

## บทที่ 2

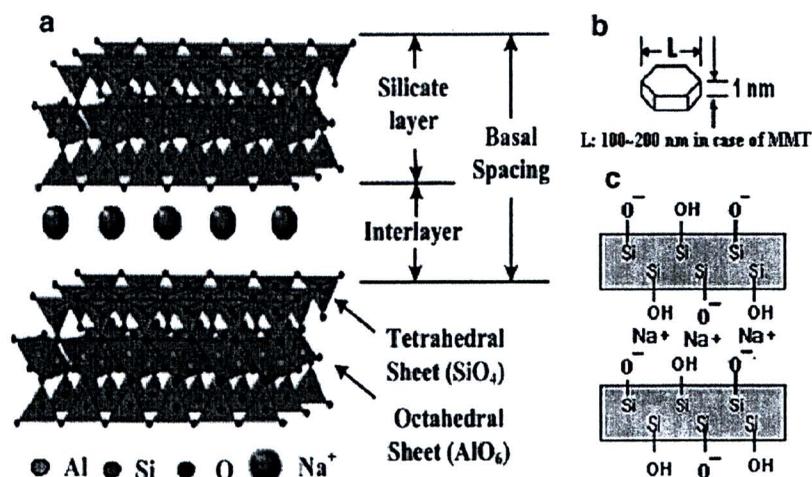
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เบนทอไนท์ (Bentonite)

เบนทอไนท์ (Bentonite) เป็นดินชนิดหนึ่งที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของแร่ภูเขาไฟ ที่มีสีต่าง ๆ ตั้งแต่ขาวจนถึงเขียวปนเหลือง เหลืองแดง และน้ำตาล เมื่อสัมผัสมีความรู้สึกลื่นมือ คล้ายสบู่ เมื่อเปียกน้ำจะดูดซึมน้ำได้มากและจะเกิดการขยายตัวหรือพองตัวได้มากกว่าดินจำพวกพลาสติก (plastic clay) อื่นๆ ดินชนิดนี้ได้มีนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลายประเภท ได้แก่ ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกสีของน้ำมัน อุตสาหกรรมกระดาษจะน้ำมัน อุตสาหกรรมการหล่อโลหะ โดยใช้เป็นตัวยึดในแบบหล่อทราย อุตสาหกรรมสี เซรามิก ฟอกหนัง เครื่องสำอาง สารกำจัดศัตรูพืช และอุตสาหกรรมกระดาษ เป็นต้น ดินชนิดนี้พบน้อยมากในประเทศไทย ส่วนใหญ่ต้องนำเข้ามาจากต่างประเทศ เบนทอไนท์ที่พบในธรรมชาติมีสมบัติแตกต่างกันไปตามชนิดของดิน และแหล่งกำเนิด เป็นต้น เบนทอไนท์ที่มีคุณภาพไม่เหมาะสมกับการใช้งานในแต่ละประเภท จะต้องมีการปรับปรุงคุณภาพโดยกรรมวิธีทางฟิสิกส์ หรือทางเคมีก่อนนำไปใช้งาน (ชาญ, 2534)

เบนทอไนท์เป็นดินเหนียวประเภทอลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminium silicate) ชนิดที่เรียกว่า 2/1 Aluminosilicate ประกอบด้วยแร่สมกไทต์ (Smectite) เป็นส่วนใหญ่ สมกไทต์เป็นชื่อของกลุ่มแร่ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแผ่น ประกอบด้วยแร่มอนท์มอริลโลไนท์ (Montmorillonite), แร่ไบด์เดลไลท์ (Beidellite), แร่มาร์โกไซต์ (Amargosite), แร่อนโทรไนท์ (Nontronite), แร่ซาโปไนท์ (Saponite), แร่เฮกโตไรท์ (Hectorite) และอื่นๆ แร่ในกลุ่มนี้มีความแตกต่างกันเล็กน้อยเชิงเคมี เช่น การสลับตำแหน่งหรือชนิดไอออนระหว่างแร่ โดยมีโครงสร้างส่วนรวมและลักษณะทั่วไปคล้ายคลึงกัน มีรูปผลึกระบบโมโนคลินิก สำหรับเบนทอไนท์ มีองค์ประกอบที่สำคัญคือแร่มอนท์มอริลโลไนท์ มีสูตรทางเคมีเป็น  $Al_4Si_8O_{20} \cdot (OH)_4 \cdot xH_2O$  หรือ  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  ซึ่งหนึ่งหน่วยของมอนท์มอริลโลไนท์ประกอบด้วย Silica tetrahedral sheet สองชั้นประกบกัน ส่วนชั้นกลางเป็น Alumina octahedral sheet ยึดเข้าด้วยกันด้วยแรง Electrostatic forces ซึ่งเป็นแรงที่อ่อน (Kim *et al.*, 2006) ในระหว่างชั้น tetrahedral นี้จะมี  $Al^{3+}$  อยู่แทนที่  $Si^{4+}$  และมี  $Mg^{2+}$  แทนที่  $Al^{3+}$  ในชั้นของ octahedral จึงทำให้บนพื้นผิวมีประจุสุทธิเป็นลบ(รูปที่ 2.1) ดังนั้นจะมีพวก exchangeable cations เช่น  $Na^+$  และ  $Ca^{2+}$  เข้ามาเกาะบนพื้นผิวเพื่อให้มีประจุเป็นกลาง (Zohra *et al.*, 2008; Ozcan *et al.*, 2004) ซึ่งสูตรทางเคมีของมอนท์มอริลโลไนท์ สามารถเขียนได้ใหม่เป็น  $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33}, Ca_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$  นอกจากแร่มอนท์มอริลโลไนท์ จะมีแร่อื่นๆ ปนอยู่เล็กน้อย ได้แก่ ซิลิกอนไดออกไซด์ เหล็กออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ จากองค์ประกอบนี้เองทำให้ดินเบนทอไนท์มีสมบัติในการดูดซับที่ดี และสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ (Baskaralingam *et al.*, 2006)

แร่ดินเหนียวแต่ละชนิดพบว่ามีความสามารถแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange capacity, CEC) ที่แตกต่างกัน ชนิดที่มีค่า CEC สูงแสดงว่ามีความสามารถในการจับสารได้มาก เช่น มอนท์มอริลโลไนท์ มีค่า CEC สูง ในช่วง 80-150 meq/100 g, อิลไลท์ (Illite) มี CEC ในช่วง 10-40 meq/100 g เคโอลิไนท์ (Kaolinite) มี CEC ในช่วง 3-15 meq/100 g (LaGrega *et al.*, 1994) ส่วนเบนทอไนท์ มีค่า CEC อยู่ในช่วง 67-117 meq/100 g (Baskaralingam *et al.*, 2006)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเบนทอไนท์ (Kim *et al.*, 2006)

### 2.1.1 ชนิดของเบนทอไนท์

เบนทอไนท์สามารถแบ่งชนิดตามสมบัติการพองตัวในน้ำได้เป็น 3 ชนิด ดังนี้

1. เบนทอไนท์ชนิดที่พองตัวได้ดีมากเมื่อดูดซึมน้ำเข้าไป เรียกว่า เบนทอไนท์ชนิด Wyoming ซึ่งการพองตัวในน้ำเป็นสมบัติทางฟิสิกส์ที่เกิดจากความแตกต่างระหว่างอัตราส่วนของโซดาต่อโลมใน เบนทอไนท์ กล่าวคือเมื่อทำการวิเคราะห์ทางเคมีเบนทอไนท์หากอัตราส่วนระหว่างโซดาต่อโลมมีค่าสูง เบนทอไนท์ชนิดนั้นจะมีโซเดียมไอออนที่มีสมบัติเป็นไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable ion) สูง ทำให้สามารถพองตัวได้ดี เบนทอไนท์ชนิดนี้บางที่เรียกว่า เบนทอไนท์ชนิด โซเดียม (Na-bentonite) นิยมใช้มากในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีสมบัติดูดซับได้มาก สามารถเกิดการบวมพองได้มาก 15-20 เท่าจากปริมาตรเดิม

2. เบนทอไนท์ชนิดที่พองตัวได้ปานกลางเมื่อดูดซึมน้ำเข้าไป เบนทอไนท์ชนิดนี้จะมีโซเดียมไอออนและแคลเซียมไอออนผสมกันอยู่ ทำให้บางที่เรียกเบนทอไนท์ชนิดนี้ว่าชนิดผสม (mixed type) การพองตัวของเบนทอไนท์ชนิดนี้พองตัวได้น้อยกว่าชนิดโซเดียม แต่จะพองตัวได้มากกว่าชนิดแคลเซียม เมื่อใช้ดินในปริมาณเท่า ๆ กัน

3. เบนทอไนท์ชนิดที่พองตัวได้น้อยมากเมื่อดูดซึมน้ำเข้าไป แต่ยังคงมีสมบัติในการดูดซึมน้ำได้มากกว่าดินจำพวกพลาสติกอื่นๆ เรียกเบนทอไนท์ชนิดนี้ว่า เมตาหรือซับเบนทอไนท์ (meta- or sub-bentonite) โดยทั่วไปเบนทอไนท์ชนิดนี้มีสมบัติในการฟอกสีได้ และมีสมบัติในการฟอกสีได้มากเมื่อถูก

กระทำด้วยกรด (acid treatment) ดินชนิดนี้มีแคลเซียมไอออน ซึ่งมีสมบัติเป็นไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ ซึ่งบางที่เรียกว่าเบนทอไนท์ชนิดแคลเซียม (calcium bentonite)

เบนทอไนท์สามารถจำแนกตามกรรมวิธีการปรับปรุงคุณภาพออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. การปรับปรุงคุณภาพโดยการนำเบนทอไนท์กระทำกับสารอินทรีย์ (Organic treated bentonite) โดยอาศัยหลักการคือ การที่เบนทอไนท์เป็นดินที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุที่มีอยู่ในโครงสร้างได้ ดังนั้นเมื่อนำสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก (organic cation) ไปแทนที่ประจุบวกที่มีอยู่ในเบนทอไนท์ทำให้สมบัติของเบนทอไนท์เปลี่ยนไปจากเดิม โดยจะเปลี่ยนสมบัติจากเบนทอไนท์ที่สามารถดูดน้ำได้ดี (hydrophilic clay) ไปเป็นเบนทอไนท์ที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic clay) แต่จะมีสมบัติในการพองตัวและกระจายตัวได้ดีในสารอินทรีย์อื่นๆ (organophilic clay) เบนทอไนท์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยวิธีนี้เหมาะสมที่นำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสี การผลิตจารบี (grease) ใช้ทำเป็น gel organic liquid เป็นต้น การผลิตเบนทอไนท์ตามกรรมวิธีนี้มีการซื้อขายกันในท้องตลาดโดยใช้ชื่อต่างๆ หลายชนิด เช่น

“BENTONE” เป็นชื่อทางการค้าของเบนทอไนท์ที่มาจากการผลิตโดยการแทนที่ inorganic exchangeable ion ในเบนทอไนท์ด้วย alkyl amine organic cation

“NIKKAGEL” เป็นชื่อทางการค้าของเบนทอไนท์ที่มาจากการผลิตโดยการกระทำด้วยแอลกอฮอล์ภายใต้ความร้อนและความดัน ตามด้วยการแทนที่ประจุด้วย organic ammonium salt

“ORGANITE” เป็นการผลิตที่คล้ายกับ NIKKA GEL แต่จะแทนที่ประจุด้วย amine ที่มี benzene nucleus (สุจินต์, 2540)

2. เบนทอไนท์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยการกระทำกับกรด (acid activation) ทำให้มีสมบัติในการฟอกสีได้ดียิ่งขึ้น เพื่อจะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมฟอกสี เนื่องจากเบนทอไนท์เป็นดินที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุที่อยู่ภายในโครงสร้างของโมเลกุล (Interlamellar space) ได้ ดังนั้นเมื่อนำเอาเบนทอไนท์มาทำการกระทำกับกรด จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุของแคลเซียม ( $\text{Ca}^{2+}$ ) และประจุของแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ที่อยู่ในช่องว่างของโมเลกุลกับประจุของไฮโดรเจน ( $\text{H}^+$ ) ของกรด นอกจากนี้กรดยังช่วยไล่ประจุของอลูมิเนียม ( $\text{Al}^{3+}$ ) ประจุของเหล็ก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) และประจุของแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างโมเลกุลของเบนทอไนท์ให้ออกไปด้วย จึงทำให้เกิดช่องว่างขึ้นภายในและระหว่างโมเลกุลของเบนทอไนท์ นอกจากนี้การที่ประจุของไฮโดรเจน ( $\text{H}^+$ ) จากกรดเข้าไปเกาะอยู่ในโมเลกุลทำให้ช่องว่างภายในโมเลกุลมีประจุที่ active มากกว่าเดิมทำให้สามารถที่จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างสารสีที่กรองกับเบนทอไนท์ จึงทำให้เบนทอไนท์ที่ผ่านการกระทำด้วยกรดมีสมบัติในการกรองสีดีขึ้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดกับเบนทอไนท์เป็นดังนี้



3. เบนทอไนท์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยการกระทำกับสารละลายเกลือโซเดียม (sodium salts) ซึ่งที่นิยมใช้คือ โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมคลอไรด์หรือโซเดียมไนเตรต เบนทอไนท์ประเภทนี้ส่วนใหญ่เป็นเบนทอไนท์ชนิดที่มีการพองตัวในน้ำได้น้อย เช่น เบนทอไนท์ชนิดแคลเซียม (calcium bentonite) เมื่อผ่านการกระทำด้วยสารละลายของเกลือโซเดียม จะมีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างแคลเซียมในโมเลกุลของเบนทอไนท์กับโซเดียมของเกลือต่างๆ ทำให้ได้เบนทอไนท์ที่มีสมบัติพองตัวในน้ำได้ดี เบนทอไนท์ที่ผ่านกรรมวิธีการนี้เหมาะสำหรับใช้เป็นโคลนในอุตสาหกรรมการขุดเจาะ (Drilling mud) ใช้เป็นดินป้องกันการซึมของน้ำในการสร้างเขื่อนหรืออ่างเก็บน้ำ (Waterproofing earthen dams and reservoirs) และใช้เป็นตัวยึดทรายในแบบหล่อโลหะ (Molding sand) (สุจินต์, 2540)

ปัจจุบันได้มีการค้นพบ แหล่งเบนทอไนท์สีขาว (White Bentonite) ซึ่งมีแร่เหล็กเจือปนในปริมาณน้อยมาก โดยประเทศไทยพบแร่เบนทอไนท์ในหลายจังหวัด ได้แก่ ลพบุรี กาญจนบุรี ลำปาง เชียงใหม่ ตาก เพชรบูรณ์ ขอนแก่น จันทบุรี ปราจีนบุรี ลำปาง เลย อุดรดิตถ์ เชียงราย นครสวรรค์ ลพบุรี กำแพงเพชร สระบุรี ฉะเชิงเทรา และ อุรธานี (กรมทรัพยากรธรณี, 2550)

### 2.1.2 สมบัติของเบนทอไนท์

แร่เบนทอไนท์ มีรูปผลึกระบบโมโนคลินิก ปกติลักษณะเนื้อเหมือนดินหรือเป็นเม็ดเล็กๆ ละเอียดคล้ายดิน มีสีขาวเทาออกเหลือง เขียว ชมพู และสีฟ้า ทึบแสงเพราะอนุภาคเล็กมาก สมบัติทางกายภาพที่สำคัญคือมีความเหนียวที่สูงมาก คือ Liquid limit มากกว่า 500 และสามารถขยายตัวได้ (Swellability) สูงมาก คือ 5 ถึง 10 เท่าของปริมาณดินแห้ง สามารถดูดโมเลกุลของน้ำเข้าไปในโครงสร้างทำให้เกิดการขยายตัวคือ พองตัวออก สูตรเคมีคือ  $(\text{Na,Ca})_x (\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะปฐมภูมิ (Primary specific surface) สูงมากระหว่าง 50 ถึง 200 ตร.ม./กรัมและพื้นที่จำเพาะทุติยภูมิ (Secondary specific surface) สูงได้ถึง 840 ตร.ม./กรัม มีเสถียรภาพในการแขวนลอยสูง จึงใช้เป็นน้ำโคลนป้องกันหลุมเจาะถล่มได้ดี รวมถึงเป็นตัวประสานที่ดี นอกจากนี้ยังเป็นสารให้ความหล่อลื่น และเป็นตัวดูดซับของเหลวต่าง ๆ ได้ดี (วิชัย, 2548; Cason and Reed, 1977; Sheta *et al.*, 2003) มีรายงานจำนวนมากศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเบนทอไนท์และการนำไปใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมเป็นดังรายละเอียดในหัวข้อ 2.13 และ 2.4

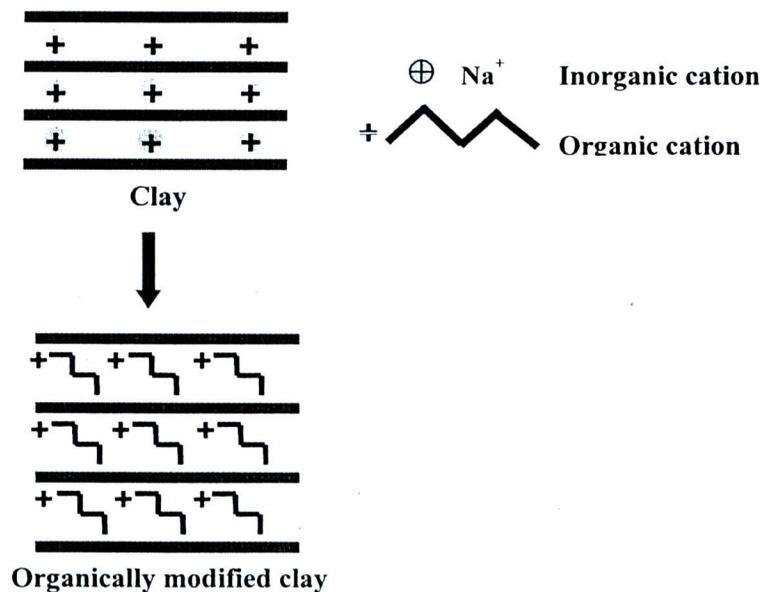
### 2.1.3 ประโยชน์ของเบนทอไนท์

ปัจจุบันเบนทอไนท์ได้นำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากมาย ได้แก่ ใช้เป็นโคลนผงสำหรับใช้ในการเจาะสำรวจแร่ สำรวจน้ำมัน และเจาะน้ำบาดาล ใช้ทำน้ำยาทำความสะอาดและล้างคราบไขมันหรือน้ำมันเครื่อง เพราะมีการดูดซับสูง ถ้านำไปผสมทรายจะใช้เป็นแบบหล่อ ใช้ในอุตสาหกรรมการฟอกสีของน้ำตาลและน้ำมันพืช ในอุตสาหกรรมซีเมนต์ อาหาร กระดาษ สี ยาและเครื่องสำอาง (กรมทรัพยากรธรณี, 2550) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ดังรายละเอียดในหัวข้อ 2.4

### 2.1.4 การตัดแปรโครงสร้างของเบนทอไนท์

เนื่องจากโครงสร้างผลึกของเบนทอไนท์มีประจุลบตามผิวอนุภาค และระหว่างชั้นผลึกยึดกันด้วยแรงชนิดอ่อน ไอออนบวกอิสระอื่นๆ จึงสามารถเข้าไปดูดซับที่ผิวอนุภาคและสามารถถูกไล่ออกได้ ซึ่งเรียกว่า ไอออนที่ถูกแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable cation) เมื่อแร่มอนท์โมริลโลไนท์มีความเป็นขี้หรือชอบน้ำ ถูกเปลี่ยนให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำหรือชอบสารอินทรีย์แทน โดยการแทนที่ประจุต่างๆ ด้วยประจุของสารอินทรีย์ (Polar species) ที่เข้าไปยึดเกาะบนพื้นผิว ทำให้ได้แร่ดินเหนียวที่เรียกว่า เคลย์ที่ตัดแปรโครงสร้าง หรือที่เรียกว่า ออร์แกโนเคลย์ (organoclay) ซึ่งมีลักษณะเด่นคือ มีความชอบสารอินทรีย์อยู่ด้านในระหว่างชั้นซิลิเกต แต่ชอบด้านนอกของแผ่นซิลิเกตยังมีความเป็นขี้เหลืออยู่ เกิดการขยายตัวของระยะห่างระหว่างชั้นผลึก ทำให้ชั้นของผลึกห่างกันมากขึ้นและเกาะกันอย่างหลวมๆ อาจจัดเป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตรของซิลิเกต (ชั้นซิลิเกตแต่ละแผ่นมีความหนาประมาณ 1 นาโนเมตร) ที่มี aspect ratio (สัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนา) สูงมากในสองมิติ เบนทอไนท์ตัดแปรจึงมีสมบัติที่สามารถดูดซับสารต่าง ๆ ได้ดีขึ้น (Zohra *et al.*, 2008)

สารเคมีที่ใช้ในการตัดแปร โครงสร้างของเบนทอไนท์ ได้แก่ เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) จากรูปที่ 2.2 การแทนที่ประจุบวก ( $\text{Na}^+$ ) ในชั้นของซิลิเกต ด้วยสารอินทรีย์ ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนจำนวนหนึ่ง ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของซิลิเกตเพิ่มขึ้น (Kim *et al.*, 2006) มีรายงานการศึกษาการตัดแปร โครงสร้างของแร่เบนทอไนท์ดังรายละเอียดแสดงในหัวข้อ 2.4



รูปที่ 2.2 ลักษณะการแลกเปลี่ยนไอออนในชั้นซิลิเกตของเบนทอไนท์ด้วยสารอินทรีย์ (Kim *et al.*, 2006)

## 2.2 สีย้อม (Dyes)

สีย้อมเป็นเกลือของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่มีประจุรวมเป็นบวก (Basic dye) หรือลบ (Acidic dye) เช่น Methylene blue chloride, Congo Red และ Crystal violet chloride เป็นต้น สีเหล่านี้มีสมบัติเช่นเดียวกับเกลือทั่วไป คือ เมื่อทำให้เป็นสารละลายจะเกิดการแตกตัวได้สารที่เป็นไอออนบวกและไอออนลบ เฉพาะส่วนของไอออนที่ได้จากสารอินทรีย์ที่เป็นตัวให้สี สีที่ปรากฏออกมาให้ตามองเห็นเกิดจากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมที่เรียกว่า โครโมฟอร์ (Chromophores) ภายในโมเลกุลของสีย้อม กลุ่มอะตอมนี้มีอยู่ 7 กลุ่ม คือ กลุ่มไนโตรโซ (Nitroso group) กลุ่มไนโตร (Nitro group) กลุ่มอะโซ (Azo group) กลุ่มเอทิลีน (Ethylene group) กลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl group) กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (Carbonyl-Nitrogen group) และกลุ่มซัลเฟอร์ (Sulphur group) (รัชเนีย, 2545ก)

### 2.2.1 ประเภทของสีย้อม

สีย้อมสามารถแบ่งประเภทตามการใช้งานได้ 8 ชนิด ดังนี้ (วีรศักดิ์, 2543)

1. สีเบสิก (Basic or cationic) เป็นสีสังเคราะห์ชนิดแรก (พ.ศ. 2399) พื้นฐานเป็นสารอินทรีย์ละลายในกรดอินทรีย์ ปัจจุบันมีใช้น้อยมาก ครอบคลุมหลากสี มีสีค่อนข้างสว่างสดใส เป็นสีที่ไม่ทนต่อแสงแดด ยกเว้นกับเส้นใยอะคลิลิก ใช้กับผ้าฝ้ายที่มี mordant (โลหะออกไซด์) เช่น ขนสัตว์ไหม ไนลอน พอลิ-เอสเตอร์ อะคลิลิก และใช้พิมพ์แบบไดเรกบนแอซีเทตและแบบดิสซาร์จบนผ้า

2. สีแอซิด (Acid or anionic) พัฒนามาจากสีเบสิก ครอบคลุมได้ครบทุกสี มีสมบัติที่ทนต่อแสงได้ดี แต่ทนต่อการซักไม่ค่อยดี ใช้กับขนสัตว์และไหม รวมทั้งอะซีเทต ไนลอน อะคริลิก เรยอนบางชนิด พอลิเอสเตอร์และพอลิโพรพิลีน ทั้งยังใช้พิมพ์บนขนสัตว์ไหม และแอซีเทต

3. สีอะโซอิก (Azoic) หรือที่เรียกว่า สีอะโซ เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ สีที่นิยมใช้มากคือ เหลืองแดงและดำ เนื่องจากให้สีที่สว่างสดใส ทนต่อแสงแดดและการซักได้ดี ใช้กับผลิตภัณฑ์ฝ้ายและใช้มากกับการพิมพ์ลายผ้า เนื่องจากเป็นสีที่สามารถใช้ร่วมกับสีกลุ่มอื่นได้ดี

4. สีดิสเพอร์ส (Disperse) เป็นสีที่ถูกพัฒนาขึ้นมาสำหรับเส้นใยแอซีเทต มีสมบัติที่ไม่ละลายน้ำ ทนต่อแสงแดด โดยขึ้นกับชนิดของเส้นใย ใช้กับเส้นใยแอซีเทต ไตรแอซีเทต ไนลอน พอลิเอสเตอร์ อะคริลิก มอดอะคริลิก โอลีฟิน เช่นเดียวกับเส้นใยเซลลูโลส ใช้กว้างขวางในเสื้อผ้า เครื่องนุ่งห่ม ผ้าที่ใช้ในการตกแต่ง ใช้ทั้งการย้อมและการพิมพ์

5. สีซัลเฟอร์ (Sulfur) เป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ ครอบคลุมได้กว้าง ยกเว้นสีแดง สีที่ได้ไม่ค่อยสว่าง ถูกนำมาใช้ในปี พ.ศ. 2422 เป็นสีที่ทนต่อแสงแดดและสารซักฟอกประเภทคลอรีนไม่ค่อยดีนัก ใช้ย้อมผ้าฝ้ายหนักทั้งผ้าทอ ผ้าถัก มีใช้ในการพิมพ์บ้าง ปัจจุบันมีจำหน่ายในรูปแบบที่ทำให้ละลายในน้ำได้

6. สีเวต (Vat) เป็นสีที่สังเคราะห์ขึ้นได้ครั้งแรกในปี พ.ศ. 2422 ไม่ละลายน้ำ ย้อมในปฏิกิริยารีดักชัน จำนวนสีมีไม่ครบ แต่มีมากเพียงพอ เป็นสีที่ทนต่อแสงได้ดีมากและทนต่ออากาศได้ดี ใช้ย้อมผ้า เช่นเดียวกับขนสัตว์ เสื้อผ้าทำงาน เสื้อภายนอก ชุดกีฬา ใช้มากในงานพิมพ์

7. สีรีแอคทีฟ (Reactive) เป็นสีที่ถูกนำมาจำหน่ายครั้งแรกในปี พ.ศ.2500 ทำการรวมตัวเคมีกับเส้นใย แตกต่างจากสีอื่น ๆ ให้สีสว่างที่สุดต่อผ้าใย เป็นสีที่ทนต่อแสงได้ดีมาก แต่ถ้าข้อมกับไนลอน ความคงทนลดลง ทนต่อการซักล้าง ได้ดี แต่อ่อนไหวต่อสารซักฟอกคลอรีน ใช้ย้อมผ้าฝ้าย ผ้าประดับที่ต้องการสีสด สีเกาะติดดีมาก ใช้ได้ทั้งกับการพิมพ์ นอกนั้นยังใช้ได้กับขนสัตว์ ไนลอน อะคริลิก และเส้นด้ายผสม

8. ผงสี (Pigment) โดยทั่วไปเป็นสารสีประเภทสารอินทรีย์ทั้งหมด ไม่ละลายน้ำ จึงไม่สามารถยัดติดกับเส้นใยได้ ต้องใช้สารยึดเหนี่ยวพวกเรซินและอบด้วยอุณหภูมิสูง มีทุกสีและให้สีสด มีความคงทนสูง ใช้กับงานพิมพ์เป็นหลักบนผ้าฝ้าย รวมทั้งขนสัตว์ เรยอน แอซีเทต ไนลอน พอลิเอสเตอร์ และโอเลฟินส์

ผงสี เป็นส่วนที่มีลักษณะเป็นอนุภาคแขวนลอย (Colloid) ขนาดเล็ก ๆ ตั้งแต่ 0.01-100  $\mu\text{m}$  แล้วแต่ชนิดของผงสี จำแนกได้เป็น 2 ชนิด คือ ผงสีอนินทรีย์ (Inorganic pigment) และผงสีอินทรีย์ (Organic pigment) โดยผงสีอนินทรีย์มีทั้งที่ได้มาจากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ ซัลไฟด์ ซิลิเกต ฟอสเฟต โครเมต และคาร์บอเนตของโลหะหนัก จะให้สีแตกต่างกันไปตามองค์ประกอบทางเคมีที่มีอยู่ ตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 2.1

ผงสีอินทรีย์ประกอบด้วยสารเคมี 2 ชนิด คือ กลุ่ม Chromophores และกลุ่ม Auxo chromes (Kirk-Othmer, 1985) ซึ่งกลุ่ม Chromophores เป็นตัวที่ให้สีออกมาทำให้ตามนุษย์มองเห็นได้จากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมของ Chromophores โดยกลุ่มอะตอมนี้ทำหน้าที่ดูดกลืนแสงสีไว้บางแถบและปล่อยออกมาบางแถบแสง ทำให้เห็นโทนสีที่แตกต่างกัน ในขณะที่กลุ่ม Auxochromes เป็นตัวช่วยเสริมกำลังสีให้เข้มขึ้นและช่วยให้สีมีสมบัติยึดติดกับพื้นผิว จากกลุ่มสารเคมีทั้งสองกลุ่มสามารถนำมาพัฒนาสารสีอินทรีย์ได้นับหลากหลายชนิด (สินีนาฏ, 2543)

### 2.2.2 ตัวทำละลาย (Solvent)

ตัวทำละลาย เป็นของเหลวที่ระเหยได้ ใช้ลดความหนืดขณะผสมสี ตัวทำละลายมีหลายชนิดสามารถแบ่งเป็นกลุ่มได้ 5 กลุ่ม ดังนี้ (สินีนาฏ, 2543; Leach, 1988)

1. Hydrocarbon solvents ได้แก่ Aliphatic hydrocarbons, naphthalene และ aromatic hydrocarbons เป็นต้น
2. Alcohols ได้แก่ Methylated spirits, n-propyl alcohol, Isopropyl alcohol, n-butyl alcohol และ Alicyclic alcohol เป็นต้น
3. Glycols ได้แก่ Ethylene, propylene, hexylene diethylene, dipropylene และ triethylene glycol เป็นต้น
4. Ketones ได้แก่ Acetone, butanone-2 และ hexanone เป็นต้น
5. Esters ได้แก่ Ethyl acetate เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างผงสีอนินทรีย์ (พิสมัย, 2527)

| ผงสี       | สี         | ชื่อ               | องค์ประกอบทางเคมี                              | ชนิด         |
|------------|------------|--------------------|--|--------------|
| ธรรมชาติ   | ขาว        | Magnesium Silicate | $H_2Mg_3(SiO_3)_4$                             | ผงสีผสมเพิ่ม |
|            |            | Baryte             | $BaSO_4$                                       | "            |
|            |            | Gypsum             | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$                           | "            |
|            |            | Silica, quartz     | $SiO_2$  | "            |
|            |            | Mica               | $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_3 \cdot 2H_2O$ | "            |
|            | เหลือง     | Yellow ochre       | $20-50\%Fe_2O_3$                               | ผงสี         |
|            | น้ำตาลแดง  | Sienna             | $50-70\%Fe_2O_3$                               | "            |
| สังเคราะห์ | ขาว        | Titanium dioxide   | $TiO_2$  | "            |
|            |            | Zinc oxide         | $ZnO$  | "            |
|            | ส้ม-เหลือง | Chrome yellow      | $PbCrO_4$                                      | "            |
|            |            | Chrome orange      | $PbCrO_4 \cdot PbO$                            | "            |
|            |            | Cadmium orange     | $CdS \cdot CdSe$                               | "            |
|            |            | Cadmium yellow     | $CdS(+ZnS)$                                    | "            |
|            | แดง        | Venetian red       | $Fe_2O_3 + CaSO_4$                             | "            |
|            |            | Red lead           | $Pb_2O_3 + PbO$                                | "            |
|            |            | Cadmium red        | $CdS + CdSe$                                   | "            |
|            |            | Mercurium          | $CdS + HgS + ev. BaSO_4$                       | "            |
|            | น้ำเงิน    | Iron blue          | $FeNH_4Fe(CN)_6$                               | "            |
|            |            | Cobalt blue        | $CaO \cdot Al_2O_3$                            | "            |
|            | เขียว      | Chrom oxide green  | $Cr_2O_3$                                      | "            |
|            | น้ำตาล     | Iron oxide brown   | $\gamma-Fe_3O_3$                               | "            |
|            |            | Metallic brown     | $FeO + Silicates$                              | "            |
|            | ดำ         | Iron oxide black   | $Fe_3O_4$                                      | "            |

### 2.2.3 การบำบัดสีในน้ำทิ้ง

สิ่งเจือปนในน้ำทิ้งเนื่องจากการย้อมผ้าในโรงงานฟอกย้อมนั้น ส่วนใหญ่เป็นสีย้อมและสารเคมีหลากหลายชนิด ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ในน้ำที่ใช้ในกระบวนการผลิต และถูกปล่อยทิ้งลงแหล่งน้ำ ดังนั้นน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมก่อนปล่อยออกจากโรงงานควรผ่านระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อทำการกำจัดสารต่าง ๆ รวมทั้งสีที่ตกค้างก่อน วิธีการบำบัดสีในปัจจุบันมีหลายวิธีดังนี้ (รัชนิย์, 2545ก)



### 1. การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical Coagulation)

เป็นกระบวนการกำจัดที่ใช้งานอย่างกว้างขวาง มักใช้ร่วมกับการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง และสามารถใช้เป็นกระบวนการบำบัดขั้นต้น ก่อนกระบวนการบำบัดทางชีววิทยา สารตกตะกอนที่นิยมใช้คือ ปูนขาว สารส้ม และ เฟอร์รัสคลอไรด์ เป็นต้น การกำจัดโดยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารส้ม เป็นผลจากการทำให้โมเลกุลของสีถูกดูดซับบนอนุภาคของสารส้ม ทำให้เกิดตะกอนของสีจมตัวลงในน้ำ จากนั้นทำให้น้ำทิ้งเป็นกลางก่อนปล่อยลงท่อน้ำทิ้ง เทคนิคนี้สามารถกำจัดสีออกได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่การกำจัดน้ำทิ้งจะมีลักษณะแตกต่างไปตามชนิดของโมเลกุลสีข้อม ถ้าสีข้อมมีโมเลกุลเล็ก เช่น สีประเภทสีแอซิด สีรีแอคทีฟ การเกิดตะกอนของสี โดยใช้สารส้มจะไม่สามารถทำได้ ดังนั้นต้องปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการตกตะกอนให้เป็นไปได้ไปอย่างสมบูรณ์ โดยใช้สารช่วยในการรวมตะกอน เช่น โพลีอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งต้องใช้ในปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากความเข้มข้นของโพลีอิเล็กโทรไลต์ที่เหลือในน้ำทิ้ง จะส่งผลกระทบต่อกระบวนการไนตริฟิเคชัน (รัชนิย์, 2545ก)

### 2. กระบวนการบำบัดทางชีววิทยา (Biological Treatment)

กระบวนการนี้อาศัยจุลินทรีย์ในการลดสี โดยจุลินทรีย์ที่เติบโตขึ้นมาใหม่ จะมีการดูดซับสีไปด้วยทำให้สามารถบำบัดสีได้ จุลินทรีย์หลายชนิด ได้แก่ แบคทีเรีย เชื้อรา และยีสต์หลายสายพันธุ์ที่สามารถย่อยสลายสีข้อมชนิดต่าง ๆ ได้ดี (Gou *et al.*, 2009) กระบวนการบำบัดโดยวิธีนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ระบบ คือ

2.1 ระบบตะกอนเร่ง (*Activated Sludge*) เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางชีววิทยา ซึ่งอาศัยจุลินทรีย์ในการทำลาย กิน ดูดซับ หรือเปลี่ยนแปลงของมวลสารต่างๆ ที่มีอยู่ในน้ำเสีย ให้มีค่าความสกปรกลดลง

2.2 ระบบบ่อระบายอากาศ (*Aerated Lagoon*) คัดแปลงจากการบำบัดน้ำเสียแบบที่มีอากาศและไม่มีอากาศรวมกัน โดยเพิ่มเครื่องเติมอากาศที่ผิวน้ำ ระบบนี้คล้ายกับระบบตะกอนเร่งต่างกันเพียงบ่อนี้จะมีขนาดค่อนข้างใหญ่ ขุดจากพื้นดินโดยตรง น้ำเมื่อผ่านกระบวนการนี้จะมีค่า บีโอดี ลดลงประมาณร้อยละ 30-50 (รัชนิย์, 2545ก)

กลุ่มจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ (*Bacterium consortium*) นอกจากจะสามารถกำจัดสีข้อมและลดความเป็นพิษของสีข้อมโดยกระบวนการดูดซับแล้ว ยังสามารถกำจัดโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งอุตสาหกรรมฟอกย้อมได้ด้วย (Jadhav *et al.*, 2010)

### 3. กระบวนการทางฟิสิกส์-เคมี (Physical-chemical process)

กระบวนการทางฟิสิกส์-เคมี เป็นวิธีการที่สามารถใช้ได้กับน้ำเสียที่ปนเปื้อนสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยอาศัยการดูดซับโดยสารคาร์บอน (*Carbon adsorption*) การแลกเปลี่ยนประจุ, *Electrodialysis*, *Gas stripping* หรือ *Air stripping* เป็นต้น วิธีการเหล่านี้เสียค่าใช้จ่ายสูงมาก มักใช้ในการบำบัดขั้นสูง (*Advanced waste water* หรือ *Tertiary treatment*) เป็นส่วนใหญ่ (สันทัด, 2549)

#### 3.1 การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (*Activated Carbon*)



การดูดซับบนถ่านกัมมันต์ เป็นกระบวนการดูดซับที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย สามารถใช้กำจัดสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่มีข้อจำกัดที่น้ำหนักโมเลกุลของของเสียที่จะถูกดูดซับ ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 400 ซึ่งโดยทั่วไปน้ำหนักโมเลกุลของของเสียในอุตสาหกรรมสีจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 400 และสูงกว่า 1200 ดังนั้นการกำจัดสีด้วยการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ จะต้องมีการปรับขนาดโมเลกุลของของเสียให้เหมาะสมก่อน โดยการไฮโดรไลซิสด้วยปูนขาว ซึ่งต้องใช้ปูนขาวปริมาณมากในการปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในช่วง 10-11 ส่งผลให้พีเอชของน้ำทิ้งสูง ดังนั้นต้องมีการปรับพีเอชให้เป็นกลางก่อนปล่อยทิ้ง ด้วยการกำจัดสีด้วยกระบวนการดูดซับบนถ่านกัมมันต์เป็นกระบวนการ ที่ทำให้โมเลกุลของสีดูดติดบนผิวของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นประสิทธิภาพการดูดซับสีจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณรูพรุนของถ่านกัมมันต์ เพราะพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้นนั่นเอง แต่การทำให้โมเลกุลของสีหลุดออกจากผิวของถ่านนั้นทำได้ยาก ต้นทุนการนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่จึงสูงมาก เพราะต้องผ่านกระบวนการ reactivation ได้แก่ การเผา และการกำจัดกากซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูง รวมถึงค่าใช้จ่ายในส่วนที่มีการปรับพีเอชก่อนปล่อยออกจากโรงงานด้วย ดังนั้นเทคนิคนี้ไม่เป็นที่นิยมแม้จะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีสูง (สันทัด, 2549; Standeker *et al.*, 2007)

### 3.2 การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchange)

การแลกเปลี่ยนประจุเป็นกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างสารละลาย (น้ำเสีย) กับสารที่ไม่ละลายน้ำ (Gel หรือ Resin) ซึ่งสารที่มีสมบัติแลกเปลี่ยนประจุได้เรียกว่า Ion exchange resin แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ Cation exchange resin ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุบวกเป็นไอออนโลหะต่าง ๆ และ Anion exchange resin แลกเปลี่ยนประจุลบ (สันทัด, 2549)

### 3.3 Air stripping

Air stripping เป็นกระบวนการแยกแก๊สหรือสารประกอบที่ระเหยง่ายออกจากน้ำเสีย โดยการผ่านน้ำเสียให้สัมผัสกับอากาศ ทำให้สิ่งสกปรกที่เป็นแก๊สหรือสารระเหยง่าย แยกไปจากน้ำเสีย กระบวนการนี้ส่วนใหญ่ใช้กับน้ำเสียที่มีสิ่งปนเปื้อนเป็นแก๊ส เช่น แอมโมเนีย ไฮโดรเจนซัลไฟด์ คาร์บอนไดออกไซด์ หรือสารอินทรีย์ประเภทต่างๆ เช่น กรดไขมันระเหยง่าย หรือสารอินทรีย์ระเหยง่าย (สันทัด, 2549)

## 4. การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozone Treatment)

โดยทั่วไปโมเลกุลสีย้อมมีหมู่โครโมฟอร์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์เป็นวงแหวน กับพันธะคู่หรือพันธะเดี่ยว ดังนั้นการที่จะทำลายโมเลกุลของสีนั้น ต้องทำลายหมู่โครโมฟอร์ที่เป็นพันธะคู่หรือพันธะเดี่ยวก่อน ซึ่งการบำบัดทางชีววิทยาไม่สามารถทำได้ การกำจัดสีโดยใช้โอโซนเป็นเทคนิคที่นำมาใช้ไม่นานนัก อาจได้รับความนิยมเมื่อมาตรฐานการปล่อยน้ำทิ้งเข้มงวดขึ้น เทคนิคการโอโซนชัน (Ozonation) เป็นการออกซิไดซ์พันธะคู่ที่เป็นพันธะเคมีของหมู่โครโมฟอร์ของโมเลกุลด้วยโอโซน แต่เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมากจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบในน้ำทิ้งอย่างรวดเร็วเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโมเลกุลของสีย้อมซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยไนโตรเจน คลอรีน หรือซัลเฟอร์จะเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าสารตั้งต้น (รัชนิย์, 2545ก)

## 5. เทคโนโลยีเยื่อแผ่น (Membrane Technology)

การกรองด้วยเยื่อกรอง เป็นกระบวนการต่างๆ ที่อาศัยเยื่อเลือกผ่าน (Semipermeable membrane) ในการแยกสารละลายออกจากน้ำหรือของเหลว ความสามารถในการกรองพิจารณาได้จากปัจจัยพื้นฐาน 2 ประการ คือ ฟลักซ์ (Flux) ซึ่งเป็นอัตราการซึมผ่านเยื่อกรอง และ Rejection ซึ่งเป็นส่วนของสารละลายในน้ำเสียที่ถูกป้อนเข้าระบบ ตกค้างอยู่ในเยื่อกรอง ฟลักซ์จะขึ้นอยู่กับความต้านทานของเยื่อกรองและตัวถูกละลาย เยื่อกรองที่ดีต้องมีค่าฟลักซ์สูง และค่า Rejection สูง

ข้อดีของกระบวนการเยื่อกรองคือ ไม่ก่อให้เกิดของเสียในรูปแบบใหม่ นอกเหนือจากของเสียจากกระบวนการผลิต มีการใช้พลังงานในการเดินระบบไม่มาก ใช้พื้นที่ในการติดตั้งระบบน้อย และการขยายขนาดของโมเดลทำได้ง่าย (พูลเพชร, 2541)

กระบวนการกำจัดสีด้วยเยื่อแผ่น สามารถกำจัดสี นำเอาสารเคมีที่ใช้ในการย้อมสี และสีย้อมบางชนิดกลับมาใช้ใหม่ได้ แบ่งออกเป็น 4 ประเภท ดังนี้

5.1 ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration) ใช้กำจัดสีย้อมที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ ที่ปล่อยออกจากหม้อย้อมหลังจากผ่านการล้าง โดยใช้กำจัดสีประเภทสตีคิสเพอร์สที่ย้อมเส้นใยประเภทโพลีเอสเตอร์ และสีย้อมประเภทสตีซัลเฟอร์ สีแวต และสีอะโซอิกที่ใช้ย้อมเส้นใยฝ้าย และวิสคอส (Viscose) สีย้อมดิสเพอร์สเมื่อผ่านกระบวนการไมโครฟิลเตรชัน แล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

5.2 ออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse osmosis) เหมาะสำหรับใช้กำจัดไอออนสีย้อม และโมเลกุลของสีย้อมที่มีขนาดใหญ่ เป็นกระบวนการที่ต้องผ่านเยื่อแผ่น 2 ชั้นตอน คือ เยื่อแผ่นออสโมซิสย้อนกลับที่บรรจุน้ำกร่อย และเยื่อแผ่นออสโมซิสย้อนกลับที่บรรจุน้ำทะเล ซึ่งเยื่อแผ่นแรกสามารถกำจัดสีได้ร้อยละ 90 ความเข้มข้นของสีที่เหลือจะถูกส่งผ่านไปยังเยื่อแผ่นที่สอง และสามารถกำจัดสีได้ถึงร้อยละ 94 แต่สีย้อมที่ใช้ย้อมเส้นใยฝ้าย ไม่สามารถกำจัดโดยกระบวนการนี้ได้

5.3 ไดนามิกเมมเบรน (Dynamic membrane) ใช้กำจัดสีย้อมที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ที่แขวนลอยอยู่โดยใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุน เช่น เหล็ก สแตนเลส วัสดุคาร์บอน หรือเซรามิก ซึ่งต่อมาได้พัฒนามาใช้ Hydrous zirconium (IV) oxide และกรด โพลีอะคลีลิก (Zr/PAA) เพื่อปรับปรุงขนาดของรูพรุน กระบวนการนี้สามารถกำจัดสีได้ถึงร้อยละ 95 หรือมากกว่า

5.4 อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) เป็นกระบวนการที่ใช้แผ่นกรองขนาดรูพรุน 5-50 nm ที่แรงดัน 100-1,000 kPa สามารถแยกอนุภาคคอลลอยด์ อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ และจุลินทรีย์ได้ (พูลเพชร, 2541)

## 6. นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration)

ใช้กำจัดสีย้อมประเภทสรีแอกทีฟซึ่งใช้ย้อมเส้นใยฝ้าย เนื่องจากการย้อมสรีแอกทีฟ ต้องใช้สารอิเล็กโตรไลต์ เช่น โซเดียมคลอไรด์ โซเดียมซัลเฟต ช่วยในการย้อม กระบวนการนี้สามารถแยกสารพวกอิเล็กโตรไลต์เหล่านี้ ออกมาและนำกลับมาใช้ได้ด้วย (รัชนิย์, 2545ก)

## 7. เทคโนโลยีใหม่ (New Technology)

เทคโนโลยีใหม่ๆ มากมายที่เกิดขึ้นมีพื้นฐานจากเทคนิคต่าง ๆ กัน แต่มีวัตถุประสงค์เดียวกันคือ เพื่อลดผลกระทบต่าง ๆ ให้เหลือน้อยที่สุด ตัวอย่างเช่น

7.1 ตัวดูดซับชนิดอนินทรีย์ซึ่งถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น และได้นำมาใช้ในโรงงานอย่างมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีก่อนข้างคิ อัตราการกำจัดเป็นไปอย่างรวดเร็ว ให้ผลการกำจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด แม้จะมีความแปรผันของความเข้มข้นสีที่สูงหรือมีสารเจือปนอยู่ ดันทุนวิธีนี้ต่ำกว่าเทคนิคอื่นๆ ที่คล้ายกัน นอกจากนี้ มีการพัฒนาตัวดูดซับชนิดอนินทรีย์ที่เรียกว่าชีวมวลซึ่งได้จากพืช หาได้ง่ายและมีราคาถูก เพื่อใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม วัสดุชีวมวล ได้แก่ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร เช่น ผักตบชวา สาหร่าย ฟางข้าวมีองค์ประกอบที่สำคัญ คือเซลลูโลส ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนหรือโมเลกุลของสารอินทรีย์ (รัชนีย์, 2545ก; Volesky, 1987; Chaisuksant, 2003; Han *et al.*, 2007)

7.2 ระบบที่มีพื้นฐานของอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งอยู่ในระหว่างกำลังพัฒนา พลังงานที่ใช้จะสูง และบางครั้งมีคลอรีน และไฮดรอกซีเรดิคัลเกิดขึ้นได้ ซึ่งทำให้เกิดการแตกพันธะอย่างควบคุมไม่ได้ (รัชนีย์, 2545ก)

## 2.3 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการแยกตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) โดยเกิดการสะสมที่ผิวของตัวดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับเป็นการแยกองค์ประกอบที่ต้องการออกจากสารละลายหรือก๊าซ โดยให้สารละลายหรือก๊าซสัมผัสกับตัวดูดซับ องค์ประกอบแต่ละชนิดของสารละลายจะมีความสามารถในการกระจายบนผิวสัมผัส (Interface) และเกิดแรงดึงดูดกับตัวดูดซับได้ต่างกัน ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างที่ซับซ้อนของตัวดูดซับ สมบัติทางเคมีของตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับ จำนวนชั้นของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับ และขนาดของรูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งแรงดึงดูดอาจเป็นแรงที่ไม่เจาะจง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ หรือแรงที่มีลักษณะเจาะจง ซึ่งเป็นแรงกระทำทางเคมี (ภาณุวัตร, 2543)

### 2.3.1 ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับโดยทั่วไป สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ (ภาณุวัตร, 2543)

#### 1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Van der Waal's adsorption)

การดูดซับทางกายภาพขึ้นกับปัจจัยสำคัญได้แก่ การจัดเรียงตัวของโมเลกุล (Orientation) การกระจายตัว (Dispersion) และเหนี่ยวนำ (Induction) สำหรับโมเลกุลที่มีขั้ว แรงดึงดูดจะเกิดจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลซึ่งเป็นแรงดึงดูดที่เกิดจากแรงไดโพล (dipole) ของโมเลกุลที่มีขั้วสองโมเลกุล คือขั้วลบของโมเลกุลหนึ่งจะดึงดูดกับขั้วบวกของอีกโมเลกุลหนึ่ง ส่วนการดูดซับระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วเกิดเนื่องจากผลของการกระจายตัวหรือการสั่นของไดโพล ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ในการกระจายอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เมื่อไดโพลที่เกิดการสั่นทั้งสองมาอยู่

ใกล้กัน พลังงานทั้งหมดจะลดลง และทำให้ระบบมีความเสถียรมากขึ้น ส่วนแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วและโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เกิดจากผลของการเหนี่ยวนำ โมเลกุลที่มีขั้วจะเหนี่ยวนำโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ทำให้เกิดมีขั้วขึ้นเมื่อมาอยู่ใกล้กัน แต่การเหนี่ยวนำจะมีผลน้อยกว่าผลของทิศทาง และการกระจายตัว

## 2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงกระทำทางเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และตัวดูดซับ (Adsorbent) ตัวถูกดูดซับจะถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวของตัวดูดซับโดยพันธะทางเคมี การดูดซับทั้งทางกายภาพและทางเคมีจะมีการคายความร้อนออกมา เนื่องจากระหว่างกระบวนการดูดซับ โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะถูกส่งผ่านจากบัลค์เฟส (bulk phase) ไปยังผิวของตัวดูดซับ การเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วของตัวถูกดูดซับจะทำให้โมเลกุลเสียพลังงานจนทำให้เกิดตัวถูกดูดซับ ในรูปของความร้อน ซึ่งการดูดซับทางเคมี ความร้อนจะเกิดจากปฏิกิริยาเคมี ส่วนความร้อนที่เกิดจากการดูดซับทางกายภาพจะมีค่าน้อยกว่าความร้อนของการกลั่นตัว (heat of condensation)

### ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ

1. การขจัด โมเลกุลที่ถูกดูดซับทางเคมีออกจากตัวดูดซับทำได้ยาก ในขณะที่โมเลกุลที่ถูกดูดซับทางกายภาพสามารถขจัดออกได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิหรือลดความดัน
2. การดูดซับทางเคมี โมเลกุลของตัวถูกดูดซับถูกจับด้วยพันธะทางเคมีที่ผิวของตัวดูดซับ ส่วนการดูดซับทางกายภาพเกิดจากผลของขั้วของโมเลกุล
3. การดูดซับทางเคมีโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ จะถูกยึดเกาะผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียว และการดูดซับทางเคมีจะหยุดลงเมื่อ reactive site ที่ผิวของตัวดูดซับหมดไป ส่วนการดูดซับทางกายภาพด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ตัวถูกดูดซับจะยึดเกาะบนผิวตัวดูดซับได้หลายชั้น (multilayer)
4. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ อัตราการดูดซับทางเคมีจะเพิ่มขึ้น แต่อัตราการดูดซับทางกายภาพจะลดลง

### 2.3.2 กลไกในการดูดซับ

โดยทั่วไปการดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (Mass transfer) จากก๊าซหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลว ซึ่งเกิดขึ้นผ่าน 3 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ (สันทัด, 2549)

1. Diffusion เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในน้ำเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวดูดซับ
2. Intraparticle diffusion (Migration into pore of adsorbent) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ฝังกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับ
3. Adsorption (Monolayer build up of adsorbate) เป็นระยะที่เกิดการดูดติดผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวดูดซับ การดูดติดผิวระยะนี้อาจจะดูดติดผิวด้วยแรงทางฟิสิกส์หรือทางเคมี หรือทั้งสองชนิดพร้อมกัน ในการกำจัดน้ำเสีย การดูดซับจะพิจารณาเฉพาะการเกาะติดด้วยแรงทางฟิสิกส์มากกว่าแรงทางเคมี

### 2.3.3 ตัวดูดซับ

ตัวดูดซับ (adsorbent) เป็นสารที่มีอำนาจดูดซับสารอื่นไว้บนพื้นผิวได้ ความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับขึ้นกับ ลักษณะและความมีขั้วของผิว สามารถแบ่งสารดูดซับเป็น 2 ชนิดตามลักษณะขั้วของผิว คือ ชนิดที่มีขั้ว ได้แก่ zeolites, porous alumina, silica gel เป็นต้น และชนิดไม่มีขั้ว ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ และ polymer adsorbent เป็นต้น (บุญชัย, 2544)

1. Zeolites เป็นสารประกอบของ aluminosilicate คือ ประกอบด้วย ซิลิกอน 1 อะตอม และ ออกซิเจน 4 อะตอม โดยทั่วไปมี 2 ชนิด คือ ชนิดที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ พบในประเทศญี่ปุ่นและประเทศไต้หวัน นิยมใช้ในการดูดซับความชื้น กลิ่น เพื่อทำให้น้ำบริสุทธิ์รวมทั้งแยกไอออนของ แอมโมเนียหรือธาตุของโลหะหนัก ออกจากน้ำและชนิดสังเคราะห์ มีความจำเพาะในการดูดซับสูงมาก สามารถดูดซับสารที่ขนาดเล็กกว่า 4 อังสตรอมได้

2. Alumina หรือ aluminum oxide สังเคราะห์ขึ้นโดยกำจัดน้ำออกจาก Alumina hydrates ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 150-500 ตารางเมตรต่อกรัม และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ประมาณ 15-60 อังสตรอม นิยมใช้เพื่อดูดซับความชื้นหรือแก๊สที่มีขั้วออกจากแก๊สไฮโดรคาร์บอน

3. Silica gel สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยากำจัดน้ำออกจาก silicic acid หรือปฏิกิริยาระหว่าง sodium silicate กับ sulfuric acid ในทางการค้ามี 2 แบบ คือ แบบ A มีพื้นที่ผิวทั้งหมดประมาณ 650 ตารางเมตรต่อกรัม และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 2-3 อังสตรอม และแบบ B มีพื้นที่ผิวทั้งหมด ประมาณ 450 ตารางเมตรต่อกรัม และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนประมาณ 7 อังสตรอม นิยมใช้เพื่อดูดความชื้นออกจากแก๊สต่างๆ

4. ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) สังเคราะห์ขึ้นจากวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ถ่าน ถ่านหิน และกะลาตาลโตนด เป็นต้น ในทางการค้ามี 4 แบบคือ แบบผง (powder) มีขนาดอนุภาคประมาณ 15-25 ไมครอน นิยมใช้กำจัดสีและสารปนเปื้อนออกจากผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น น้ำตาลทรายขาว และน้ำดื่ม เป็นต้น (Standeker *et al.*, 2007) แบบเม็ด (granular) มีขนาดอนุภาค 4-6 มิลลิเมตร นิยมใช้เพื่อดูดซับแก๊สหรือของเหลว เช่น ใช้ฟอกอากาศให้บริสุทธิ์ กำจัดซัลเฟอร์ออกจากแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินลิกไนต์ เป็นต้น แบบโมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) มีความจำเพาะในการดูดซับสูงมากเนื่องจากมีรูพรุนขนาดเล็กและสม่ำเสมอ ลักษณะทั่วไปอาจเป็นผงหรือเป็นเม็ดก็ได้มักใช้เพื่อดูดซับแก๊สไนโตรเจน หรือออกซิเจนออกจากอากาศ และแบบไฟเบอร์ (fiber) สังเคราะห์ขึ้นโดยเลือกสารตั้งต้นเป็น phenolic resin, polyacrylic resin, viscous rayon ลักษณะทั่วไปคล้ายตาข่ายที่มีช่องว่างกว้าง ประมาณ 7-15 ไมครอน นิยมใช้ผลิตหน้ากาก หรือในกระบวนการนำสารละลายที่ใช้แล้ว กลับมาใช้ใหม่ (บุญชัย, 2544) สำหรับข้อเสียของถ่านกัมมันต์ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2.3

### 2.3.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

ในระหว่างที่มีการดูดซับเกิดขึ้น โมเลกุลตัวถูกทำลายจะแยกออกจากน้ำและไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ (Adsorbent) โมเลกุลของตัวถูกดูดซับส่วนใหญ่จะยึดเกาะอยู่ในรูพรุนตัวดูดซับ

(Adsorbent) มีเพียงส่วนน้อยเกาะอยู่ที่ผิวภายนอกของตัวดูดซับ ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ (สันทัด, 2549)

1. ธรรมชาติของโมเลกุลที่เป็นตัวดูดซับ ธรรมชาติของตัวดูดซับนั้นเป็นปัจจัยหลักปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวดูดซับ สามารถแบ่งออกได้ดังนี้

#### 1.1 พื้นที่ผิวและโครงสร้างของรูพรุน

พื้นที่ผิวเป็นสมบัติอย่างหนึ่งที่มีผลต่อความสามารถดูดซับของโมเลกุลตัวดูดซับ นั่นคือความสามารถดูดซับจะเพิ่มขึ้น เมื่อพื้นที่ผิวของโมเลกุลตัวดูดซับมากขึ้น แต่พื้นที่ผิวของโมเลกุลตัวดูดซับไม่เพียงพอที่จะอธิบายความสามารถการดูดซับได้ โครงสร้างของรูพรุนก็มีส่วนช่วยให้พื้นที่ผิวมีความสามารถมากขึ้น ถ้าขนาดโมเลกุลของสารที่ดูดซับสามารถเข้าไปในรูพรุนของโมเลกุลของตัวดูดซับได้ การดูดซับก็จะเพิ่มขึ้น แต่ถ้าขนาดโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของโมเลกุลตัวดูดซับได้ ความสามารถดูดซับจะต่ำลง (สันทัด, 2549)

#### 1.2 ขนาดของวัตถุ

ในกรณีที่โมเลกุลตัวดูดซับไม่มีรูพรุน พื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดลดลง ซึ่งทำให้ความสามารถดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย แต่ถ้าโมเลกุลตัวดูดซับมีรูพรุนมากพื้นที่ผิวที่ใช้ดูดซับจะไม่ขึ้นกับขนาดของตัวดูดซับ

#### 1.3 พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ

หมู่ฟังก์ชันเฉพาะซึ่งอยู่บนพื้นผิวของโมเลกุลตัวดูดซับมีผลต่อกระบวนการดูดซับ เช่น ถ้าโมเลกุลตัวดูดซับเป็นพวกออกไซด์และมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรด ความสามารถในการดูดซับก็จะลดลงด้วย แต่ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่คาร์บอนิล ความสามารถดูดซับจะเพิ่มขึ้น

2. ธรรมชาติของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ ดังนี้

#### 2.1 ความสามารถในการละลาย

ความสามารถละลายที่สูงเป็นตัวบ่งชี้ถึงปฏิกิริยาของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ทำให้การแพร่ขยายการดูดซับลดลง เพราะก่อนที่จะเกิดกระบวนการดูดซับขึ้น จะต้องมีการทำลายพันธะของตัวถูกละลายและตัวทำละลายก่อน

#### 2.2 น้ำหนักโมเลกุลและขนาดของโมเลกุล

น้ำหนักโมเลกุลและขนาดของโมเลกุล มีผลต่อความสามารถดูดซับ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลและขนาดของโมเลกุลของตัวที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น ความสามารถดูดซับจะเพิ่มขึ้น เช่นถ้าโมเลกุลตัวถูกดูดซับเป็นสารอินทรีย์ ถ้าจำนวนคาร์บอนอะตอมมากขึ้น การดูดซับจะมากขึ้น เพราะการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจะเป็นผลทำให้ความสามารถในการละลายลดลง

#### 2.3 ความมีขั้ว (Polarity)

ความมีขั้วของโมเลกุล จะทำให้ความสามารถดูดซับลดลง เมื่อความมีขั้วมากขึ้น เพราะการเพิ่มความมีขั้วจะทำให้ความสามารถในการละลายเพิ่มขึ้น

#### 2.4 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจน ( $[H^+]$ ) หรือ pH

หาก  $[H^+]$  ลดลง อัตราการดูดซับจะเร็วและมาก เพราะเมื่อ  $[H^+]$  เพิ่มขึ้นและยังสามารถเกาะติดที่ผิวของคาร์บอนได้ดี ทำให้สภาพของคาร์บอนเป็นกลางเสมอ เนื่องจากคาร์บอนที่เป็นนอนโพลาร์ค่อนข้างจะมีประจุลบเล็กน้อย จึงทำให้โมเลกุลนอนโพลาร์ของสารมาเกาะที่ผิวของคาร์บอนได้ดี

## 2.5 ผลของอุณหภูมิ

ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราเร็วของการดูดซับจะเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการดูดซับที่พื้นผิวจะลดลง เนื่องจากการดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (สันทัด, 2549)

### 2.3.5 สมดุลและไอโซเทอร์มของการดูดซับ

กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นต่อไปเรื่อยๆ โดยสารที่ถูกดูดซับและมีการคายการดูดซับ (Desorption) ไปพร้อมๆ กัน ซึ่งสมดุลจะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการดูดซับและการคายการดูดซับเท่ากัน ที่จุดนี้ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในน้ำเท่ากับความเข้มข้นในสารดูดซับที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ โดยจะใช้ Adsorption isotherm เป็นตัวแทนในการอธิบายความสมดุลที่เกิดขึ้น (สันทัด, 2549)

Adsorption Isotherm คือ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับและความเข้มข้นของสารที่ยังเหลืออยู่ในน้ำที่อุณหภูมิกงที่นำไปพลอตกราฟลอการิทึม โดยให้ความเข้มข้นที่เหลืออยู่ในน้ำเป็นแกนนอนและปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักสารดูดซับเป็นแกนตั้ง เส้นโค้งที่เกิดจากการลากผ่านจุดที่ได้จากการทดลองเรียกว่า Adsorption Isotherm ซึ่งมีประโยชน์มากในการหาความสามารถดูดซับของสิ่งสกปรกในน้ำเพื่อเปรียบเทียบชนิดสารดูดซับที่ดีที่สุด Adsorption isotherm มีหลายชนิดเนื่องจากมีหลายทฤษฎีอธิบายเกี่ยวกับสมดุลของการดูดซับที่เกิดขึ้น แต่ทฤษฎีที่นิยมใช้มากที่สุดคือทฤษฎีของ Langmuir และ Freundlich (สันทัด, 2549) โดยสมมติฐานของทฤษฎีทั้ง 2 นี้เป็นแนวความคิดของแบบจำลองทั้งแบบ Monolayer และ Multilayer ดังนี้

#### *Langmuir Adsorption Isotherm*

สมการของ Langmuir ขึ้นกับความสมดุลระหว่างการกลั่นตัวและการระเหยของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ โดยมีสมมติฐานของทฤษฎีนี้เป็นแนวคิดของแบบจำลอง Monolayer คือ โมเลกุลจะถูกจับบนพื้นที่ที่จำกัดของผิวตัวดูดซับ แต่ละพื้นที่ของตัวดูดซับเหมาะกับโมเลกุลที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) พื้นที่ผิวของตัวดูดซับจะจำกัดปริมาณของโมเลกุลที่จะดูดซับ และพลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกพื้นที่ของตัวดูดซับ นอกจากนี้โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่สามารถจะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้ จากสมมติฐานข้างต้น สามารถเขียนเป็นสมการแลงก์เมียร์ (Langmuir) ได้ดังนี้ (สันทัด, 2549)

$$q_c = \frac{(q_m b C_c)}{(1 + b C_c)} \quad (2-1)$$

เมื่อ  $q_c$  คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (mg/g)

$q_m$  คือ ความสามารถดูดซับสูงสุด (mg/g)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สภาวะสมดุล (mg/L)

$b$  คือ ค่าคงที่ของแลงก์เมียร์ (L/mg)

สมการการดูดซับของแลงก์เมียร์นี้ ใช้กรณีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เมื่อตำแหน่งของพื้นที่เกิดการดูดซับทั้งหมดมีความสัมพันธ์กับอนุภาคที่ถูกดูดซับ โดยสมการนี้สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบของสมการเส้นตรง  $y = mx + c$  ได้ดังนี้ (สันทัด, 2549)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2-2)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\frac{C_e}{q_e}$  กับ  $C_e$  ได้กราฟเป็นเส้นตรงแสดงว่าการดูดซับเป็นไปตามทฤษฎี Langmuir isotherm ความชันของกราฟเท่ากับ  $\frac{1}{q_m}$  และจุดตัดแกนเท่ากับ  $\frac{1}{b \cdot q_m}$

#### *Freundlich Adsorption Isotherm*

สมการการดูดซับโดยทฤษฎีของ Freundlich มีความแตกต่างกับทฤษฎีของ Langmuir ที่ว่าการดูดซับบนพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบ Multilayer (สันทัด, 2549)

$$q_e = \frac{X}{M} = KC_e^{1/n} \quad (2-3)$$

เมื่อ  $q_e$  คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (mg/g)

$X$  คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (mg/g)

$M$  คือ ปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ (g)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สภาวะสมดุล (mg/L)

$K$  คือ ค่าคงที่ของฟรุนดิช

$n$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์จากการทดลอง

เขียนสมการในรูปความสัมพันธ์เชิงเส้น ได้เป็น

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2-4)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\ln q_e$  กับ  $\ln C_e$  หากได้กราฟเป็นเส้นตรงแสดงว่าการดูดซับเป็นไปตามทฤษฎี Freundlich isotherm ความชันของกราฟเท่ากับ  $\frac{1}{n}$  และจุดตัดแกนเท่ากับ  $\ln K$

## 2.4 การวิจัยที่เกี่ยวข้องและคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ทำ

มีรายงานการศึกษานำแร่ดินเหนียวชนิดต่าง ๆ มาใช้ประโยชน์ในการกำจัดโลหะหนัก ได้แก่ Subramanian and Gupta (2006) พบว่าการเติมมอนท์มอริลโลไนท์ 0.5 g ลงในมูลไก่ (poultry litter) 1 g ที่เป็นเปื้อนโลหะหนักบางชนิด (As, Cd, Cu, Pb, Zn) มีผลทำให้ปริมาณโลหะ Cd, Cu และ Zn ลดลง 29, 34 และ 22 % ตามลำดับ ส่วนโลหะชนิดอื่น ๆ มีการลดลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับโลหะโดยแร่ดินเหนียว ได้แก่ ค่า pH อุณหภูมิ ปริมาณของสารดูดซับที่ใช้และเวลาในการสัมผัส Inglezakis *et al.* (2007) ได้ศึกษาการกำจัดโลหะจากสารละลายโดยใช้แร่เบนทอไนท์ธรรมชาติเปรียบเทียบกับซีโอไลท์ธรรมชาติชนิด คลีนอพทิลโลไลท์ (Clinoptilolite) พบว่า ในสารละลายที่เป็นกรด เบนทอไนต์มีประสิทธิภาพในการกำจัดตะกั่วได้ถึง 100% ที่อุณหภูมิห้องและมีการเขย่าด้วยความเร็วรอบ 100 rpm ที่อุณหภูมิ 60°C สามารถกำจัดได้ 60% โดยไม่ต้องมีการเขย่า ในขณะที่คลีนอพทิลโลไลท์กำจัดตะกั่วได้เพียง 55% นอกจากนี้ เบนทอไนท์ธรรมชาติและซีโอไลท์ธรรมชาติคลีนอพทิลโลไลท์ยังสามารถดูดซับสังกะสี และเหล็กจากสารละลายได้เท่ากัน (2.9 mg/g) ในขณะที่ซีโอไลท์ชนิด Chabazite ดูดซับสังกะสีได้สูงกว่าเบนทอไนท์ (7.8 mg/g) (Sheta *et al.*, 2003) ส่วนดินเหนียวชนิดเคโอลินไนท์ (Kaolinite clay) พบว่าสามารถดูดซับตะกั่วจากสารละลายได้ต่ำกว่า (4.73 mg/g) (Jiang *et al.*, 2009)

กระบวนการดูดซับโลหะโดยแร่ดินเหนียวขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย การดูดซับโลหะตะกั่วและสังกะสีโดยเบนทอไนท์ธรรมชาติ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 4 (Kaya and Oren, 2005; Inglezakis *et al.*, 2007) โดยที่ค่า pH ต่ำ ๆ กลไกการดูดซับโลหะบนเบนทอไนท์คือ การละลายของโครงสร้างผลึก และการแข่งขันระหว่างไอออนของโลหะกับโปรตอนในการจับกับเบนทอไนท์ ซึ่งโปรตอนที่อยู่มากในสารละลายจะไปจับบนพื้นผิวของเบนทอไนท์ได้มากกว่า เมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น เป็น 4-7 กลไกพื้นฐานของการกำจัดโลหะโดยเบนทอไนท์ก็คือ การแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธที่จับอยู่บนเบนทอไนต์กับไอออนของโลหะ นอกจากนี้ พบว่ากระบวนการดูดซับเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และกลไกการดูดซับเป็นไปตามไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์และฟรุนดิช (Gupta and Bhattacharyya, 2006; Kaya and Oren, 2005; Sheta *et al.*, 2003; Tahir and Naseem, 2007; Yun *et al.*, 2006) ในขณะที่กรณีของแร่ดินเหนียว Kaolinite พบว่า มีกลไกการดูดซับเป็นไปตามไอโซเทอร์มของแลงก์เมียร์ และเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (exothermic process) (Jiang *et al.*, 2009)

เบนทอไนท์ธรรมชาติสามารถดัดแปรได้ง่าย โดยหมู่ IA และ IIA สร้างพันธะหลวม ๆ กับไอออนโลหะ ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Ba}^{2+}$ ) ที่อยู่ระหว่างชั้นอะลูมินาและชั้นซิลิกา ซึ่งสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้อย่างรวดเร็วกับ quaternary ammonium ions เช่น  $[\text{R}_4\text{N}]^+$  (Andini *et al.*, 2006) ซึ่งมีการนำ Na-bentonite มาใช้ในการดูดซับไอออนของโลหะหนัก ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) โดยเปรียบเทียบกับเบนทอไนท์ดัดแปร ซึ่งดัดแปรด้วย 4'-methylbenzo-15-crown-5 (MB15C5-bentonite) พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ด้วย MB15C5-bentonite สูงกว่า Na-bentonite (Yun *et al.*, 2006)

ในขณะที่ดินเบนทอไนท์ที่ดัดแปรด้วย hydroxyl-8 quinolinium ion (B-oxine) มีความสามารถดูดซับโลหะแควมเมียมจากสารละลายได้สูงถึง 61.35 mg/g ซึ่งมากกว่า Na-bentonite (29.41 mg/g) (Bentouami and Ouali, 2006) นอกจากนี้มีรายงานการดูดซับโลหะสังกะสีและทองแดงโดย SDS-montmorillonite ซึ่งเป็นมอนทอร์ลิลโลไนท์ที่ดัดแปรด้วยสารลดแรงตึงผิว Sodium dodecyl sulfate (SDS) พบว่า SDS-montmorillonite สามารถดูดซับสังกะสีและทองแดงจากสารละลายได้อย่างรวดเร็วเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ภายในเวลา 10 นาทีและเข้าสู่สมดุล (equilibrium) ในเวลา 30 นาที โดยการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นจาก 1.5 ถึง 3.5 กลไกการดูดซับเป็นไปตามไอโซเทอมของแลงก์เมียร์ (Lin and Juang, 2002) สำหรับดินเหนียวดัดแปร (Modified Kaolinite) ด้วย Aluminium sulfate พบว่าสามารถดูดซับตะกั่วจากสารละลายได้ถึง 32.2 mg/g ซึ่งมีค่าสูงกว่ากรณีดินเหนียวที่ไม่ได้ดัดแปร (Raw Kaolin,  $q_m = 4.73$  mg/g) ประมาณ 8 เท่า (Jiang *et al.*, 2009)

นอกจากการดูดซับโลหะหนักแล้ว แร่ดินเหนียวยังมีประสิทธิภาพในการดูดซับสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ดี อาทิเช่น เบนทอไนท์ขนาดอนุภาค  $<0.2 \mu\text{m}$  สามารถดูดซับสารกำจัดวัชพืชพวก phenoxy herbicides (2,4-D, 2,4,5-TA และ 2,4,5-TP) ได้ใกล้เคียงกับกรณีของแร่โอลิไนท์ จากการศึกษาโดยเทคนิค XRD พบว่า สารเหล่านี้ไม่ได้เข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นในโครงสร้างของแร่ดินเหนียว แต่ไปจับที่ขอบของอนุภาคดินที่มีประจุ (Cason and Reed, 1977) มีรายงานการศึกษาการดัดแปร โครงสร้างของแร่ดินเหนียวโดยการล้างด้วยกรดหรือการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารลดแรงตึงผิว (surfactants) ในการเปลี่ยนแปลงสมบัติพื้นผิวของการบวมและสมบัติอื่น ๆ ในโครงสร้างเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสาร (Zhu *et al.*, 1998; Lin and Juang, 2002; Öscan and Öscan, 2005; Shakir *et al.*, 2008) แร่ดินเหนียวดัดแปรด้วยหมู่อินทรีย์ที่มีประจุบวก (organic cations) พบว่าสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้ดีกว่าแร่ดินเหนียวธรรมชาติ เนื่องจากหมู่อินทรีย์ที่มีประจุบวกจะไปเปลี่ยนแปลงสภาพพื้นผิวของแร่ดินเหนียว จากสภาพที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ไปเป็นสภาพที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ทำให้แร่ดินเหนียวดัดแปรสามารถดูดซับสารอินทรีย์ที่มีการละลายน้ำน้อยได้ ตัวอย่างของสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกที่นิยมใช้ในการดัดแปร โครงสร้างของแร่ดินเหนียวเพื่อการดูดซับสารอินทรีย์หรือพวก metallic anions มักเป็นสาร Cationic surfactants ได้แก่ Benzyltrimethylammonium (BTMA) ion (Nir *et al.*, 2000), Dodecyl trimethylammonium (DTMA) bromide (Özcan *et al.*, 2004), Dodecylethyldimethylammonium (DEDMA) bromide (Öscan and Öscan, 2005) และ Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (Shakir *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 1998; Zohra *et al.*, 2008)

จากรายงานการศึกษาของ Nir *et al.* (2000) เกี่ยวกับกระบวนการดูดซับสารกำจัดวัชพืชที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic herbicides) พวก Alachlor, Metolachlor และ Norflurazon โดยแร่มอนทอร์ลิลโลไนท์ที่ดัดแปรด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุบวกหนึ่ง (monovalent organic cations) คือ Benzyltrimethylammonium (mont-BTMA) และ Benzyltriethylammonium (mont-BTEA) พบว่า ในปริมาณที่เท่ากัน mont-BTMA สามารถดูดซับสารกำจัดวัชพืช ได้สูงกว่ามอนทอร์ลิลโลไนท์ที่ไม่ได้ดัดแปร 4-6, 15 และ

20 เท่า สำหรับ Norflurazon, Metochlor และ Alachlor ตามลำดับ และ mont-BTMA มีประสิทธิภาพดูดซับสารเหล่านี้ได้ดีกว่า mont-BTEA 1-4 เท่า

ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถดูดซับสารอินทรีย์จากสารละลายโดยแร่ดินเหนียว พบว่าเหมือนกับกรณีการดูดซับโลหะ คือ ได้แก่ ค่า pH อุณหภูมิ ปริมาณของสารดูดซับที่ใช้ และเวลาในการสัมผัส จากรายงานของ Özcan *et al.* (2004) ในการศึกษาการดูดซับสีย้อมประเภทแอซิด (Acid dyes) คือ Acid Blue 193 (AB193) จากสารละลายโดยเบนทอนไนท์ดัดแปรด้วย Dodecyltrimethylammonium bromide (DTMA-bentonite) เปรียบเทียบกับเบนทอนไนท์ที่ไม่ได้ดัดแปร (N-bentonite) โดยศึกษาผลของ pH อุณหภูมิ และจลนศาสตร์การดูดซับ พบว่า การดูดซับเกิดได้ดีที่ pH เป็นกรด โดยที่ pH 1.5 เหมาะสมที่สุดสำหรับการดูดซับ ผลการศึกษาจลนศาสตร์พบว่า ข้อมูลไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับโมเดลของฟรุนดลิช ซึ่งเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับสอง และที่เวลามากกว่า 11 นาที อุณหภูมิ 20°C ความสามารถในการดูดซับของ DTMA-bentonite สูงถึง 740.5 mg/g ซึ่งมากกว่า N-bentonite (67.1 mg/g) ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่า DTMA-bentonite และ N-bentonite สามารถนำไปใช้แทนถ่านกัมมันต์ในการกำจัดสีย้อมซึ่งมาจากโรงงานฟอกย้อมสิ่งทอได้ เนื่องจากใช้ต้นทุนในการบำบัดค่อนข้างต่ำ ซึ่ง DTMA-bentonite มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่า นอกจากนี้ เบนทอนไนท์ดัดแปรด้วยหมู่ Benzyltrimethyl ammonium (BTMA-bentonite) ก็ให้ผลการดูดซับในทำนองเดียวกับ DTMA-bentonite (Özcan *et al.*, 2005) ส่วนเบนทอนไนท์ดัดแปร CTA-bentonite ซึ่งรายงานโดย Zohra *et al.* (2008) พบว่ามีกลไกการดูดซับสีย้อม Direct Red 2 (Benzopurpurin 4B) เป็นไปตามโมเดลของแลงก์เมียร์ กระบวนการดูดซับเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เกิดขึ้นภายในเวลา 40 นาที และขึ้นกับอุณหภูมิ โดยที่ความสามารถดูดซับจะเพิ่มขึ้นจาก 109.89 mg/g ที่ 2°C ไปเป็น 153.84 mg/g ที่ 60°C ในขณะที่ Özcan and Özcan (2005) รายงานการดัดแปรแร่ดินเหนียวชนิด Sepiolite (Magnesium hydrosilicate) ที่มีลักษณะผิวเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง ด้วย DEDMA เพื่อใช้ในการดูดซับสีย้อมแอซิด Acid Red 57 พบว่าการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีที่ pH 2.0 มีลักษณะเป็นแบบ Physical adsorption ซึ่งมีกลไกเป็นไปตาม โมเดลของฟรุนดลิช มากกว่าแบบแลงก์เมียร์ที่มีการดูดซับแบบ Chemical adsorption โดยที่กระบวนการจะเป็นการแพร่แบบ Intraparticle diffusion model ในช่วงระยะ 90 นาทีแรก

อย่างไรก็ตาม สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารอินทรีย์ประเภทฟีนอล เช่น Catechol จะต่างจากกรณีของสีย้อม จากการศึกษาของ Shakir *et al.* (2007) ในการดูดซับ Catechol จากสารละลายโดยใช้เบนทอนไนท์ที่ดัดแปรด้วย Cetyltrimethylammonium bromide รายงานประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัด Catechol ในสารละลายที่ pH มากกว่าหรือเท่ากับ 9.9 ระยะเวลาการดูดซับที่เหมาะสมในช่วง 2-3 ชั่วโมง อุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วง 30-40°C จลนศาสตร์การดูดซับสารในช่วงความเข้มข้น 1-10 mmol/L ที่ภาวะสมดุลพบว่าเป็นไปตามกลไกการดูดซับของแลงก์เมียร์และฟรุนดลิช และเป็นไปตามอัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง