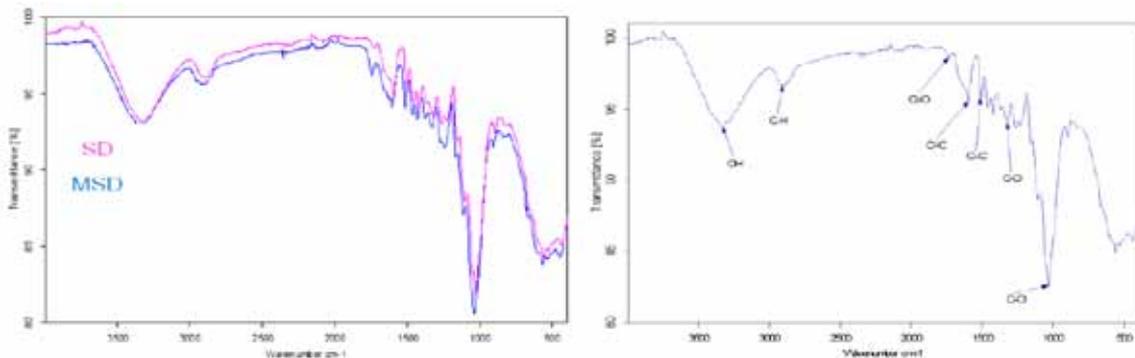


Figure 1 Characteristics adsorbent of SD and MSD using SEM

Table 3 Characteristics adsorbent of SD and MSD using BET

Adsorbent	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
SD	2.09	0.48	14.78
MSD	2.30	0.53	16.95

**Figure 2** Spectrum of SD and MSD using X-ray Diffraction**Figure 3** Spectrum of SD and MSD using Near Infrared & Relate

2. ศึกษาผลของ pH ที่มีต่อการดูดซับไอออนนิกเกิล

จากการศึกษาผลของค่า pH ที่มีต่อการดูดซับนิกเกิลไอออน เพื่อหาค่า pH ที่เหมาะสมที่จะใช้สำหรับการทดลองต่อไป ซึ่งได้ผลดัง Figure 4 จากผลการทดลองพบว่า ที่ค่า pH ต่ำ ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนนิกเกิลแปรผันตามค่า pH ทั้งนี้เป็นผลมาจากที่ค่า pH ต่ำจะมีปริมาณของไฮโดรเจนไอออนสูงทำให้เกิดการแย่งจับหรือขัดขวางการดูดซับไอออนบวกของโลหะหนักบนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ และเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนไอออนลดน้อยลง และมีปริมาณของไฮดรอกซิลไอออนมากขึ้น เป็นการลดแรงผลักหรือแย่งจับของไฮโดรเจนที่ล้อมรอบตัวดูดซับ หรือเป็นการเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างประจุที่แตกต่าง คือประจุลบของไฮดรอกซิลไอออนที่ล้อมรอบตัวดูดซับกับประจุบวกของไอออนโลหะหนักทำให้ประสิทธิภาพใน

การดูดซับมีค่าสูงขึ้น¹⁰ ซึ่งมีงานวิจัยก่อนหน้านี้กล่าวว่าที่ค่า pH ที่สูงไอออนนิกเกิลจะรวมตัวกับ OH⁻ เกิดเป็นตะกอนของ Ni(OH)₂²⁶ ในงานวิจัยนี้เลือกค่า pH ที่เหมาะสมคือ pH 5 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุดเท่ากับ 53.33% และ 64.98% ตามลำดับจากผลการทดลองที่พิจารณาเลือกค่า pH 5 เนื่องจากที่ค่า pH สูงขึ้นนิกเกิลไอออนจะเริ่มตกตะกอนในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์²⁷ ดังนั้นจึงแยกผลของการตกตะกอนออกจากผลการทดลอง

3. การศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัสที่มีต่อการดูดซับไอออนนิกเกิล

จากการศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัสที่มีผลต่อการดูดซับไอออนนิกเกิล ซึ่งได้ผล Figure 5 พบว่า ปริมาณการดูดซับไอออนนิกเกิลเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น และเริ่มคงที่อย่างเห็นได้ชัดที่เวลา 240 นาที²⁶ และจะเกิดแรงผลักระหว่างนิกเกิลที่จะเข้าไปยึดเกาะกับนิกเกิลที่



ถูกดูดซับไว้เดิมที่เรียกว่า “การคายซับ (Desorption)” ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับเริ่มครั้งที่โดยจุดที่ประสิทธิภาพคงที่ เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า “จุดสมดุล”⁵ จากงานวิจัยนี้จุดสมดุลของการดูดซับ คือ 240 นาที ซึ่ง ณ สภาวะดังกล่าวประสิทธิภาพการดูดซับนิกเกิลไอออนของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรมีค่าเท่ากับ 62.54% และ 70.20% และซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรมีค่าเท่ากับ 43.76% และ 56.62% ตามลำดับ จากผลการทดลองที่เลือกความเข้มข้นสูง เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออนนิกเกิลเป็นการเพิ่มแรงขับเคลื่อนที่สูงขึ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในอัตราเร็วของการดูดซับไอออนนิกเกิล¹⁶

4. ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนนิกเกิลที่มีต่อการดูดซับ

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นที่มีต่อการดูดซับไอออนนิกเกิล ซึ่งได้ผลดัง Figure 6 พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนักเพิ่มขึ้น ปริมาณไอออนของโลหะหนักที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้น ปริมาณไอออนของโลหะหนักที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณไอออนของโลหะหนักที่ถูกดูดซับจะมีค่าลดลง เนื่องจากที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นสูงปริมาณไอออนของโลหะหนักใน

สารละลายมีค่ามาก ทำให้อิออนโลหะหนักมีโอกาสเข้าจับกับซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพได้มากยิ่งขึ้น ทำให้ปริมาณไอออนโลหะหนักที่ถูกดูดซับมากขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พลังงานของไอออนโลหะหนักจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้แรงผลักระหว่างบริเวณพื้นที่ผิวของตัวดูดซับและไอออนของโลหะหนักมีค่าสูงขึ้น และทำให้ความสามารถในการดูดซับของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพจึงมีค่าลดลงแปรผกผันกับอุณหภูมิที่สูงขึ้น²⁸

5. การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับ

จากการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับนิกเกิลไอออนโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพซึ่งนำผลการทดลองความเข้มข้นนิกเกิลไอออนเริ่มต้นกับอุณหภูมิมาทำการศึกษา ซึ่งได้ผลดัง Table 4 และ Table 5 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของไอโซเทอร์มการดูดซับนิกเกิลโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับ โดยใช้สมการแลงเมียร์ฟรุนดลิช เทมคิน ดุบินิน-ราดัสเควิชเรดลิช-เพทเทอร์สัน อีโลวิชแฮลเซย์เฮอร์กินส์-จูล่าและโจวานอวิชพบว่า ผลการทดลองสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ซึ่งมีค่า R^2 เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ซึ่งอธิบายได้ว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) ที่มีความสม่ำเสมอผิวของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีตำแหน่งในการ

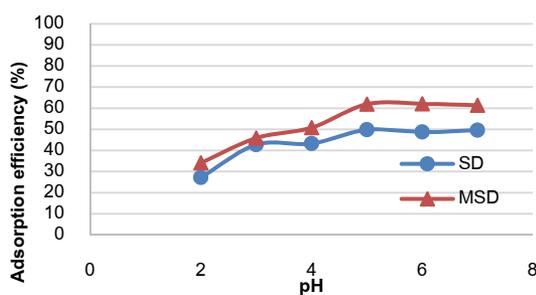


Figure 4 Effects of pH

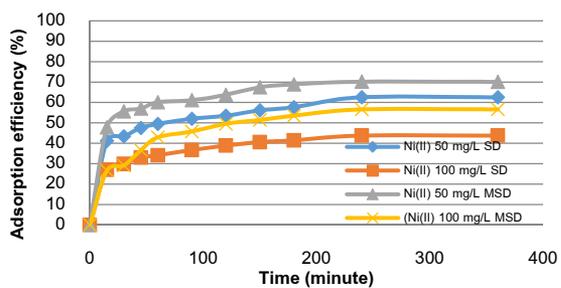


Figure 5 Effects of contact time

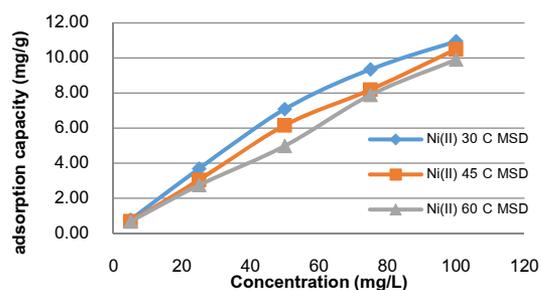
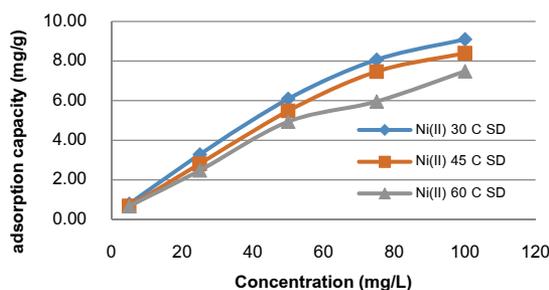


Figure 6 Effects of initial nickel (II) concentration on adsorption capacity

ดูดซับบนพื้นที่ผิวมีปริมาตรที่แน่นอน²⁹ และมีค่าความสามารถในการดูดซับไอออนนิกเกิลแบบชั้นเดียวได้มากที่สุดเท่ากับ 7.84 และ 9.79 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งเมื่อนำค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา^{34,35,36} ได้ผลดัง Table 6

6. การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ

จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับนิกเกิลไอออนโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพ ซึ่งนำผลจากการทดลองระยะเวลาสัมผัสมาทำการศึกษา แสดงดัง Table 7 แสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของ

จลนศาสตร์การดูดซับนิกเกิลไอออนโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพ โดยอธิบายอัตราเร็วของปฏิกิริยาในการดูดซับนิกเกิลไอออน เมื่อใช้แบบจำลองจลนศาสตร์ของ Pseudo-first-order, Pseudo-second-order และแบบ Intraparticle diffusion พบว่า ผลการทดลองสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second-order แสดงให้เห็นว่าอัตราควบคุมการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับเป็นแรงทางเคมี (Chemical Force) ซึ่งพันธะเคมีหรือแรงเคมีที่เกิดขึ้นเกิดจากการให้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือเกิดจากการให้อิเล็กตรอนหรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายโลหะหนักกับตัวดูดซับ^{30,31}

Table 4 Isotherm constants for nickel (II) adsorption onto SD at different temperatures

temp. (°C)	Langmuir			K _F (mg/g)	Freundlich		K _T (L/g)	Temkin		
	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²		1/n	R ²		b (kJ/mol)	R ²	
30	7.84	0.18	0.995	1.11	1.80	0.975	2.57	4.73	0.949	
45	7.41	0.11	0.993	0.77	1.63	0.981	1.26	5.09	0.923	
60	6.48	0.10	0.989	0.62	1.62	0.989	1.77	5.03	0.910	
temp. (°C)	Dubinin-Radushkevich			R ²	Redlich-Peterson		R ²	Elovich		
	K _d (mol ² /kJ ²)	q _d (mg/g)	E (kJ/mol)		K _L (mg)	n		q _m (mg/g)	K _L (mg)	R ²
30	4*10 ⁻⁷	6.15	1.12	0.873	1.28	0.46	0.878	-4.19	-0.33	0.921
45	8*10 ⁻⁷	24.63	2.50	0.822	1.30	0.39	0.953	-5.01	-0.15	0.866
60	1*10 ⁻⁶	28.30	0.70	0.831	1.61	0.38	0.972	-4.79	-0.11	0.869
temp. (°C)	Halsay			A _H (g ² /L)	Hurkins-Jura		R ²	Jovanovic		
	K _H (mg/L)	n _H	R ²		B _H (mg ² /L)	q _m (mg/g)		K _J (L/g)	R ²	
30	0.64	-1.80	0.975	1.19	1.43	0.816	1.19	0.03	0.576	
45	0.37	-1.63	0.981	0.82	1.48	0.841	1.53	0.03	0.632	
60	0.30	-1.67	0.957	0.75	1.54	0.857	1.27	0.03	0.728	

Table 5 Isotherm constants for nickel (II) adsorption onto MSD at different temperatures

temp. (°C)	Langmuir			K _F (mg/g)	Freundlich		K _T (L/g)	Temkin		
	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²		1/n	R ²		b (kJ/mol)	R ²	
30	9.79	0.20	0.997	1.44	1.83	0.982	5.69	5.88	0.954	
45	9.29	0.11	0.995	0.85	1.48	0.994	1.25	6.76	0.899	
60	7.57	0.11	0.989	0.69	1.47	0.991	3.47	7.33	0.816	
temp. (°C)	Dubinin-Radushkevich			R ²	Redlich-Peterson		R ²	Elovich		
	K _d (mol ² /kJ ²)	q _d (mg/g)	E (kJ/mol)		K _L (mg)	n		q _m (mg/g)	K _L (mg)	R ²
30	4*10 ⁻⁷	15.54	1.12	0.789	1.44	0.41	0.964	-5.48	-0.37	0.981
45	7*10 ⁻⁷	20.22	0.85	0.822	1.17	0.33	0.977	-7.47	-0.11	0.902
60	8*10 ⁻⁷	23.93	0.79	0.863	1.45	0.32	0.959	-9.05	-0.06	0.649
temp. (°C)	Halsay			A _H (g ² /L)	Hurkins-Jura		R ²	Jovanovic		
	K _H (mg/L)	n _H	R ²		B _H (mg ² /L)	q _m (mg/g)		K _J (L/g)	R ²	
30	0.36	-1.85	0.910	2.79	2.98	0.795	1.36	0.02	0.606	
45	0.31	-1.54	0.987	0.84	1.39	0.835	1.46	0.05	0.728	
60	0.14	-1.25	0.989	0.76	1.44	0.885	1.14	0.05	0.831	



Table 6 Comparison maximum nickel(II) adsorption capacity with the other adsorbents

Adsorbent	Maximum nickel adsorption capacity	References
Sewage Sludge Ash	7.65	[33]
Palm Shell Activated Carbon	0.26	[34]
Expanded Perlite	2.24	[35]
GAC 50 g.	7.66	[36]
GAC 75 g.	3.53	[36]
GAC 100 g.	3.07	[36]
SD	7.84	This research
MSD	9.79	This research

Table 7 Kinetic constants for nickel (II) adsorption onto sawdust and modified sawdust

Adsorbents	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion		
	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{mg/g}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2	$K_{id}(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5}/\text{g})$	C_i	R^2
50SD	0.01	3.73	0.963	0.01	6.19	0.994	0.15	3.25	0.951
100 SD	0.03	3.69	0.967	0.01	8.88	0.998	0.23	4.72	0.929
50 MSD	0.03	5.82	0.843	0.01	6.89	0.998	0.15	4.21	0.901
100 MSD	0.03	7.56	0.949	0.003	11.81	0.998	0.42	4.28	0.861

7. การศึกษาอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ

จากการศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับนิกเกิลไอออนโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพ ซึ่งนำผลการทดลองความเข้มข้นนิกเกิลไอออนเริ่มต้นกับอุณหภูมิมาทำการศึกษา ได้ผลดัง Table 8 และ Table 9 ซึ่งแสดงค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของอุณหพลศาสตร์การดูดซับนิกเกิลโดยใช้ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพ โดยใช้สมการของ Van't Hoff ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH^0), การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการดูดซับ (ΔS^0)และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG^0)¹⁶ ซึ่งการคำนวณค่า K_L สามารถคำนวณได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ $K_L = K_F^n$ ค่า K_F ได้มาจากค่าคงที่ของสมการฟรุนดลิช $K_L = 1/b$ ค่า b ได้มาจากค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์ (K_L) และ $K_L = q_e/c_e$ ได้มาจากไอโซเทอร์มการดูดซับโดยตรง¹⁷ โดยที่ผลของอุณหพลศาสตร์การดูดซับจะพิจารณาจากค่า R^2 และความเป็นไปได้ของข้อมูล พบว่า ผลการทดลองสอดคล้องกับรูปแบบสมการ $1/b$ โดย ΔH^0 ของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -24.80 และ -26.99 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ ซึ่งมีค่าเป็นลบ แสดงว่ากระบวนการดูดซับนิกเกิลไอออนลงบนพื้นที่ผิวของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพเป็นแบบคายความร้อน (Exothermic Reaction)¹⁶ ส่วน ΔG^0 ของซีลี้อย

และซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเป็นลบซึ่งแสดงว่าการดูดซับนิกเกิลไอออนลงบนพื้นที่ผิวของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพเกิดขึ้นโดยกระบวนการทางกายภาพ (Physical Adsorption) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous Reaction) และ ΔS^0 ของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -13.38 และ -24.90 จูลต่อโมลเคลวินตามลำดับ แสดงว่าปฏิกิริยามีความเป็นระเบียบมากขึ้นเป็นผลเนื่องจากผลของ Degree of Freedom ลดต่ำลงที่บริเวณรอยต่อของแข็งของเหลวในระหว่างที่เกิดการดูดซับนิกเกิลไอออน³²

8. ผลของการศึกษาการคายซับซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพหลังผ่านการดูดซับ

จากการศึกษาประสิทธิภาพของการคายซับนิกเกิลไอออนโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองก่อนหน้านี้ ได้แก่ ค่า pH เท่ากับ 5 ระยะเวลาสัมผัสเท่ากับ 240 นาที ความเข้มข้นนิกเกิลไอออนเริ่มต้นเท่ากับ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ได้ผลดัง Figure 7แสดงประสิทธิภาพของการคายซับไอออนนิกเกิลออกจากวัสดุดูดซับทั้ง 2 ชนิด คือ ซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพโดยใช้สารละลายกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลาร์ พบว่า ผลการทดลองประสิทธิภาพการคายซับของ

ซีลี้อยและซีลี้อย คือมีความเหมาะสมที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ มีประสิทธิภาพการคายซับสูงสุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 86.04% และ 92.55% ตามลำดับ ที่ไม่พิจารณาเลือกความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก 1.5 โมลาร์ เนื่องจากมีประสิทธิภาพการคายซับไม่แตกต่างกันมาก ซึ่งอาจมีผลในแง่ของการสิ้นเปลืองค่าสารเคมีที่ใช้และมีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นในการคายซับ⁵ การ

คายซับโดยใช้สารละลายกรดไนตริกในการคายซับ เนื่องจากในสารละลายกรดไนตริกมีไฮโดรเจนไอออนซึ่งสามารถเข้าไปแทนที่หรือไล่ที่ของโลหะหนักที่เกาะอยู่ผิวของซีลี้อยและซีลี้อยปรับสภาพให้หลุดออกจากผลการทดลองมีความเป็นไปได้สูงในการที่จะนำกลับมาเกิดกลับไปใช้ประโยชน์ (Recovery)⁵

Table 8 Thermodynamic constants for nickel (II) adsorption onto SD at different temperatures

Calculation method of K_L	T (K)	K_L	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	R^2
$K_L = K_F^n$	303	1.21	-0.47	-88.07	-27.06	0.982
	318	0.65	1.14			
	333	0.46	2.15			
$K_L = 1/b$	303	5.56	-4.32	-13.38	-24.80	0.998
	318	9.09	-5.84			
	333	10.00	-6.37			
$K_L = q_e/c_e$	303	0.39	2.98	-52.16	-13.39	0.997
	318	0.29	3.24			
	333	0.23	4.07			

Table 9 Thermodynamic constants for nickel (II) adsorption onto MSD at different temperatures

Calculation method of K_L	T (K)	K_L	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	R^2
$K_L = K_F^n$	303	1.95	-1.68	-107.84	-34.14	0.939
	318	0.79	0.62			
	333	0.58	1.51			
$K_L = 1/b$	303	5.00	-4.05	-24.90	-26.99	0.998
	318	9.09	-5.84			
	333	9.09	-6.11			
$K_L = q_e/c_e$	303	0.64	1.13	-96.83	-28.27	0.993
	318	0.40	2.40			
	333	0.23	4.04			

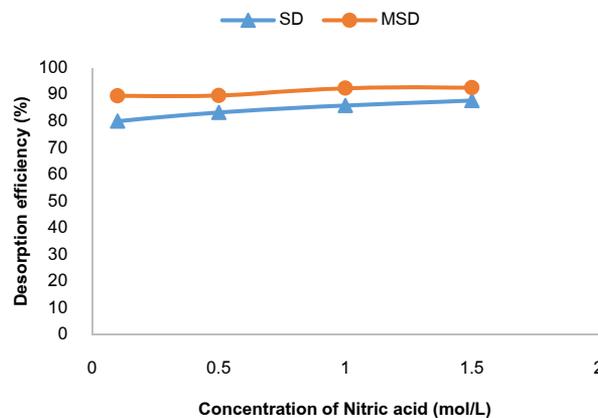


Figure 7 Effect of desorption onto SD and MSD



สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาจากการศึกษาสมบัติวัสดุดูดซับ คือ ซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพ เมื่อปรับสภาพวัสดุดูดซับด้วยกระบวนการ Alkali-Acid Modification ทำให้มีคุณสมบัติเปลี่ยนแปลงไป ได้แก่ พื้นที่ผิว องค์ประกอบ และหมู่ฟังก์ชัน และทำให้คุณสมบัติของวัสดุดูดซับมีความเหมาะสมในการดูดซับไอออนนิกเกิลและเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนนิกเกิลได้สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับนิกเกิลไอออนโดยใช้ซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพ คือ ค่า pH เท่ากับ 5 ระยะเวลาสัมผัสน้ำที่ 240 นาทีความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ส่วนสมการไอโซเทอร์มที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับคือ สมการแลงเมียร์เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน ส่วนจลนศาสตร์การดูดซับพบว่าผลสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second-order ซึ่งอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเป็นแรงทางเคมีส่วนอุณหพลศาสตร์การดูดซับ พบว่า ΔH° ของซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -24.80 และ -26.99 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ ซึ่งมีค่าเป็นลบแสดงว่ากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน (Exothermic Reaction) ส่วน ΔG° ของซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพมีค่าเป็นลบแสดงว่าการดูดซับเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous Reaction) และ ΔS° ของซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพมีค่าเท่ากับ -13.38 และ -24.90 จูลต่อโมล.เคลวินตามลำดับ จากค่าที่ได้แสดงว่าปฏิกิริยามีความเป็นระเบียบในระบบมากขึ้นและจากผลของการคายซับเหมาะสมกับความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกที่ 1.0 โมลาร์ซึ่งมีประสิทธิภาพการคายซับสูงสุดเท่ากับ 86.04% และ 92.55% ตามลำดับ จากผลการศึกษานี้สามารถสรุปได้ว่าซีโอไลต์และซีโอไลต์ปรับสภาพเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพและเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจในการดูดซับนิกเกิล และยังถือว่าเป็นการจัดการวัสดุเหลือทิ้งที่เกิดขึ้นจากอุตสาหกรรมแปรรูปไม้ได้อีกทางหนึ่ง

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองส่งเสริมการวิจัยและบริการวิชาการ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม สำหรับทุนสนับสนุนการ

วิจัยประเภทบัณฑิตศึกษา ปีงบประมาณ 2558 และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประเภทบัณฑิตศึกษา ปีงบประมาณ 2559 รวมทั้งคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์วิทยา-ศาสตร์ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและคณะทันตแพทย์ศาสตร์มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ลดหย่อนค่าวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุดูดซับ ตลอดจนคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ของคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความเอื้อเฟื้อในด้านต่าง ๆ จนงานวิจัยสามารถดำเนินการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. นคร ศรีวิวงศ์. การกำจัดแคดเมียมไอออน (II) ในสารละลายโดยใช้เหล็กออกไซด์จากสเกลเหล็กโรงงานผลิตเหล็กรีดร้อนเป็นตัวดูดซับ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์; 2549.
2. พรพิมล ห่อสุวรรณชัย. การบำบัดโลหะหนักบางชนิดในน้ำเสียชุมชนโดยวิธีพญ่ากรอง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์; 2546.
3. ภาณุมาศ พรหมเทศ. การดูดซับโลหะหนักโดยกากของเสียจากขบวนการผลิตน้ำผลไม้. พิษณุโลก มหาวิทยาลัยนเรศวร; 2548.
4. ธนากร อุทัยดา. การพัฒนาตัวดูดซับโลหะหนักจากวัสดุท้องถิ่น. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร-มหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร; 2552.
5. อรทัย วิเศษรัตน์, รินรดี งามสมบัติ, ปานใจ สือประเสริฐสิทธิ์, จิตติมา ประสาระเอ. การดูดซับน้ำมันโดยใช้ชานอ้อยปรับสภาพ. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม 2554; 31:4.



6. ปรีชญา ชัยสาร.การพัฒนาตัวดูดซับเพื่อศึกษาการปลดปล่อยสารอินทรีย์ระเหยในโรงงานผลิตเฟอร์นิเจอร์ไม้ยางพารา. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร-มหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยเกษตร-เกษตรศาสตร์;2551.
7. เพ็ชรพรเชาวกิจเจริญ, นิธิรัชต์ สงวนเดือน. การกำจัดทองแดงโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่ทำจากซังข้าวโพดเปลือกถั่วเหลือง และก้านดอกทานตะวัน. ใน:เอกสารการประชุมสัมมนาทางวิชาการมหาวิทยาลัย- ลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 41: สาขาวิศวกรรมศาสตร์และสาขาสถาปัตยกรรมศาสตร์.กรุงเทพฯ:มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์; 2546;346-351.
8. พินิจกานต์ อารีวงศ์, วรณิษา. การผลิตเยื่อกระดาษจากฟางข้าวด้วยวิธีทางชีวภาพร่วมกับกรรมวิธีโซดา.ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี; 2555.
9. Nady A Fathy, Ola I El-Shafey, Laila B Khalil. Effectiveness of alkali-acid treatment in enhance- ment the adsorption capacity for rice straw: The removal of methylene blue dye. Physical chemis- try 2013;208087:15.
10. JurepornWongjunda, PanjaiSaeprasearsit. Biosorption of chromium (VI) using rice husk ash and modified rice husk ash. Environmental research 2010;4(3):244-250.
11. Mohammad Reza, ZohrehFarahmandkia, BaharehTaghibeigloo,AzraTaromi. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells.Water Air and soil pollution 2009;199(1):343-351.
12. Khattri SD, Singh MK. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. Hazardous materials 2009;167: 1089-1094.
13. Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. Separation and purification technology 2008;24 (3):97-505.
14. PhuradaSaeprasearsit. Adsorption of chromium (Cr⁶⁺) using durian peel. Proceedings of the international conference on biotechnology and environment management Singapore2011;18(1).
15. วราภรณ์ศรีภักดี, โกวิทย์ปิยะมั่งคณา. การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียซูปโลหะโดยใช้ไคโตซานเชื่อมขวางเรซิน. ใน:เอกสารการประชุมสัมมนาทางวิชาการมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 47: สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. กรุงเทพฯ :มหา-วิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 2552;126-133.
16. รวิทร์สุทธะนันท์,โกวิทย์ปิยะมั่งคณา. จลนศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้แคลบดัดแปร. ใน: เอกสารการประชุมสัมมนาทางวิชาการมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ครั้งที่ 45: สาขาสถาปัตยกรรมศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 2554; 21(2).
17. Huang Xin, GAO Nai-yun, ZHANG Qiao-li. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. Environmental sciences 2007;19: 1287-1292.
18. Dada AO, Olalekan AP, Olatunya AM, DADA O. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. Applied chemistry 2012;3(1):38-45.
19. MoussaAbbasa, Mohamed Trari. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of congo red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. Process safety and environmental protection 2015; 98:424-436.



20. Benhammou A, Yaacoubi A, Niboub L, Tanouti B. Adsorption of metal ions onto Moroccan Steven site: kinetic and isotherm studies, Colloid and interface science 2005;282: 320–326.
21. Ali Kara, EmelDemirbel, NalanTekin, Bilgen Osman, NecatiBesirli. Magnetic vinylphenylboronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Hazardous materials 2015;286:612-623.
22. Mehdi Vadi, MarjanAbbasi, MarjanZakeri, BitajafariYazdi. Application of the freundlich, Langmuir, temkin and harkins-jura adsorption isotherms for some amino acids and amino acids complexation with manganese ion (II) on carbon nanotube. Physical and theoretical chemistry 2010;7(2):95-104.
23. HosseinShahbeig, NafisehBagheri, Sohrab Ali Ghorbanian, Ahmad Hallajisani, Sara Poorkarimi. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. Modeling and simulation 2013; 9(4):243-254.
24. ประจวบ ฉายบุญ; บัญชา ชวาลไชย. การใช้เปลือกกล้วยเป็นสารดูดซับไอออนของโลหะแคดเมียมและตะกั่วในสารละลาย. ใน: เอกสารการประชุมสัมมนาทางวิชาการมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 45:สาขาสถาปัตยกรรมศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมกรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 2550;858-866.
25. อติศักดิ์ ไสยสุข. วัสดุที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น: ความสำคัญและประโยชน์. วารสารข่าวสาร คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2557;57(20):5-8.
26. ชีระ วงศ์เนตร, ปรีชา ปัญญา. การดูดซับไอออนโลหะหนักบางชนิดโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเหง้ามันสำปะหลัง. สักทอง:วารสารมนุษยศาสตร์และสังคมศาสตร์2555;18(1):37-46.
27. Mervette El Batouti, Abdel-Moneim M Ahmed. Adsorption kinetics of nickel (II) onto activated carbon prepared from natural adsorbent rice husk. Technology enhancements and emerging enginee ring 2014;2(5):2347-4289.
28. ศศิธร นามโคตร. การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับสารละลายโลหะหนักด้วยเปลือกถั่วเหลืองดัดแปร. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหา- บัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี; 2551.
29. รชต ตามา. การดูดซับโครเมียมจากน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยฟางข้าว. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี; 2553.
30. NahidGhasemi, Sara Mirali, Maryam Ghasemi ,SomayeMashhadi,Mohammad HadiTarraf. Adsorption isotherms and kinetics studies for the removal of Pb(II) from aqueous solutions using low-cost adsorbent. Proceedings of theInternational Conference on Environment Science and Engineering: Singapore: (2012); 32:79-83.
31. เพ็ญศรี พลอดภัย. การกำจัดตะกั่วโดยซีลีเยนและกากตะกั่วจากเตาหลอมเหล็ก. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี; 2546.
32. อุษณีย์ รัชไชยวรรณ, ยุพดี กุลรัตน์กิตติวงศ์, โกวิทย์ปิยะมังคลา. การดูดซับไอออนเงินโดยไคโตซานเรซิน: ผลของอุณหภูมิ. วารสารวิศวกรรมลาดกระบัง2558;(32):61-66.
33. ZouhairElouear,JalelBouzid,NesrineBoujelben. Removal of nickel and cadmium from aqueous solutions by sewage sludge ash: study in single and binary systems. Proceedings of the10thAuthor manuscript, published in world wide workshop for young



- environmental scientistsarcueil: France:
(2010) ; 1-9.
34. Onundi YB, Mamun AA,KhatibMF AI,Ahmed YM.Adsorption of copper, nickel and lead ions from syntheticsemiconductor industrial waste-water by palm shell activated carbon. Environmental science technology 2010;7(4): 751-758.
35. Torab-Mostaedil M, Ghassabzadehll H, Ghannadi-Maraghehl M, Ahmadil SJ,Taheril H. Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. Chemical engineering 2010;27(2):299-308.
36. Dimple Lakherwal, Rattan VK, Singh HP. Studies on adsorption of nickel by activated carbon in a liquid fluidised bed reactor. Canadian chemical transactions 2016;4(1): 121-132.