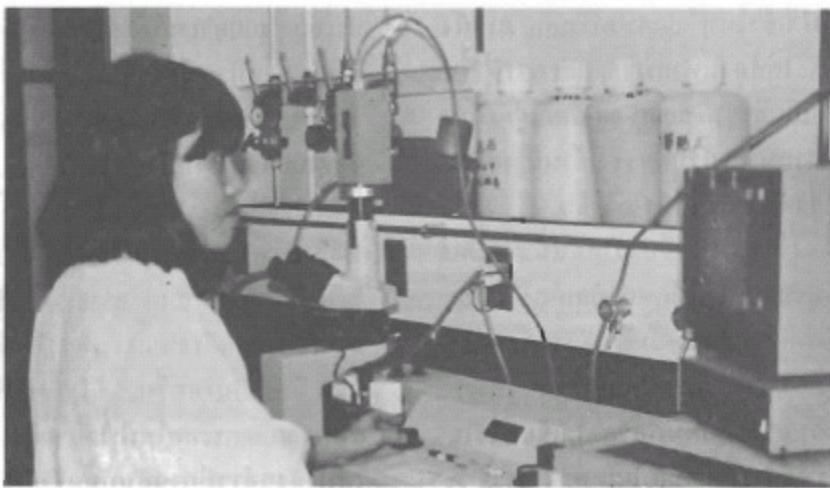


การกำจัด ไนโตรฟลูออิร์ด โดยใช้ออกไซด์ของโลหะ

กิตติพงษ์ เหล่าแสงธรรม



สารประกอบฟลูออิร์ดซัคเป็นสารพิษชนิดหนึ่งที่ปะปนมากับน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะโรงงานที่ผลิตชิ้นส่วนอุปกรณ์และวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เช่น วงจรร่วม (integrated circuit) สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เป็นต้น การที่น้ำเสียมีสารประกอบฟลูออิร์ดปะปนอยู่ในน้ำ จากการนำสารประกอบของฟลูออิร์ดได้แก่ กรดไฮโดรฟลูออิริก (H₂F) และแอมโมนิเมียมฟลูออิร์ด (NH₄F) มาใช้ในกระบวนการทำความสะอาด ชิ้นส่วน และอุปกรณ์ตั้งแต่ตัว ปั๊มน้ำทึบ น้ำเสียที่มีสารประกอบฟลูออิร์ดปะปนอยู่เป็นสิ่งที่ก่อให้เกิดผลกระทบและมีอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต บางประเทศเริ่มมีการกำหนดมาตรฐานปริมาณฟลูออิร์ดที่ออกมากับน้ำทึบ เช่น ประเทศญี่ปุ่นกำหนดมาตรฐานของปริมาณฟลูออิร์ดที่ออกมากับน้ำทึบให้ไม่เกิน 16 ppm. และมีแนวโน้มว่าจะกำหนดมาตรฐานให้ต่ำลงถึง 8 ppm. วิธีการแก้ปัญหาสามารถกระทำได้โดย พยายามลดปริมาณการใช้

สารนี้ให้น้อยลง และกำจัดสารประกอบที่เป็นพิษของฟลูออิร์ด จากน้ำทึบ ก่อนจะนำส่งที่แหล่งระบายน้ำต่างๆ เทคนิคกระบวนการกรดซับ (adsorption process) ที่จะเป็นวิธีกำจัดวิธีหนึ่งที่จะกล่าวถึงวิธีการต่อไป

ข้อควรรู้เกี่ยวกับสารประกอบฟลูออิร์ด

สารประกอบฟลูออิร์ดโดยเจ้าตัว กรดไฮโดรฟลูออิริก และแอมโมนิเมียมฟลูออิร์ด มีฤทธิ์กัดกร่อนผิวน้ำแข็งเนื่องจากตัวเอง ของร่องรอยอย่างรุนแรง แม้จะมีการดันหน่วงว่า การดันน้ำที่มีปริมาณฟลูออิร์ด 1 ppm. จะสามารถช่วยเสริมสร้างความเข้มแข็งของฟัน โดยการเปลี่ยนผ่านฟลูออิร์ด-ประกอบหลักของเกลือฟัน hydroxyapatite $\left[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\right]$ ไปเป็น fluorapatite $\left[Ca_{10}(PO_4)_6F_2\right]$ ซึ่งเสถียรต่อการกัดกร่อนของกรดแล็กติก ทำให้ฟันมุยกันขึ้นก็ตาม แต่การดันน้ำที่มีปริมาณฟลูออิร์ด 2-4 ppm. เป็นเวลานานๆ จะทำให้เกิดโรคฟันหลุดกราในเด็กได้ และถ้าบริโภคในปริมาณมากอาจทำให้เสียชีวิตได้ จากเหตุการณ์

ในประเทศไทยมีการ เมื่อเดือนตุลาคม 3 ขวนกันน้ำยาสเปนนัฟลูออิร์ด (stannous fluoride) เช่นชัน 4% ที่หันด้วยให้ใช้บนบ้านปาก และเด็กเสียชีวิตภายในเวลา 3 ชั่วโมง

วิธีการกำจัดสารประกอบฟลูออิร์ดโดยทั่วไป

สารประกอบฟลูออิร์ด ที่ปะปนมาด้วยน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสามารถกำจัดได้โดยวิธีการดักด้วยกันและเชื่อมกัน (CaCl₂) หรือปูน (lime) ในทางปฏิบัติเป็นการยากที่จะลดปริมาณฟลูออิร์ดให้ต่ำลงถึง 8 ppm. เนื่องจากการดีบุนและเชื่อมกันฟลูออิร์ด หรือปูนในปริมาณมากๆ จะไปเพิ่มความแรงของไอออน (ionic strength) ของสารละลายทำให้เกิดเชื่อมฟลูออิร์ด (CaF₂) มีการละลายเพิ่มขึ้น แม้ว่าวิธีนี้จะสะดวกและประหยัดแต่ยังไม่มีประสิทธิภาพในการกำจัดฟลูออิร์ดจนถึงความเข้มข้นต่ำๆ ได้

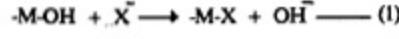
วิธีการกำจัดสารประกอบฟลูออิร์ดโดยเทคนิคกระบวนการกรดซับ

มีการทำวิจัยเพื่อพัฒนาวิธีการใหม่ ที่สามารถลดปริมาณฟลูออิร์ดในน้ำเสียให้ต่ำกว่านี้ เพื่อนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม วิธีนี้ก็คือการที่จะกระบวนการกรดซับ

เทคนิคกระบวนการกรดซับใช้สารสังเคราะห์จำพวก hydrous metal oxide หรือ basic metal carbonate ของโลหะที่มีมวลถึง 3 และ 4 เช่น เสนกานัม (La) ชาแมร์เรียน (Sm) ซีเรียม (Ce) เป็นต้น เป็นตัวกรุดซื้น (adsorbent)

นำมูกุซันไฮดอนฟลูออไรด์ เนื่องจากไฮดอนฟลูออไรด์สามารถเกิดปฏิกิริยา กับ โลหะที่มีเวลน์ชูง ฯ ได้ดี จึงอาจศึกษาการนี้พัฒนาเทคโนโลยีกระบวนการคุณภาพ

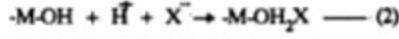
ปฏิกิริยาการกำจัดไฮดอนฟลูออไรด์



$-M-OH$ คือตัวคุณภาพชนิด hydrous metal oxide หรือ basic metal carbonate

X^- คือ ไฮดอนฟลูออไรด์

ในสภาพที่เป็นกลางหรือเป็นด่างเล็กน้อย ไฮดอนฟลูออไรด์สามารถเกิดการแตกเปลี่ยนประจุกับหมู่ไฮดรอกไซด์ (hydroxide group) ของสารประกอบโลหะ โดยที่ไฮดอนฟลูออไรด์จะถูกคุณภาพนิวเคลียสของโลหะแทนที่ ไฮดอนไฮดรอกไซด์ที่ถูกปลดออกจากน้ำ



สมการที่ (2) แสดงการคุณภาพ ไฮดอนฟลูออไรด์ในสภาพที่เป็นกรด

ประสีกิริยาพากการกำจัดไฮดอนฟลูออไรด์เพิ่มมากขึ้น ไฮดอนฟลูออไรด์จะถูกคุณภาพรวมกับไฮดอนไฮดรอกไซด์เป็นสารประกอบเชิงชั้นของฟลูออไรด์ของโลหะ (metal fluoride complex) ขึ้นที่ผิวน้ำของโลหะที่ใช้เป็นตัวคุณภาพ

ตัวคุณภาพที่ใช้คุณภาพ ไฮดอนฟลูออไรด์แล้วสามารถนำมายังสภาพเดิม (regenerate) ด้วยไฮเดรนไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) และนำกลับมาใช้ใหม่ได้

สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ

สารเคมี – ใช้ชนิด AR grade

– น้ำที่ใช้ในการทดลอง ใช้น้ำก้นผ่านตัวยึดเชิงชั้นของไฮดอน (deionizer) และผ่านการกรองด้วยเครื่องกรอง (filter) ขนาด 0.2 μm

– ตัวคุณภาพดังแสดงในตารางที่ 1 เครื่องมือการ hydrolyse เกลือกกลองไวน์ หรือเกลือในเครื่องของโลหะชีเรียน (III) ชีเรียน (IV) แลนกานัม (III) อิตาเรียน (III) แก็โอดิเนียม (III) ชาแมเรียน (III) และนีโอดิเมียม (III) ด้วยสารละลายแอนามีน หรือ

ไฮเดรนไฮดรอกไซด์ หรือไฮดรอกไซด์ homogeneous precipitation เกลือกกลองไวน์ ของโลหะเหล่านี้ด้วยบุรี จากการศึกษาโครงสร้างของตัวคุณภาพที่เครื่อง XRD ให้ใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟฟรัคโตเมเตอร์ (X-Ray diffractometer, XRD) พบว่า hydrous metal oxide เกิดจาก การ hydrolyse เกลือของโลหะด้วยสารละลายแอนามีนหรือไฮเดรนไฮดรอกไซด์ ส่วน basic metal carbonate เกิดจาก homogeneous precipitation เกลือของโลหะด้วยบุรี ยกเว้น hydrous cerium (IV) oxide เกิดจาก homogeneous precipitation เกลือของโลหะชีเรียน (IV) ด้วยบุรี สารจากธรรมชาติ ได้แก่ กระดูกหมู เมล็ดอกหอยกาน (clamshell) และเปลือกปู (crab shell) สำหรับไข่น้ำ ออกและนำไปอบที่อุณหภูมิ 80° C. บดเป็นผงแล้วร่อนผ่านตะกรงขนาด 200 μm

ตารางที่ 1 ชนิดของตัวคุณภาพที่ใช้ในการทดลอง

Adsorbent	Surface area m^2/g	Mean particle size μm
1. Hydrous aluminum (III) oxide	270.0	-
2. Hydrous cerium (IV) oxide	35.0	-
3. Hydrous lanthanum (III) oxide	38.6	13.8
4. Basic cerium (III) carbonate	0.4	0.9
5. Basic lanthanum (III) carbonate	0.8	17.7
6. Basic yttrium (III) carbonate	28.6	3.3
7. Basic gadolinium (III) carbonate	-	-
8. Basic samarium (III) carbonate	-	-
9. Basic neodymium (III) carbonate	-	-
10. Bone	-	-
11. Clamshell	4.2	26.5
12. Crabshell	-	52.0

เครื่องมือ

- แอนไออ่อน (anion) วิเคราะห์ด้วย LC-6A liquid chromatograph ของบริษัท Shimadzu ใช้คอลัมน์ชนิด IC-Al column เทคโนโลยี conductivity detector, mobile phase ประกอบด้วย ส่วนผสมของ 2.5 mM phthalic acid และ 2.4 mM 2-amino-2-hydroxymethyl-1, 3-propanediol
- ไออ่อนไกอะ รวมทั้ง ไออ่อนฟลูออเรสเซนต์ วิเคราะห์ด้วย inductively coupled plasma spectrophotometer ICPS 1000 II ของบริษัท Shimadzu
- zeta potential วัดด้วย model 501 laserzeta meterTM ของบริษัท PEN KEM
- ขนาดอนุภาคของตัวคุณซับ วัดด้วย microtrac SRA และ SPA particle size analyser
- สารช่วยกระจาย (dispersing agent) ใช้ 0.3% w/v sodium hexametaphosphate

วิธีการ

การศึกษาของความเป็นกรด-ค้างที่มีต่อความสามารถในการคุณซับ-ไออ่อนฟลูออเรสเซนต์

เตรียมน้ำเสียที่มีไออ่อนฟลูออเรสเซนต์เข้มข้น 1 mM หรือ 5 mM โดยการละลายไขเดียมฟลูออเรสเซนต์ (NaF) ชนิด AR grade ด้วยน้ำகள் นำมารับ pH ให้ได้ pH 2-12 ด้วยสารละลายไขเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ กรดเปอร์คลอริก (HClO_4) เติมตัวคุณซับปริมาณ 0.05 กรัม ลงในน้ำเสียที่เตรียมขึ้นทึ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 18 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 20° ซ. นำมารักษาและกรอง filtrate นาวิเคราะห์ปริมาณไออ่อนฟลูออเรสเซนต์ และปริมาณไออ่อนไกอะ

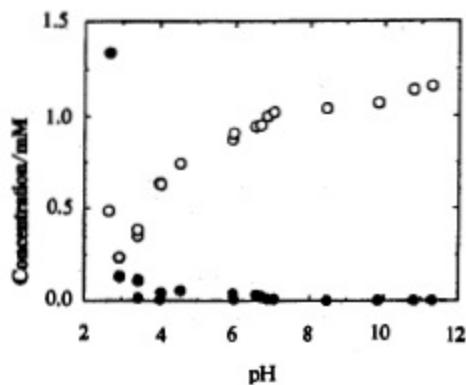


Fig. 1 Adsorption of fluoride ion on basic gadolinium (III) carbonate prepared with urea
●, fluoride; ● gadolinium (III).
กราฟแสดงผลการคุณซับไออ่อนฟลูออเรสเซนต์โดยใช้ตัวคุณซับชนิด basic gadolinium (III) carbonate

ประดิษฐ์ภาพในการกำจัดไออ่อนฟลูออเรสเซนต์ เพิ่มน้ำเข้มข้นเมื่อปรับสภาพให้เป็นกรดมากขึ้น ไออ่อนฟลูออเรสเซนต์ถูกคุณซับได้ดีที่สุดในช่วง pH 3 เมื่อปรับ pH ให้สูงขึ้นกว่า 3 ความสามารถในการคุณซับไออ่อนฟลูออเรสเซนต์ลดลง เมื่อปรับ pH ให้ต่ำลงกว่า 3 มีการละลายของไออ่อนแก้ไขเดินเรื่อยๆ ออกมานั่นเอง ช่วง pH 3 เป็นช่วงที่ดีที่สุดในการใช้งานของตัวคุณซับชนิดนี้ เนื่องจากมีการละลายของ

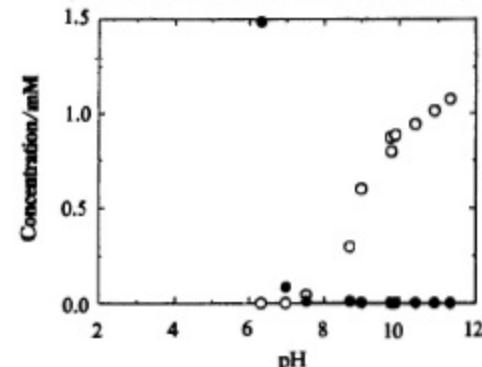


Fig. 2 Adsorption of fluoride ion on hydrous lanthanum (III) oxide prepared with NH_4OH . ○; fluoride ●; lanthanum (III).

ตัวคุณซับชนิด hydrous lanthanum (III) oxide มี pH เหมาะที่สุดในช่วง 7-8 การปรับ pH ให้สูงขึ้นหรือต่ำลงกว่า pH เหมาะที่สุดมีผลเช่นเดียวกับตัวคุณซับชนิดแรก

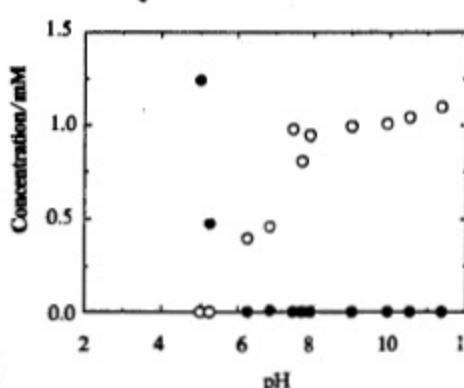


Fig. 3 Adsorption of fluoride ion on basic lanthanum (III) carbonate prepared with urea. ○ fluoride; ● lanthanum (III).

ตัวคุณซับชนิด basic lanthanum (III) carbonate มี pH เหมาะที่สุดอยู่ที่ 7 และคงว่าตัวคุณซับชนิดนี้มีความสามารถในการละลายของกรดต่ำกว่าตัวคุณซับชนิด hydrous lanthanum (III) oxide

ระหว่างทำการศึกษาวิจัยสารสังเคราะห์ ผู้เขียนได้นำสารจากธรรมชาติ ก็คือ กระดูกหมูมาทำการทดลองด้วย จากความคิดที่ว่า สารประกอบฟลูออเรสเซนต์เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะไปทำอันตรายต่อการคุณและพื้นของมนุษย์ จึงได้นำกระดูกหมูมาทำการทดลอง

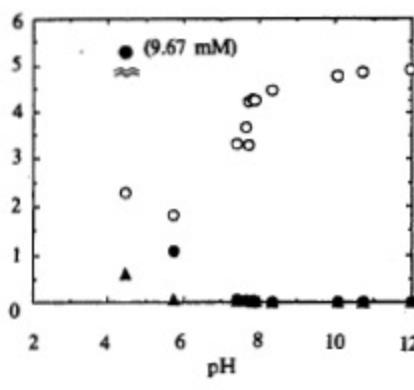


Fig. 4 Adsorption of fluoride ion on bone.

○, fluoride; ●, calcium (III); ▲, phosphate.

กราฟแสดงผลการดูดซับไออกอนฟลูอิไดโดยใช้กระดูกหนูเป็นตัวดูดซับ

กระบวนการดูดซับดูดซับไออกอนฟลูอิไดได้ชั่วัน แต่ประสิทธิภาพในการดูดซับไออกอนฟลูอิไดค่อนข้างต่ำกว่าสารสังเคราะห์ ที่สามารถตอบรับมีน้ำ份ไออกอนฟลูอิไดได้ดีกว่า ต่ำกว่า 1.8 mM จากความเข้มข้นเริ่มต้น 5 mM ที่ pH 5.7 นอกจากนี้สารชนิดนี้มีปัญหาเกี่ยวกับการละลายไดของไออกอน แคดเมียมและไออกอนฟลูอิไดค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตามสารจากธรรมชาตินี้ก็เป็นที่น่าสนใจเนื่องจากราคาถูก หาง่าย มีอยู่มากในธรรมชาติ และที่สำคัญคือไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

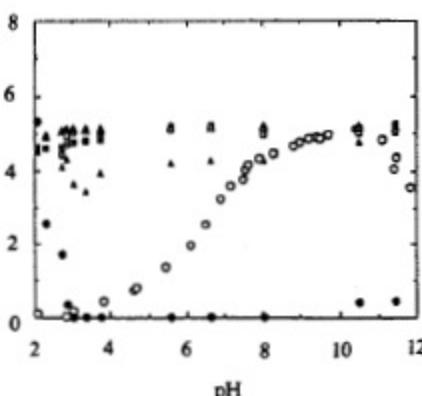


Fig. 5 Adsorption of anions on hydrous aluminum (III) oxide.

○, F⁻; △, Br⁻; □, I⁻; ○, NO₃⁻; ▲, H₂PO₄²⁻; ▨, SO₄²⁻; ●, Al³⁺

ตัวดูดซับที่ดีจะต้องมีคุณสมบัติ เหมาะจะช่วยในการกำจัดเฉพาะไออกอนที่เป็นพิษ เช่น ฟลูอิเด ภาระฟลูอิเด และแสดงถึงการเลือกกำจัดแอนไออกอนของตัวดูดซับ

ภาระฟลูอิเดที่ pH 5 จากการทดลองกับแอนไออกอน 6 ชนิดคือ ฟลูอิได, ไบรอนิค, ไอโอໄคลค์, ไนเตรต, ฟลูออฟฟิล และชัลฟ์ฟ์ พบว่าตัวดูดซับชนิด hydrous aluminum (III) oxide จะเลือกดูดซับแอนไออกอนชนิดฟลูอิได และฟลูออฟฟิลเท่านั้น และตัวดูดซับนี้มีความสามารถในการดูดซับไออกอนฟลูอิไดต่ำกว่า ไออกอนฟลูอิได โดยมี pH เท่ากับที่สุดที่ pH 3 ส่วนแอนไออกอนชนิดอื่น ๆ นอกเหนือจาก 2 ชนิดนี้ จะไม่ดูดซับโดยตัวดูดซับเดียว

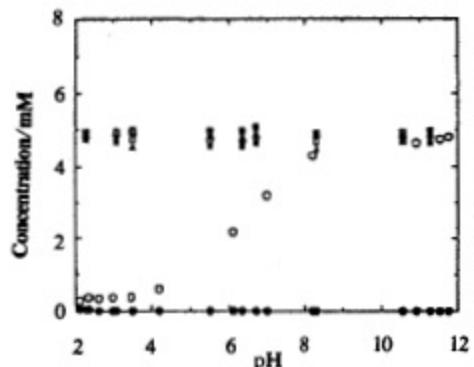


Fig. 6 Adsorption of anions on hydrous cerium (IV) oxide prepared with urea.

○, F⁻; △, Br⁻; □, I⁻; ○, NO₃⁻; ▲, H₂PO₄²⁻; ▨, SO₄²⁻; ●, Ce⁴⁺

ตัวดูดซับชนิด hydrous cerium (IV) oxide แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติที่เฉพาะจะช่วยในการดูดซับเฉพาะแอนไออกอนชนิดไออกอนฟลูอิไดเท่านั้น ส่วนแอนไออกอนชนิดอื่น ๆ ไม่ดูดซับโดยตัวดูดซับชนิดนี้เลย ตัวดูดซับมี pH เท่ากับที่สุดที่ 4 หรือต่ำกว่า และมีคุณสมบัติพิเศษที่ต่างจากตัวดูดซับชนิดอื่น ๆ คือ มีความสามารถด้านทานต่อการละลายที่ pH ต่ำ ๆ จากการปรับ pH ให้ต่ำลงถึง 2 ปรากฏว่าควรพันไออกอนซึ่งเริ่มเพียง 0.01 mM

เท่านั้น

การศึกษาอัตราเร็วในการดูดซับไออกอนฟลูอิได

เครื่องน้ำยาที่มีไออกอนฟลูอิได เริ่มต้น 5 mM ความถ่วง pH ไว้ที่ 3 หรือ 5 ทดสอบการทดลองโดยใช้เครื่อง pH-stat รุ่น HSM-10A ของบริษัท TOA Electronic Ltd. ตัวดูดซับชนิด basic cerium (III) carbonate, hydrous cerium (IV) oxide, basic gadolinium (III) carbonate และ basic lanthanum (III) carbonate ทำการศึกษาที่ pH 3.0 ส่วนตัวดูดซับชนิด hydrous lanthanum (III) oxide ทำการศึกษาที่ pH 5.0 เนื่องจากตัวดูดซับลงในสารละลายที่เครื่องวัดไม่สามารถทดสอบเวลาเที่ยวให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ เก็บตัวอย่างในแต่ละช่วงของเวลาแล้วกรองทันที นำ filtrate ไปวิเคราะห์ปริมาณไออกอนฟลูอิไดและปริมาณไออกอนไอะโซ

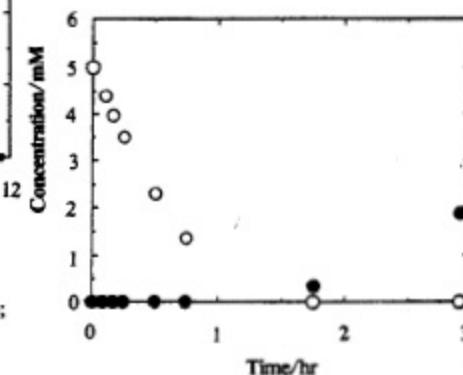


Fig. 7 Kinetics of adsorption of fluoride ion on hydrous lanthanum (III) oxide prepared with NH₄OH. ○, fluoride; ●, lanthanum (III).

กราฟแสดงอัตราเร็วในการดูดซับไออกอนฟลูอิไดของตัวดูดซับชนิด hydrous lanthanum (III) oxide

สามารถดูดซับไออกอนฟลูอิได บริ�ายมากกว่า 0.5 mM ภายใน 7 นาที และ 1 mM ภายใน 10 นาที จากการศึกษาพบว่า ปฏิกิริยาการดูดซับ

ไอออนฟลูออไรด์เป็นไปอย่างรวดเร็ว ในตอนต้น จนกระทั่งเวลาผ่านไป 46 นาที อัตราเริ่วในการดูดซับไอออนฟลูออไรด์เริ่มลดลงอย่างช้าๆ หลังจากเวลาผ่านไป 1.7 ชั่วโมง ปรากฏว่าไม่พบไอออนฟลูออไรด์ และคงว่าปฏิกิริยาการดูดซับไอออนฟลูออไรด์เสร็จสิ้นภายในเวลา 1.7 ชั่วโมง ในระหว่างที่วิเคราะห์ปริมาณไอออนฟลูออไรด์ได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณ โดยจะแยกตัวดูดซับที่อาจละลายออก มาด้วย เมื่อจากการทดลองนี้ควบคุม pH ไว้ที่ 6.0 ซึ่งต่ำกว่า pH เหมาะที่สุด ปรากฏว่าในช่วงต้นของการเกิดปฏิกิริยา ไม่มีการละลายของไอออนแคนทันนั้น ออกมานะ จนกระทั่งปฏิกิริยาการดูดซับเสร็จสิ้นสมบูรณ์ จึงเริ่มตรวจพบไอออนแคนทันนั้น

ตัวดูดซับชนิด basic gadolinium (III) carbonate ได้เริ่มตรวจพบในเวลาผ่านไป 46 นาที ปรากฏว่าไม่พบไอออนฟลูออไรด์ แต่เริ่มตรวจพบไอออนแคนทันนั้น และคงว่าปฏิกิริยาการกำจัดไอออนฟลูออไรด์เสร็จสิ้นสมบูรณ์ ภายใน 46 นาที และไอออนแคนทันนั้นเริ่มละลายออกมานี้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาการดูดซับไอออนฟลูออไรด์

และปฏิกิริยาสิ้นสุดภายใน 8 ชั่วโมง ในชั่วโมงที่ 8 จึงเริ่มตรวจพบไอออนแกโนเดียม

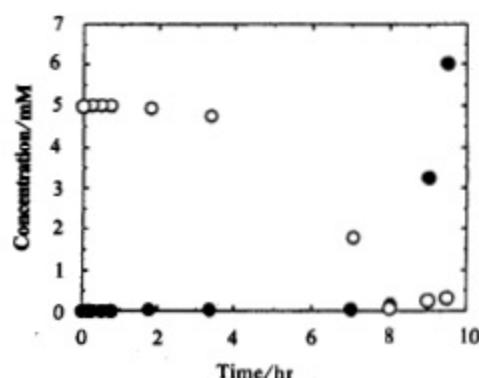


Fig. 9 Kinetics of adsorption of fluoride ion on basic gadolinium (III) carbonate prepared with urea. ○, fluoride; ●, gadolinium

บรรดาตัวดูดซับที่ใช้ในการศึกษา basic gadolinium (III) carbonate มีอัตราเริ่วในการกำจัดไอออนฟลูออไรด์ค่อนข้างต่ำ ช่วง 2 ชั่วโมงแรกอัตราเริ่วในการดูดซับไอออนฟลูออไรด์เท่ากับ 0 หรือไม่มีการดูดซับไอออนฟลูออไรด์เลย อัตราเริ่วเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ หลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 4 ชั่วโมง

ตัวดูดซับชนิด hydrox cerium (IV) oxide ปฏิกิริยาการดูดซับไอออนฟลูออไรด์สิ้นสุดภายใน 2 ชั่วโมง แต่ไม่สามารถกำจัดไอออนฟลูออไรด์ได้หมด จากการวิเคราะห์ filtrate เมื่อเวลาผ่านไป 1.8 และ 3.3 ชั่วโมง พบไอออนฟลูออไรด์ 0.23 และ 0.15 mM พบไอออนเซเรียม 0.02 และ 0.01 mM ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยมาก เมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิดอื่นๆ ที่มีการละลายของไอออนโลหะออกมานะ หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาการดูดซับไอออนฟลูออไรด์ ก่อให้ตัวดูดซับชนิดนี้มีคุณสมบัติในการด้านทานที่ต้องการจะมีอยู่ในสภาวะที่เป็นกรด ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบกว่าตัวดูดซับชนิดอื่นๆ

การศึกษาความจุในการดูดซับ (adsorption capacity) ของตัวดูดซับ

การศึกษานี้เป็นการศึกษาถึงความจุในการดูดซับไอออนฟลูออไรด์ของตัวดูดซับแคต๊ลซินิค ตัวดูดซับซึ่งมีความอ่อนตัว ไม่สามารถในการดูดซับไอออนฟลูออไรด์ได้มาก ดังนั้น ความจุการดูดซับจึงเป็นคุณสมบัติหนึ่งที่สำคัญที่จะเป็นตัวชี้บอกว่าตัวดูดซับชนิดนั้น มีประสิทธิภาพดีหรือไม่

ทำการทดลองโดยเติมตัวดูดซับปริมาณตั้งแต่ 0.025-0.5 กรัม ลงในน้ำเสีย pH 3 ที่มีปริมาณไอออนฟลูออไรด์ 100 mM ทิ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 18-20 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 20 °C. กรองตัวดูดซับออกน้ำ filtrate นำวิเคราะห์ปริมาณไอออนฟลูออไรด์ที่เหลือจากการดูดซับนำค่าที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างความ

Fig. 8 Kinetics of adsorption of fluoride ion on basic lanthanum (III) carbonate prepared with urea. ○, fluoride; ●, lanthanum (III).

Concentration/mM

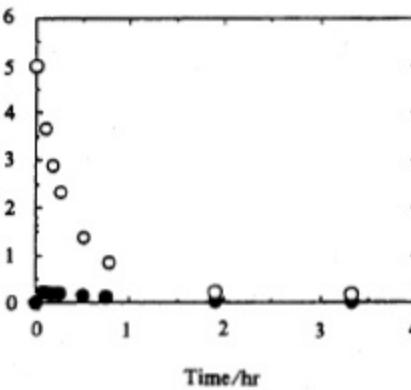


Fig. 10 Kinetics of adsorption of fluoride ion on hydrox cerium (IV) oxide prepared with urea. ○, fluoride; ●, cerium (IV).

เข้มข้นของฟลูออไรด์ที่สมดุล (equilibrium fluoride concentration) ซึ่งคือปริมาณไอออนฟลูออไรด์ที่เหลือในสารละลายกับความชุกรูดับบัน. โดยใช้สเกล 10g-10g

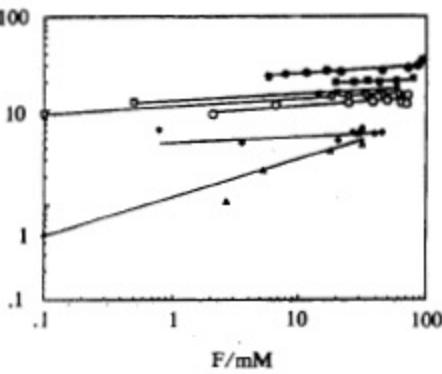


Fig. 11 Adsorption isotherm of some adsorbents.

- , hydrous cerium (IV) oxide;
- , clamshell;
- , hydrous lanthanum (III) oxide;
- , basic lanthanum (III) carbonate;
- , bone; ◇, basic gadolinium (III) carbonate;
- ▲, hydrous aluminum (III) oxide.

การที่แสดงถึงการเปรียบเทียบความชุกรูดับบันของตัวรูดับบัน 7 ชนิด

จากการศึกษาพบว่า hydrous cerium (IV) oxide มีความชุกรูดับบันสูงสุด รองลงมาคือเปลือกหอยกานซึ่งเป็นสารจากธรรมชาติมีความชุกรูดับบันสูงกว่า hydrous lanthanum (III) oxide และ basic lanthanum (III) carbonate ซึ่งเป็นสารสังเคราะห์ ดั่งมาติคือกระดูกหมูเป็นสารจากธรรมชาติมีความชุกรูดับบันสูงกว่าสารสังเคราะห์อีก 2 ชนิดคือ basic gadolinium (III) carbonate และ hydrous aluminum (III) oxide เป็นที่น่าสังเกตว่าสารจากธรรมชาติคังลังล่าวข้ามตัน มีความชุนในการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์สูงไปถัดคีบกับสารสังเคราะห์บางชนิด ซึ่งมีราคาแพง แต่ที่มีข้อเสียเกี่ยวกับสารละลายได้ของแก๊สเชิงและไอออนฟลูออไรด์

ซึ่งเป็นปัญหาที่จะต้องแก้ไขกันต่อไป การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-ด่าง กับประดุจบนผิวของตัวรูดับบัน ก่อนและหลังการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์

ทำการวัด zeta potential ของตัวรูดับบันในสารละลายโซเดียมเพอร์คลอเรต (NaClO_4 , 0.005 M pH 2-12) เปรียบเทียบกับค่า zeta potential ของตัวรูดับบันในสารละลาย 0.005 M ที่มีโซเดียมฟลูออไรด์เข้มข้น 1 mM และปรับ pH ที่ 2-12

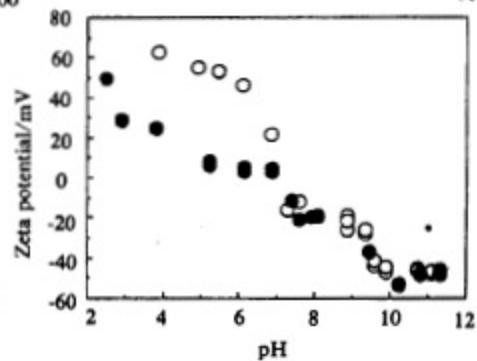


Fig. 12 Change in zeta potential by adsorption of fluoride ion on hydrous cerium (IV) oxide prepared with urea. ○, without F^- ; ●, with F^- .

การที่แสดงถึงค่า zeta potential ของตัวรูดับบันชนิด hydrous cerium (IV) oxide ก่อนและหลังการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์ วงกลมสีขาวแสดงถึงค่า zeta potential ของ hydrous cerium (IV) oxide ในสารละลายโซเดียมเพอร์คลอเรตเข้มข้น 0.005 M ที่ pH 2-12 zeta potential มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อยื่นในสารละลายที่เป็นกรด และมีค่าลดลงเมื่อปรับ pH ให้สูงขึ้น วงกลมสีดำแสดงถึงค่า zeta potential ของ hydrous cerium (IV) oxide ในสารละลายโซเดียมเพอร์คลอเรตเข้มข้น 0.005 M ที่มีไอออนฟลูออไรด์เข้มข้น 1 mM pH 2-12 ค่า zeta potential ลดลงในช่วง pH 2-7.5 ซึ่งเป็นช่วงที่มีการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์เข้มข้น

ฟลูออไรด์ แสดงว่าการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า zeta potential ในทางเดียว ช่วง pH > 7.5 จะเห็นว่าสีน้ำเงินโถงทั้ง 2 สีน้ำเงินซ้อนกันซึ่งเป็นช่วงที่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า zeta potential

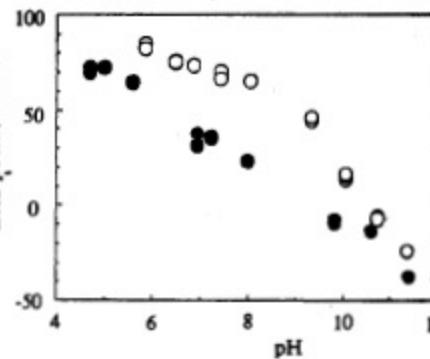


Fig. 13 Change in zeta potential by adsorption of fluoride ion on basic samarium (III) carbonate prepared with urea. ○, without F^- ; ●, with F^- .

ตัวรูดับบันชนิด basic samarium (III) carbonate ช่วง pH ในการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์จะกว้างกว่า hydrous cerium (IV) oxide ในสภาวะที่เป็นด่าง ซึ่งมีความสามารถในการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์อยู่บ้าง จากการที่จะเห็นว่าช่วง pH > 10 เส้นโถงทั้ง 2 เส้นเริ่มเข้าใกล้กัน เมื่อเวลาจะไม่ซ้อนกัน

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของประดุจบนผิวของตัวรูดับบัน ซึ่งเป็นแนวทางหนึ่งที่ทำให้ทราบว่าการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์เกิดขึ้นบนผิวของตัวรูดับบัน สรุปผลการศึกษาวิจัย

จากการศึกษาพบว่าตัวรูดับบันชนิดสารสังเคราะห์ที่นำมากทดสอบ สามารถลดปริมาณไอออนฟลูออไรด์ได้ค่าลงถึงความเข้มข้น 0.4-6.0 ppm. ซึ่งเป็นไปตามข้อกำหนดของมาตรฐานน้ำทิ้ง ความสามารถในการรูดับบันไอออนฟลูออไรด์เข้มข้นกับสภาพความ

เป็นกรด-ค่างของน้ำเสีย โดยทั่วไป การอุดชับไออกอนฟลูออไรด์เกิดขึ้น ได้ดีในสภาพที่เป็นกรดมากกว่าใน สภาพที่เป็นค่าง ถ้ามีความเป็นค่างมาก ๆ ($\text{pH} > 10$) ตัวอุดชับส่วนใหญ่ จะไม่มีการอุดชับไออกอนฟลูออไรด์เท่า ตัวอุดชับที่ใช้ในการทดสอบสามารถ ละลายได้ในสารละลายที่เป็นกรด คังนั้น จึงทำให้ช่วง pH ที่ใช้งานได้จริงแตกต่าง นิ่องจากต้องคำนึงถึงผลในข้อนี้ด้วยตัว อุดชับแต่ละชนิดจะมีช่วง pH เหนือสาม ที่ใช้งานแตกต่างกันไป เช่น hydrous lanthanum (III) oxide ควรใช้งานใน ช่วง $\text{pH} 7-8$ basic lanthanum (III) carbonate ควรใช้งานในช่วง $\text{pH} 5-6$ และ hydrous cerium (IV) oxide สามารถใช้ งานได้ในช่วง pH น้อยกว่า 4 ลงไป โดยไม่ต้องคำนึงถึงการละลายของ

ไออกอนฟลูออไรด์ เมื่อจากตัวอุดชับ ชนิดนี้มีคุณสมบัติเดียวกับการหันหาน ต่อการละลายในสภาพที่เป็นกรด

จากการศึกษาอัตราเร็วในการ กำจัดไออกอนฟลูออไรด์ พบว่า ปฏิกิริยา ใน การ อุดชับ ไออกอนฟลูออไรด์ ของตัว อุดชับ เสริมสิ้นภายในเวลา 2 ชั่วโมง ยกเว้น basic gadolinium (III) carbonate ซึ่งใช้เวลาถึง 8 ชั่วโมง และจากการ ศึกษานี้ ทำให้ทราบว่า ปฏิกิริยาการ อุดชับ ไออกอนฟลูออไรด์ เกิดขึ้น ก่อน จนกระทั่งปฏิกิริยาเสริมสิ้นสมบูรณ์ แล้ว จึงเริ่มเกิดปฏิกิริยาการละลาย ของไออกอนฟลูออไรด์ ไว้บนผิวน้ำมาก

จากการศึกษาความชุนในการอุด ชับ ไออกอนฟลูออไรด์ พบว่า hydrous cerium (IV) oxide มีความชุนในการอุด ชับ ไออกอนฟลูออไรด์ ไว้บนผิวน้ำมาก

ที่สุด และสารจากธรรมชาติ ได้แก่ เปติอกหอยกาน และ กระดูกหมู มี ความชุนในการอุดชับ ไออกอนฟลูออไรด์ ชุงไอกลีเทียงกับสารสังเคราะห์ แต่มี ข้อเสียคือ ไม่สามารถลดปริมาณไออกอน- ฟลูออไรด์ลงอีกนิดเดียวเข้ามาได้ โดย สามารถลดปริมาณไออกอนฟลูออไรด์ ลงเหลือ 34 ppm. และมีการละลาย ของไออกอนแคลเซียม และ ไออกอน- ฟลูออไรด์ด้วย อายุ่งไว้กีด้วยสารจาก ธรรมชาตินี้ก็เป็นที่น่าสนใจ ที่จะนำ มาศึกษาทดลองเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ ในการบำบัดน้ำเสียข้าพ伍กไออกอน- ฟลูออไรด์ในขั้นต้นได้ นิ่องจากมี อยู่ในธรรมชาติเป็นจำนวนมาก หาจ่าย ราคาถูก และสิ่งที่สำคัญคือ สารจาก ธรรมชาติจะไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อ

เอกสารอ้างอิง

- Boruff, C. Removal of fluoride from drinking water. *Industrial & Engineering chemistry*, January, 1934, vol.26, no. 1, p. 69.
- Culp, R. and Stoltzenberg, H. Fluoride Reduction at La Crosse. *Journal of the American Water Works Association*, 1958, vol.50, p. 423
- Handbook of industrial poisoning.** Ishiyaku Publishing, 1981, p.23. Kubota M., Tokunaga, S., Uchiumi, A. Study on the new advanced technique for treatment of wastewater containing hazardous substances from high-technology industry.
- Environmental Protection Report.** No. 40-1, 1992.
- Maier, F. Method of removing fluoride from water. *American Journal of Public Health & Nation's Health*, 1947, vol. 37, p. 1559.
- Pauling, L. **The nature of chemical bond.** 3 rd ed. Cornell University Press, 1960.

ศึกษาสิพันฟลูออไรด์, นิตยสารผู้บริโภค. พฤหัสภาคม-มิถุนายน 2527 ปีที่ 1, ฉบับที่ 3, หน้า 40
สมรรค์ วัฒนธรรม และ อานันท์ ศิลปานนท์ ปริมาณฟลูออไรด์ธรรมชาติในน้ำบริโภคท้องถิ่นอ่าวมหาดใหญ่
วารสารสังข Olson กวินท์. กรกฏาคม-กันยายน, 2524, ปีที่ 3, ฉบับที่ 3, หน้า 163-164.