



ประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ของแกลบข้าวและแกลบข้าวที่ถูกปรับปรุงด้วยกรด
Adsorption Efficiency of Cyanide by Rice Husk and Acid Modified Rice Husk

นภดล ศรีหิรัญ*

Noppadon Srihirun

คณิตา ตั้งคณานักษ์**

Kanita Tungkananruk

วัชรพงษ์ วาระรัมย์**

Watcharapong Wararam

Received : November 1, 2022

Revised : February 24, 2023

Accepted : March 25, 2023

บทคัดย่อ

จากการศึกษาประสิทธิภาพของแกลบข้าว และแกลบข้าวที่ถูกปรับปรุงเป็นวัสดุดูดซับในการกำจัดไซยาไนด์ในสารละลายสังเคราะห์ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ ได้แก่ ประเภทตัวดูดซับ ความเข้มข้นของสารละลายไซยาไนด์ ปริมาณตัวดูดซับ ค่า pH และระยะเวลาสัมผัส และนำไปศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ pH 5 และระยะเวลาสัมผัส 72 ชั่วโมง พบว่าแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มีประสิทธิภาพในการดูดซับไซยาไนด์เท่ากับ 42.01 และ 95.03 ความจุการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายไซยาไนด์ เท่ากับ 0.90 และ 1.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การศึกษาดูดซับไอโอดีน (ไอโอดีนนัมเบอร์) เท่ากับ 620 และ 840 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ การศึกษาจลนศาสตร์ของกลไกการดูดซับของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด สอดคล้องกับ Pseudo-second order model และไอโซเทอร์มการดูดซับสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ค่าร้อยละของการดูดซับไซยาไนด์เท่ากับ 40.90 และ 91.79 ตามลำดับ ผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มีคุณลักษณะที่ดีในการเป็นตัวดูดซับ และเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรอีกด้วย

คำสำคัญ : ไซยาไนด์/ แกลบข้าว/ การดูดซับ

*นักศึกษาลัทธิสุตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Students of Environmental Science Faculty of Environmental Kasetsart University

e-mail: nop.srihirun@gmail.com

**อาจารย์ประจำภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Lecturer in Environmental Science Faculty of Environmental Kasetsart University

ABSTRACT

The efficiency of rice husk and acid modified rice husk as sorbent for cyanide removal in solution was studied. The adsorption study was performed in aqueous solution. The factors of adsorption including activated rice husk by various acids concentration of CN^- solution, quantity of adsorbents, volume of adsorbents, pH and contact time and the application was the removal of cyanide in industrial wastewater, it was found the optimum condition of that adsorption of rice husk (RH) and modified rice husk by HCl (HCl-RH) was adsorbent dose of 0.1 g, initial cyanide concentration of 0.05 mg/L at pH 5 and contact time of 72 hour. The cyanide adsorption percentages were 42.01 and 95.03. The adsorption capacity of cyanide were 0.90 and 1.92 mg L^{-1} respectively. The adsorption capacity of iodine were 620 and 840 mg/g respectively. The kinetics modeling of adsorption of both adsorbents were corresponds to Pseudo-second order model and adsorption isotherm were consistent with the Langmuir isotherm. The cyanide removal percentages of RH and HCl-RH in the industrial wastewater were 40.90 and 91.79 respectively. The results demonstrated rice husks have a good characteristic as adsorbent and adding value to agricultural waste material.

Keywords : Cyanide / Rice Husk / Adsorption

บทนำ

ไซยาไนด์ (cyanide) เป็นชื่อเรียกกลุ่มสารประกอบที่ประกอบด้วยคาร์บอน (Carbon: C) 1 อะตอมและไนโตรเจน (Nitrogen: N) 1 อะตอม เป็นสารเคมีที่สามารถเกิดขึ้นเองจากการทำปฏิกิริยาของสารเคมีต่างๆ ในธรรมชาติหรือจากการขับถ่ายของเสียหรือจากการสลายตัวของสารประกอบบางชนิดในธรรมชาติโดยจุลินทรีย์พืช และสัตว์ (Newmon, 2012) แต่การปนเปื้อนไซยาไนด์ในสิ่งแวดล้อมส่วนมากมาจากการใช้สารประกอบไซยาไนด์ในโรงงานอุตสาหกรรม ได้แก่ โรงงานเคลือบสีโลหะด้วยไฟฟ้า (electroplating) โรงงานสกัดทองคำ โรงงานผลิตสารฆ่าแมลง โรงงานอุตสาหกรรมผลิตสี ฯลฯ (Rajesh, Abhinav & Chandrajit, 2009) โรงงานอุตสาหกรรมเหล่านี้จึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องมีการกำจัดไซยาไนด์ก่อนปล่อยน้ำทิ้งออกสู่สิ่งแวดล้อม (Cope, 2016) โดยมาตรฐานของประเทศไทยกำหนดปริมาณไซยาไนด์สำหรับสัตว์น้ำจัดไว้ไม่เกิน 5.2 ไมโครกรัมต่อลิตร และสำหรับสัตว์น้ำเค็มและสัตว์ป่าไม่เกิน 1.0 ไมโครกรัมต่อลิตร มาตรฐานของประเทศไทยกำหนดปริมาณไซยาไนด์ในแหล่งน้ำเสีย/น้ำใต้ดิน และแหล่งน้ำผิวดินไว้ไม่เกิน 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 0.005 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (Pollution Control Department, 2012) ทั้งนี้ ระบบบำบัดไซยาไนด์ในน้ำเสีย (Young & Jordan, 1995) ที่ยอมรับและใช้โดยทั่วไปเป็นการบำบัดไซยาไนด์ทางเคมี คือ การเติมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ เพื่อรับอิเล็กตรอนจากไซยาไนด์และได้ไซยาเนทซึ่งมีความเป็นพิษที่น้อยกว่าไซยาไนด์เป็นผลจากปฏิกิริยา ตัวอย่างสารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้ เช่น ออกซิเจน (O_2), โอโซน (O_3), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2), คลอรีน (Cl_2), ไฮโปคลอไรต์

(Hypochlorite: ClO^-) และ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulphurdioxide: SO_2) อย่างไรก็ตามการบำบัดไซยาไนด์ทางเคมีแม้ว่าจะเป็นวิธีการบำบัดที่ได้รับการยอมรับ แต่มีข้อเสียที่เด่นชัดคือ การใช้สารเคมีเป็นส่วนประกอบหลักในการบำบัดไซยาไนด์ในน้ำเสียส่งผลให้เกิดค่าใช้จ่ายจำนวนมากในการบำบัด ทั้งยังเกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาในน้ำเสียอีกด้วย จากผลกระทบที่รุนแรงของไซยาไนด์ในสิ่งแวดล้อมนำมาสู่การค้นคว้าวิจัยเพื่อหาแนวทางการบำบัดหลากหลายวิธี โดยการบำบัดที่นำเสนออีกทางเลือก คือ การดูดซับ มีศึกษาการดูดซับไซยาไนด์ด้วยวัสดุต่างๆ กัน เช่น ใช้วัสดุดูดซับเชิงพาณิชย์ (Paula, et al., 2020) ใช้วัสดุเหลือใช้ภายในครัวเรือน อาทิ เปลือกไข่ (Ghorban & Alireza, 2018) วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร อาทิ เปลือกถั่วพิสตาชิโอ (Gholamreza & Rasoul, 2020)

โดยวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่นำเสนออีกประเภท ได้แก่ แกลบข้าว (rice husk) แกลบข้าวเป็นเปลือกนอกของเมล็ดข้าวที่ได้จากการสีข้าว เป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่ได้รับการผลิตข้าวสาร ซึ่งในอดีตไม่มีการนำมาใช้ประโยชน์มากนัก ต่างจากปัจจุบันที่ได้นำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการให้ทำปุ๋ยพืช ใช้เป็นเชื้อเพลิงในครัวเรือนและใช้เป็นวัสดุในการผลิตสิ่งก่อสร้างในโรงงานอุตสาหกรรม และที่สำคัญแกลบประกอบด้วยสารอินทรีย์ (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเถ้า) และซิลิกาซึ่งจัดเป็นสารดูดซับ (Adsorbent) ที่ชนิดหนึ่ง โดยในองค์ประกอบของแกลบมีซิลิกาประมาณ 18.8-22.3 เปอร์เซ็นต์ (งามชื่น, 2546) ส่งผลให้แกลบมีความคงตัวทางเคมีทนทานต่อแรงกระทำและไม่ละลายน้ำถือเป็นคุณลักษณะที่ดีของตัวดูดซับ จึงนำไปศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารมลพิษทางน้ำ ซึ่งปัจจุบันได้มีการนำแกลบมาศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับในหลากหลายงานวิจัย อาทิ การดูดซับโครเมียม (VI) (Usman, et al., 2020) การดูดซับนิเกิล (Nitit, Panjai & Thayukorn, 2017) การดูดซับตะกั่ว (Pakkarada, 2019) และการดูดซับสี (Suchada, Hathairat & Prachart, 2017)

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าแกลบข้าวซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่มีคุณลักษณะที่ดีในการเป็นตัวดูดซับ ซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบจัดเป็นสารดูดซับ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของแกลบที่มีการปรับสภาพเป็นตัวดูดซับในสถานะต่างกันเพื่อการดูดซับไซยาไนด์ในน้ำเสียอุตสาหกรรม เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร และศึกษาปัจจัยที่เหมาะสม รวมถึงศึกษาประสิทธิภาพของแกลบที่มีการปรับสภาพเป็นตัวดูดซับเพื่อใช้ในการบำบัดไซยาไนด์ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมและเป็นการนำวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรกลับมาใช้ประโยชน์

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมตัวดูดซับจากแกลบข้าว

1.1 นำแกลบข้าว (Rice husk, RH) ล้างด้วยน้ำประปาแล้วทิ้งไว้ให้แห้ง นำ มาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และเก็บใส่ตู้ดูดความชื้น

1.2 นำแกลบข้าวที่เตรียมได้จากข้อ 1.1 มาต้ม (Pakkarada, 2019) ในสารละลายกรด 5 ชนิดได้แก่ ไฮโดรคลอริก (HCl), กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), กรดไนตริก (HNO_3), กรดแอซิติก (CH_3COOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความเข้มข้น 0.5% เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

(Nitit, Panjai & Thayukorn, 2017) ทั้งไว้ให้เย็น และนำมาอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยไฮโดรคลอริก (Hydrochloric-Rice husk, HCL-RH) แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรดซัลฟิวริก (Sulfuric-Rice husk, S-RH) แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรดไนตริก (Nitric-Rice husk, HNO₃-RH), แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรดแอซิติก (Acetic-Rice husk, A-RH), และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide Rice husk, H₂O₂-RH), ทั้งไว้ให้เย็น นำไปบดให้ละเอียดร่อนด้วยตะแกรงขนาด 120 mesh และเก็บใส่ตู้ดูดความชื้น

2. การศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับไซยาไนด์

นำตัวอย่างแกลบข้าวที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายด้วยการทดลองแบบแบทช์ (batch) โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ตัวดูดซับแกลบข้าวที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดชนิดต่างๆ ได้แก่ (HCL-RH, S-RH, HNO₃-RH, A-RH, H₂O₂-RH) ความเข้มข้นของสารละลาย ปริมาณตัวดูดซับ ค่า pH และระยะเวลาสัมผัส ดังนี้

2.1 ตัวดูดซับแกลบข้าวที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด

ทำการศึกษานิตของตัวดูดซับแกลบข้าวที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดที่เหมาะสมที่สุดในการดูดซับไซยาไนด์ซึ่งมีขั้นตอน ดังนี้

1) เตรียมสารละลายมาตรฐานไซยาไนด์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากโพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN) ความเข้มข้น 10 ppm สำหรับใช้ในการศึกษา

2) ใช้ตัวดูดซับแกลบข้าวผ่านการกระตุ้นด้วยกรดทั้ง 5 ชนิด ปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงในสารละลายข้อ 1) กวนด้วย Magnetic Bars ความเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 180 นาที กรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 ไมโครเมตร จากนั้นนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของไซยาไนด์ในสารละลายที่กรองได้ด้วยเครื่อง Segment Flow Automate Analyzer ยี่ห้อ SKALAR รุ่น SAN++ System ทำการทดลอง 3 ซ้ำ คำนวณค่าเฉลี่ย (mean) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) นำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณหาประสิทธิภาพของการดูดซับ (%) ดังสมการที่ (1) ทั้งนี้ จากการศึกษเบื้องต้นพบว่า แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCL (HCL-RH) เหมาะสมที่สุด จึงนำมาศึกษาในขั้นตอนถัดไป

$$\text{ประสิทธิภาพของการดูดซับ (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สภาวะสมดุลของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

2.2 ความเข้มข้นของสารละลาย

ทำการศึกษาค่าความเข้มข้นของสารละลายที่เหมาะสม โดยกำหนดความเข้มข้นของสารละลายไซยาไนด์ที่ทำการศึกษา คือ 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 และ 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ

2.1 โดยใช้ตัวดูดซับแกลบข้าวผ่านการกระตุ้นด้วยกรดที่มีประสิทธิภาพของการดูดซับที่ดีที่สุดในการข้อ 2.1

2.3 ปริมาณตัวดูดซับ

ทำการศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม โดยกำหนดปริมาณของตัวดูดซับที่ทำการศึกษา คือ 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 กรัม ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.2 โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายที่มีร้อยละของการดูดซับที่ดีที่สุดข้อ 2.2

2.4 ค่า pH

ทำการศึกษาค่า pH ที่เหมาะสมของตัวดูดซับ โดยช่วง pH ที่ศึกษา คือ 4-8 ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.3 โดยใช้ปริมาณตัวดูดซับกลับที่มีร้อยละของการดูดซับที่ดีที่สุดข้อ 2.3

2.5 ระยะเวลาการดูดซับ

ทำการศึกษาระยะเวลาการดูดซับ ได้แก่ 0.5, 1, 2, 3, 6, 9, 24, 72 และ 96 ชั่วโมง ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.4 โดยใช้ค่า pH ที่มีร้อยละของการดูดซับที่ดีที่สุดข้อ 2.4 และนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณค่าความจุของการดูดซับ ดังสมการที่ (2)

$$q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (2)$$

เมื่อ q หมายถึง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นของสารละลาย ณ สภาวะสมดุลของการดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

m หมายถึง ปริมาณตัวดูดซับ (กรัม)

v หมายถึง ปริมาณของสารละลาย (มิลลิตร)

3. การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับโดยใช้แบบจำลอง pseudo-first order และ pseudo-second order ดังสมการ (3) และ (4) (Nitit, Panjai & Thayukorn, 2018; Suchada, Hathairat & Prachart, 2017)

โดยสมการ pseudo-first order เป็นสมการที่อธิบายภายใต้สมมติฐานของการดูดซับที่เป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (Electrostatic interaction) ระหว่างผิวที่ดูดซับโมเลกุลกับตัวถูกดูดซับ แสดงดังสมการ

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

เมื่อ k_1 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (นาที่⁻¹)

q_t หมายถึง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ ณ เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

q_e หมายถึง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

t หมายถึง เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที่)

สมการ pseudo-second order เป็นสมการที่อธิบายภายใต้สมมติฐานการดูดซับของตัวดูดซับบนผิวตัวดูดซับที่เป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า และเป็นการดูดซับทางเคมีที่มีผลมาจากตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา (active site) จากปฏิกิริยาการดูดซับ แสดงดังสมการ

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_2 Q_0^2} \left(\frac{1}{Q_0} \right) + \frac{1}{Q_0} \quad (4)$$

เมื่อ k_2 หมายถึง ค่าคงตัวที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาทีก)

4. การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

นำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณตามแบบจำลองของ Langmuir และ Freundlich ดังสมการที่ (5) และ (6) (Nitit, Panjai & Thayukorn, 2018; Suchada, Hathairat & Prachart, 2017) ดังนี้

$$\frac{Q_0}{Q_0} = \frac{1}{Q_0 Q_0} + \frac{Q_0}{Q_0} \quad (5)$$

เมื่อ q_e หมายถึง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ ณ ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นหลังจากเข้าสู่ภาวะสมดุลของสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

K_L หมายถึง ค่าคงที่ Langmuir (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

q_m หมายถึง ความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่เกิดขึ้นแบบขั้นเดียว (มิลลิกรัมต่อลิตร)

$$\log Q_0 = \log Q_0 + \frac{1}{Q_0} \log Q_0 \quad (6)$$

เมื่อ q_e หมายถึง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณตัวดูดซับ ณ ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$\frac{1}{Q_0}$ หมายถึง ความเข้มข้นของการดูดซับ

K_f หมายถึง ค่าคงที่ Freundlich (มิลลิกรัมต่อกรัม)

C_e หมายถึง ความเข้มข้นหลังจากเข้าสู่ภาวะสมดุลของสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

5. ศึกษาการดูดซับไอโอดีน (ไอโอดีนนมเบอร์)

ศึกษาการดูดซับไอโอดีน (Katsiri, 2008) โดยชั่งตัวดูดซับแคลบขาว (RH) และแคลบขาวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) 1.0 กรัม เติมด้วยสารละลาย HCl เข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก 10 มิลลิลิตร แล้วต้มให้เดือด 30 วินาที และเติมสารละลายไอโอดีน 0.10 โมล 100 มิลลิลิตร นำเข้าเครื่องเขย่าด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ระยะเวลา 1 นาที นำไปกรอง เติมน้ำแบ่ง 2 มิลลิลิตร และไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟต 0.10 นอร์มอล จนสารละลายสีน้ำเงินกลายเป็นสีใสไม่มีสี

6. ศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ

การตรวจพื้นที่ผิวของตัวดูดซับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) ยี่ห้อ Philips: XL30 & EDAX รุ่น SU3500 ด้วยกำลังขยาย 5000 เท่า เพื่อศึกษาโครงสร้างพื้นที่ผิวของแคลบขาว (RH) และแคลบขาวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH)

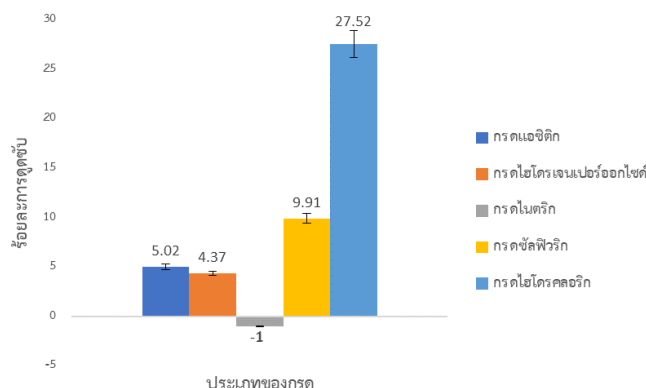
7. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ในน้ำเสียด้วยตัวดูดซับ

ทดลองโดยใช้น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ประเภทโรงงานเคลือบสีโลหะ โดยวิเคราะห์หาปริมาณไซยาไนด์ด้วยวิธีมาตรฐาน Standard Method for Examination of Water and Wastewater, AWWA, APHA, 23rd Ed, 2017. ปริมาณแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) ที่คำนวณได้จากการศึกษาข้อ 2.3 คือ 1.0 กรัม ต่อน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม 1 ลิตร วิเคราะห์หาปริมาณไซยาไนด์

ผลการวิจัย

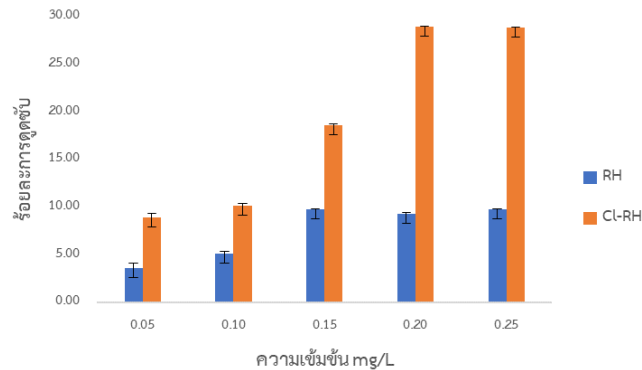
1. ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการดูดซับไซยาไนด์ของแกลบข้าวและแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรดชนิดต่างๆ

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ของแกลบที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดต่างชนิดกันที่ความเข้มข้น 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ระยะเวลาสัมผัส 180 นาที พบว่า แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl มีประสิทธิภาพในการดูดซับไซยาไนด์สูงสุด เท่ากับ 27.52 รองลงมา คือ แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรด H_2SO_4 , CH_3COOH และ H_2O_2 , เท่ากับ 9.91, 5.02 และ 4.37 ตามลำดับ และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรด HNO_3 -RH ไม่สามารถดูดซับ CN^- ได้ ดังภาพที่ 1 ทั้งนี้ จากการผลศึกษาข้างต้น จึงนำเฉพาะแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มาศึกษาในขั้นตอนถัดไป



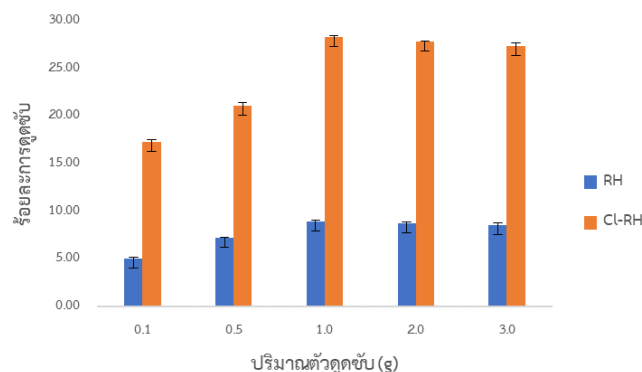
ภาพที่ 1 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของการดูดซับไซยาไนด์ (%) ด้วยแกลบที่กระตุ้นด้วยกรดชนิดต่างกันในสารละลายไซยาไนด์ที่มีความเข้มข้น 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ระยะเวลาสัมผัส 180 นาที

เมื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายเข้มข้น 0.05-0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ได้ดีที่สุดที่ 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งร้อยละการดูดซับไซยาไนด์ของแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) เท่ากับ 6.22 และ 12.59 ตามลำดับ ดังภาพที่ 2 นอกจากนี้พบว่า ร้อยละการดูดซับลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นขณะที่ตัวดูดซับเท่าเดิม เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีจำกัด จึงทำให้ร้อยละการดูดซับมีค่าลดลง



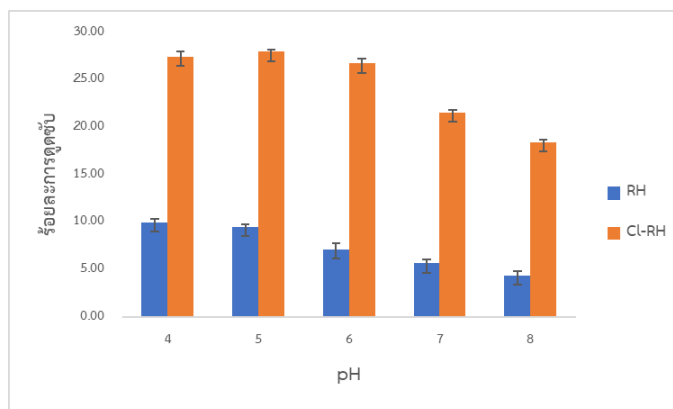
ภาพที่ 2 ร้อยละการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายไซยาไนด์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของ RH และ HCl-RH

เมื่อทำการศึกษาปริมาณของแคลบข้าว (RH) และแคลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) 0.1-3.0 กรัม ในสารละลายมาตรฐานไซยาไนด์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด ที่ปริมาณ 1.0 กรัม สามารถดูดซับไซยาไนด์ได้ดีที่สุดร้อยละการดูดซับไซยาไนด์เท่ากับ 8.95 และ 28.29 ตามลำดับ ดังภาพที่ 3 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวดูดซับเท่ากับการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวดูดซับกับสารละลาย จึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับของไซยาไนด์เพิ่มขึ้น แต่ขณะเดียวกันถ้าเพิ่มปริมาณตัวดูดซับมากกว่าที่สภาวะสมดุลส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (สี) ของสารละลาย



ภาพที่ 3 ร้อยละการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายไซยาไนด์ ของ RH และ HCl-RH ปริมาณ 0.1-3.0 กรัม

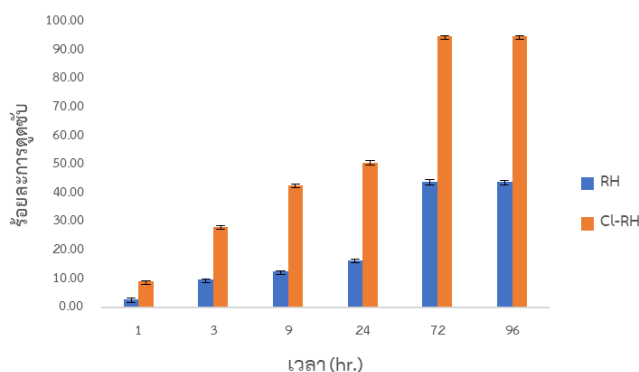
เมื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายที่มีค่า pH ในช่วง 4-8 พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ได้ดีที่สุดที่ pH 5 ซึ่งร้อยละการดูดซับไซยาไนด์ของแคลบข้าว (RH) และแคลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) เท่ากับ 27.96 และ 9.47 ตามลำดับ ดังภาพที่ 4 โดยเมื่อ pH สูง ประสิทธิภาพการดูดซับจะลดลงเนื่องจากมีไฮดรอกไซด์ไอออนเป็นจำนวนมากทำให้เกิดการแย่งจับกับตัวดูดซับ และเมื่อ pH ต่ำลงประสิทธิภาพการดูดซับก็จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดอิ่มตัว



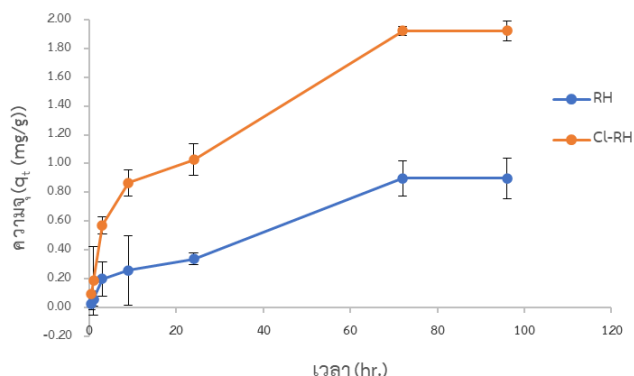
ภาพที่ 4 ร้อยละการดูดซับไยนาไคในสารละลายไยนาไค ของ RH และ HCl-RH

เมื่อทำการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับไยนาไค พบว่าที่ระยะเวลา 72 ชั่วโมง ประสิทธิภาพในการดูดซับไยนาไคของตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด สามารถดูดซับได้สูงที่สุด ร้อยละการดูดซับไยนาไคของแคลบข้าว (RH) และแคลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) เท่ากับ 42.01 และ 95.03 ตามลำดับ ดังภาพที่ 5 โดยช่วง 30 นาทีแรก ประสิทธิภาพการดูดซับเกิดขึ้นในอัตราที่สูงและมีแนวโน้มลดลงเริ่มคงที่โดยคงที่เมื่อระยะเวลา 72 ชั่วโมง เนื่องจากตอนเริ่มต้นพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมีมากส่งผลให้ร้อยละการดูดซับไยนาไคสูง และการดูดซับจะลดลงเมื่อระยะเวลาสัมผัสเพิ่มขึ้น จนถึงจุดอิ่มตัวเมื่อพื้นที่ผิวลดลง

ทั้งนี้ สภาวะที่ดีที่สุดของค่าความจุของการดูดซับของ RH และ HCl-RH ที่สภาวะสมดุลของการดูดซับไยนาไค 72 ชั่วโมง เท่ากับ 0.90 และ 1.92 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ดังภาพที่ 6



ภาพที่ 5 ร้อยละการดูดซับไยนาไคในสารละลายไยนาไค ของ RH และ HCl-RH ที่ระยะเวลาสัมผัสต่างกัน



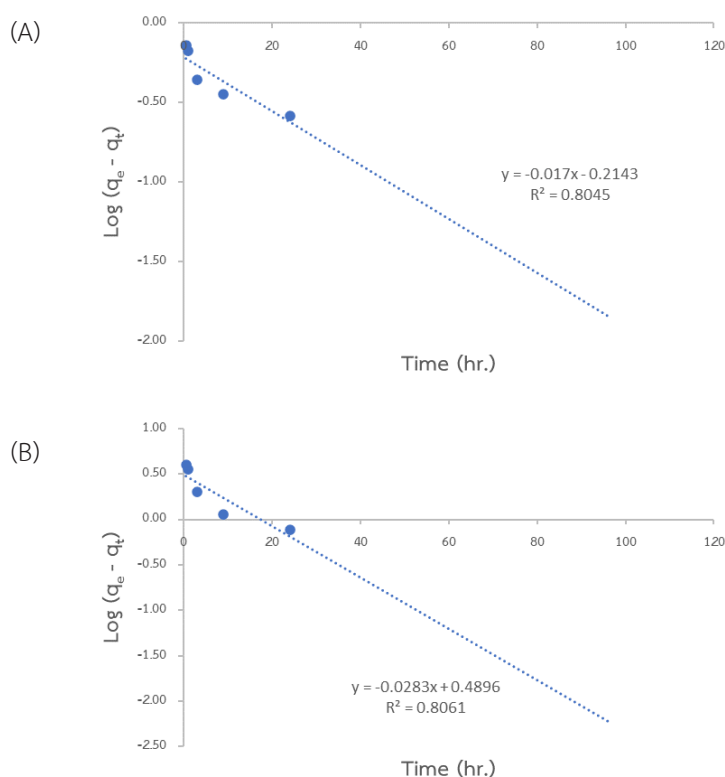
ภาพที่ 6 ความจุการดูดซับไซยาไนด์ในสารละลายไซยาไนด์ ที่ระยะเวลาสัมผัสต่างกัน
ของ RH และ HCL-RH

2. ผลการศึกษากินพลศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษากินพลศาสตร์การดูดซับ พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) กลไกการดูดซับสอดคล้องกับสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (Pseudo-second order) มากกว่าสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (Pseudo-first order) ดังตารางที่ 1 แสดงว่า กลไกการดูดซับไซยาไนด์ของวัสดุทั้ง 2 ชนิด เกิดแรงดูดซับทางเคมีที่มีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน โดยมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสองของเกลบข้าว (RH) และเกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCL (HCL-RH) พิจารณาจากค่า k_2 เท่ากับ 0.04 และ 0.03 กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที่ตามลำดับ และสามารถอธิบายกลไกการดูดซับโดยใช้แบบจำลองกินพลศาสตร์การดูดซับ 2 แบบ คือ สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (Pseudo-first order) และสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่สอง (Pseudo-second order) เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (q_e - q_t)$ กับ t และ t/q_t กับ t ตามลำดับ ดังภาพที่ 7

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์กินพลศาสตร์การดูดซับไซยาไนด์ของ RH และ HCL-RH

ตัวดูดซับ	Cyanide			
	q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	K_2 (mg/g ^{*min} -1)	R^2
Pseudo-first order				
RH	0.81	0.02	-	0.80
CL-RH	1.63	0.03	-	0.81
Pseudo-second order				
RH	1.12	-	0.04	0.88
CL-RH	2.17	-	0.03	0.97



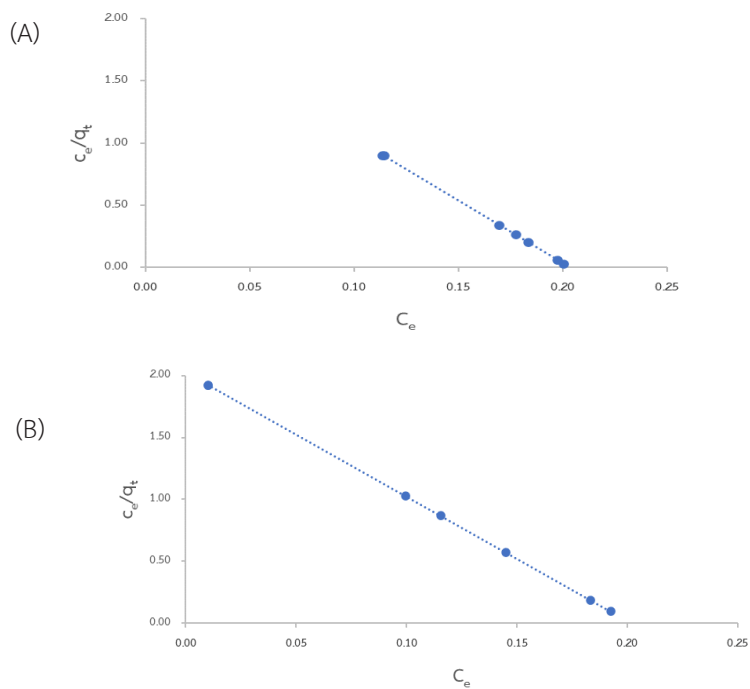
ภาพที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์การดูดซับไซยาไนด์ ของ RH (A) และ HCl-RH (B) ตามสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยอันดับหนึ่ง

3. ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

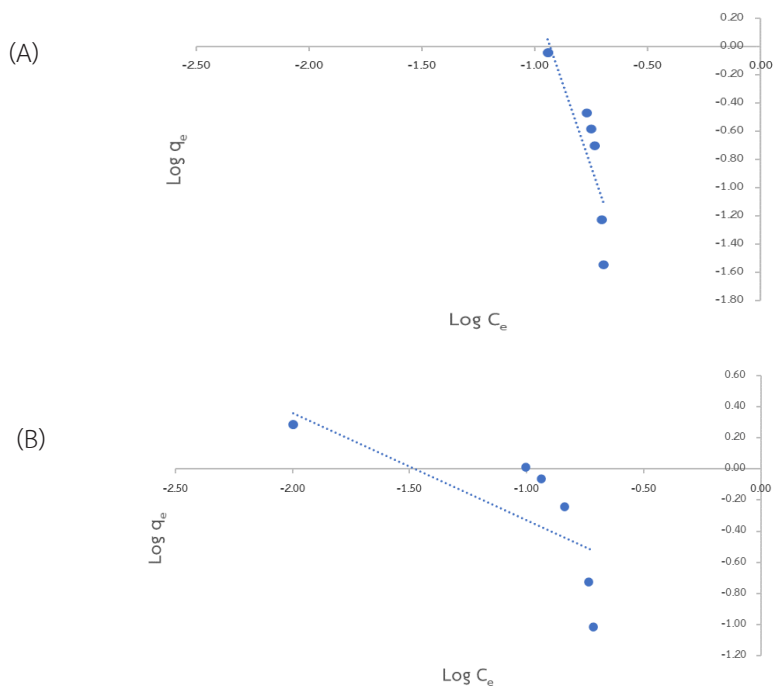
จากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับไซยาไนด์ เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) พบว่า การดูดซับไซยาไนด์ของแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มีค่า R^2 เข้าใกล้ 1 ดังตารางที่ 2 โดยสอดคล้องกับสมการ Langmuir ดังภาพที่ 8 มากกว่าสมการ Freundlich ดังภาพที่ 9 ซึ่งพิจารณาได้ว่าพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเป็นแบบเดียวกันหมด (Homogeneous adsorption surface) มีกลไกการดูดซับแบบชั้นเดียว พื้นที่ผิวมีจำกัด โดยโมเลกุลของตัวถูกดูดซับไม่เกิดการซ้อนทับกัน

ตารางที่ 2 พารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มการดูดซับไซยาไนด์ของ RH และ HCl-RH

ตัวดูดซับ	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2
RH	0.09	2.05	0.99	-	4.36	0.77
Cl-RH	0.10	820.78	1.00	-	1.02	0.63



ภาพที่ 8 กราฟสมการการดูดซับของ Langmuir ในการดูดซับไซยาไนด์ของ RH (A) และ HCl-RH (B)



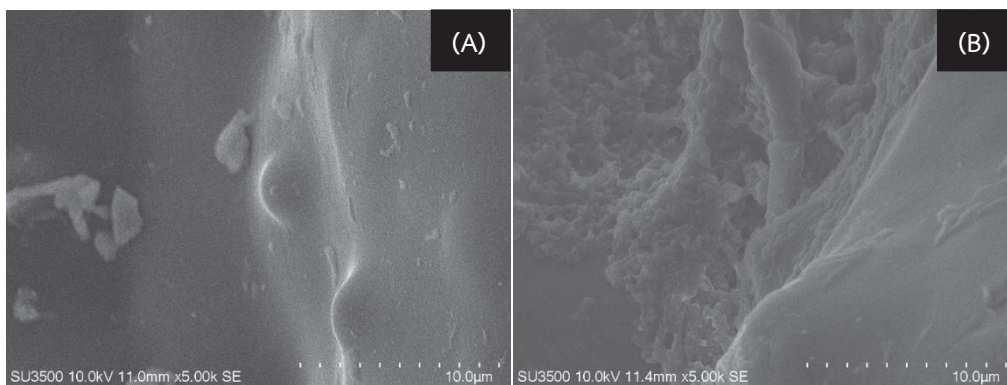
ภาพที่ 9 กราฟสมการการดูดซับของ Freundlich ในการดูดซับไซยาไนด์ของ RH (A) และ HCl-RH (B)

4. ผลการศึกษาการดูดซับไอโอดีน (ไอโอดีนนมเบอร์)

ผลการวิเคราะห์ค่าไอโอดีนนมเบอร์ ตามมาตรฐาน ASTM D4607-94 ของแกลบข้าว (RH) ได้เท่ากับ 620 มิลลิกรัมของไอโอดีนต่อกรัมของแกลบข้าว และค่าไอโอดีนนมเบอร์ของแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) ได้เท่ากับ 840 มิลลิกรัมของไอโอดีนต่อกรัมของแกลบข้าวที่ถูกกระตุ้นด้วย HCl ซึ่งแสดงให้เห็นว่า แกลบข้าว และแกลบข้าวที่ถูกกระตุ้นด้วย HCl มีปริมาณรูพรุนขนาดเล็ก (micropores 0.4-1.0 นาโนเมตร) จำนวนมาก จึงสามารถดูดซับโมเลกุลไอโอดีนซึ่งมีขนาดเล็กได้ดี ทั้งนี้ เมื่อพิจารณาถึงมาตรฐานของ American Water Works Association (APHA , 2017) ที่กำหนดไอโอดีนนมเบอร์ต้องไม่น้อยกว่า 600 มิลลิกรัมต่อกรัม พบว่าของแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มีค่าเกินมาตรฐานของ AWWA

5. ผลการศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ

ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างของแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า แกลบข้าว (RH) มีลักษณะพื้นผิวที่หยาบและมีรูพรุนน้อย จึงส่งผลให้มีการดูดซับไซยาไนด์ที่น้อยด้วย แต่แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มีลักษณะพื้นผิวแบบขรุขระ และมีรูพรุนกระจายทั่วพื้นผิวซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับไซยาไนด์ จึงส่งผลให้มีการดูดซับไซยาไนด์ที่มากขึ้น ดังภาพที่ 10



ภาพที่ 10 ภาพถ่ายลักษณะพื้นที่ผิวของตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) (A) แกลบข้าว (RH) และ (B) แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

6. ผลการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ด้วยตัวดูดซับในน้ำเสีย

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ของวัสดุดูดซับทั้ง 2 ชนิด ทดลองกับน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ประเภทโรงงานเคลือบสีโลหะ ที่มีปริมาณความเข้มข้นของไซยาไนด์ 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเกินมาตรฐานที่กำหนดในแหล่งน้ำเสียของประเทศไทย พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ของแกลบข้าว (RH) และแกลบข้าวที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) เท่ากับ ร้อยละ 40.90 และ 91.79 แสดงให้เห็นว่า แกลบข้าว ที่กระตุ้นด้วย HCl (HCl-RH) มีความสามารถในการดูดซับไซยาไนด์ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีปริมาณความเข้มข้นของไซยาไนด์เกินค่ามาตรฐานที่กำหนด

อภิปรายผลการศึกษา

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมด้วยแกลบข้าว ซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบถือเป็นคุณลักษณะที่ดีในการเป็นตัวดูดซับ และจากการทบทวนวิจัย (สุปรียา, 2543; Nitit, Panjai & Thayukorn, 2018; Pakkarada, 2019) พบว่า ขั้นตอนการเตรียมแกลบข้าวหากเพิ่มอุณหภูมิระหว่างการต้ม อบ หรือเผา จะส่งผลให้แกลบข้าวมีลักษณะพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนที่ค่อนข้างกว้าง ทั้งยังเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของซิลิกาที่เป็นองค์ประกอบของแกลบ จึงมีแนวโน้มสูงที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ รวมถึงยังไม่พบงานวิจัยที่ศึกษาการดูดซับไซยาไนด์ด้วยแกลบข้าว จึงทำการศึกษหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับไซยาไนด์ที่ปริมาณตัวดูดซับ 0.1 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของไซยาไนด์ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ pH 5 และระยะเวลาสัมผัส 72 ชั่วโมง พบว่า แกลบข้าวที่กระตุ้นด้วยกรด HCl (HCl-RH) มีประสิทธิภาพการดูดซับไซยาไนด์สูงถึงร้อยละ 91.79 แสดงให้เห็นว่า HCl-RH มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นตัวดูดซับไซยาไนด์ อีกทั้งยังเป็นการนำวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรกลับมาใช้ประโยชน์ ซึ่งสอดคล้องกับนโยบายของรัฐบาลที่ส่งเสริมโมเดลทางเศรษฐกิจใหม่ด้วยการนำเอาเทคโนโลยี นวัตกรรม และวิทยาศาสตร์เข้ามาช่วยในการขับเคลื่อนประเทศ (BCG model) ทั้งนี้ แกลบข้าวและแกลบข้าวที่ถูกปรับปรุงซึ่งเป็นวัสดุหลังการดูดซับ ควรนำไปฝังกลบอย่างถูกหลักและปลอดภัย เพราะเป็นแนวทางที่จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด รวมถึงศึกษาเพิ่มเติมในประเด็นประสิทธิภาพของแกลบที่มีการปรับสภาพเป็นตัวดูดซับเปรียบเทียบกับตัวดูดซับในท้องตลาด

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ร.ศ. คณิดา ดังคนานุรักษ์ และผศ.ดร. วัชรพงษ์ วาระรัมย์ ที่กรุณาให้คำแนะนำปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ จนกระทั่งการวิจัยครั้งนี้สำเร็จเรียบร้อยด้วยดี

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

- งามชื่น คงเสรี. (2546). **ข้าวและผลิตภัณฑ์ข้าว**. กรุงเทพฯ : กรมวิชาการเกษตร.
- สุปรียา สุขเกษม. (2543). การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ทอดแล้วด้วยเถ้าแกลบ. กรุงเทพฯ : กลุ่มงานวิจัยน้ำมันพืชและสารธรรมชาติที่เกิดจากพืช กองเกษตรเคมี.
- Cope, R.B. (2016). **Overview of cyanide poisoning-toxicology veterinary manual**. [Online]. Available : <https://www.msdsvetmanual.com/toxicology/cyanide-poisoning/cyanide-poisoning-in-animals> [2020, December 20].
- Gholamreza, M. & Rasoul, K. (2010) Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. **J Hazard Mater**, **183**(1-3), 724-730.
- Ghorban, A. & Alireza, D. (2018) Experimental dataset on acid treated eggshell for removing cyanide ions from synthetic and industrial wastewaters. **Data Brief**, **16**, 442-452.
- Katsiri, L. (2008, October-December). A Comparative Study of Adsorption Capacity of Activated Carbons Prepared from Rice Straw, Rice Husk Shell and Sugarcane Bagasse by a Chemical Activation Method with H_3PO_4 . **University of the Thai Chamber of Commerce Journal Science and Technology**, **4**, 84-98.
- Newmont. (2012) **Cyanide**. [Online]. Available : <https://cyanidecode.org/> [2020, December 14].
- Nitit, N., Panjai, S. & Thayukorn, P. (2018, May-June). Adsorption of Nickel (Ni^{2+}) by rice husk and modified rice husk. **J Sci Technol MSU**, **37**(3), 363-371.
- Pakkarada, S. (2018, August). Lead removal onto adsorbent from black rice husk and white rice husk ash. **KUSRC Annual Conference 2018**, 193-198.
- Paula, A., Marcello. M.V., Bruce, G.M., Tatiana, S. & Denise, C.R.E. (2020). Investigation of mercury cyanide adsorption from synthetic wastewater aqueous solution on granular activated carbon. **Journal of Water Process Engineering**, **34**.
- Ministry of Pollution Control Department. (2012). **Water quality standards. pollution control Department**. (4 th ed.). Bangkok : Ministry of Natural Resources and Environment. [In Thai]
- Rajesh, R.D., Abhinav, G. & Chandrajit, B. (2009). Cyanide in industrial wastewaters and its Removal : a review on biotreatment. **J Hazard Mater**, **163**(1), 1-11.
- Suchada, S., Hathairat, J. & Prachart, W. (2017). Adsorption of dyestuff in household-scale dyeing onto rice husk. **Energy Procedia**, **138**, 1159-1164.
- Usman, K., Muhammad, B.S., Shafaqat, A., Muhammad, R., Muhammad, N.A. & Leonard W. (2020). Adsorption-reduction performance of tea waste and rice husk biochars for Cr (VI) elimination from wastewater. **Journal of Saudi Chemical Society**, **24**(11), 799-810.

Young, C.A. & Jordan, T.S. (1995). Cyanide remediation: current and past technologies.
Proceeding of the 10th Annual Conference on Hazadous Waste Research.
May 23-24 1995(pp.104-129). United States of America : Kansas State University.