

จลนศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับน้ำเสียหุบลหะโครเมียม (VI) โดยไคโตซานเชื่อมขวางเรซิน

Kinetic and thermodynamic of chromium (VI) adsorption from electroplating wastewater by crosslinked chitosan resin

วรารณ ศรีภักดี และ โกวิท ปิยะมังกลา

Waraporn Sripakdee and Kowit Piyamongkala

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

1518 ถนนพินูลสงคราม บางซื่อ กรุงเทพมหานคร 10800

โทร 02-9132500 ต่อ 4812 โทรสาร ต่อ 4816

E-mail: kwt@kmutnb.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบลหะ โดยไคโตซานเชื่อมขวางเรซินเป็นตัวดูดซับ โดยทำการทดลองแบบแบตช์ การศึกษาทางจลนศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ประกอบด้วย ระยะเวลาของการดูดซับ ความเป็นกรด-ด่างและอุณหภูมิ ที่สภาวะบรรยากาศความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบลหะโดยไคโตซานเชื่อมขวางเรซินที่ pH 2 ปริมาณ 1208.4 มิลลิกรัมต่อกรัม แบบจำลองทางจลนศาสตร์มีการอธิบายโดยใช้สมการ pseudo-first order และ pseudo-second order พบว่า การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบลหะโดยไคโตซานเชื่อมขวางเรซินสอดคล้องกับสมการ pseudo-second order ตัวแปรทางจลนศาสตร์มีการคำนวณและอธิบายได้แก่ ค่าคงที่อัตราเร็ว ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล ครึ่งชีวิตของการดูดซับและอัตราการแพร่ ในขณะที่กลไกการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ตัวแปรทางจลนศาสตร์ที่มีการคำนวณได้แก่ พลังงานกระตุ้น (E_a) เอนทัลปี (ΔH^0) เอนโทรปี (ΔS^0) และพลังงานอิสระ (ΔG^0) พบว่า การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบลหะโดยไคโตซานเชื่อมขวางเรซินเป็นกระบวนการคายความร้อนและสามารถเกิดขึ้นได้เอง

คำสำคัญ: การดูดซับ โครเมียม (VI) น้ำเสียหุบลหะ ไคโตซานเชื่อมขวางเรซิน

Abstract

The adsorption of chromium (VI) from electroplating wastewater onto crosslinked chitosan resins as adsorbents was thoroughly investigated in a batch process. Kinetic and thermodynamic studies were carried out by taking into consideration the effects of contact time, pH and temperature. In the ambient conditions, adsorption capacity of chromium (VI) onto crosslinked chitosan resins was 1208.4 mg/g for pH 2. Pseudo-first order and pseudo-second order were selected to describe the kinetic model. It was found that the adsorption of chromium (VI) onto crosslinked chitosan resins could be elucidated by pseudo-second order. Kinetic parameters such as the rate constants, equilibrium adsorption capacity, half-adsorption time and mass diffusivity were calculated and discussed. While the mechanism of the adsorption chromium (VI) occur in 2 steps. Thermodynamic parameters, activation energy (E_a), enthalpy (ΔH^0), entropy (ΔS^0) and free energy (ΔG^0) of adsorption were calculated as well. These parameters showed that the adsorption of chromium (VI) onto crosslinked chitosan resins was exothermic and also spontaneous process.

Key words: Adsorption, Chromium (VI), Electroplating wastewater, Crosslinked chitosan resin

1. บทนำ

การเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจของประเทศไทยได้กระตุ้นให้เกิดการพัฒนาด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว การชุบโครเมียมมีการใช้สารเคมีเพื่อทำความสะอาด กัดสลักและชุบพื้นผิวโลหะและอโลหะ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติของพื้นผิว ซึ่งสารเคมีเหล่านี้มีส่วนก่อให้เกิดน้ำเสียที่ปนเปื้อนโลหะโครเมียม ซึ่งมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมีอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต

โครเมียมมีการบำบัดด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้ปูนขาวหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ [1] อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ไม่สามารถลดความเข้มข้นของโครเมียมให้ต่ำกว่ามาตรฐานของกฎหมายสิ่งแวดล้อมได้ ในขณะที่การตกตะกอนยังมีปัญหาด้านมา ได้แก่ เกิดตะกอนโลหะหนักหลังการบำบัดและมีค่าใช้จ่ายสูงในการฝังกลบ นอกจากนี้โครเมียมยังมีการบำบัดด้วยกระบวนการใช้เยื่อแผ่น [2, 3] ในขณะที่ กระบวนการใช้เยื่อแผ่นพบปัญหาในเรื่องเทคโนโลยีนี้ต้องการพลังงานสูง ดังนั้นจึงมีค่าใช้จ่ายที่สูงตามมาเช่นกัน ด้วยเหตุนี้กระบวนการที่ได้กล่าวมา จึงไม่เป็นตัวเลือกที่ดีและตรงตามความต้องการของโรงงานที่ทำการบำบัดโครเมียม

การดูดซับเป็นกระบวนการหนึ่งในการบำบัดโครเมียม [4, 5] เนื่องจาก ไม่ต้องการเติมสารเคมีสามารถบำบัดได้ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ ตัวดูดซับที่น่าสนใจได้แก่ ไคโตซาน [6] เนื่องจาก ไคโตซานมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่เอมีน (-NH₂) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอื่นและทำให้ประสิทธิภาพการจับโครเมียมเพิ่มสูงขึ้น ไคโตซาน เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymers) พบมากในกระดองปู เปลือกกุ้งและแกนปลาหมึก ปัจจุบันแหล่งวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไคโตซานคือ กากเหลือทิ้งในอุตสาหกรรมห้องเย็น การใช้ของเหลือเหล่านี้เป็นวัสดุดูดซับน้ำเสียอุตสาหกรรม นับว่ามีประโยชน์และช่วยลดขยะเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมห้องเย็น

ดังนั้นงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะของไคโตซาน โดยการเชื่อมขวางด้วยเอทิลีนไกลคอลไดโกลซิไดลอีเทอร์ เพื่อให้มีความต้านทานในสภาวะที่เป็นกรด จากนั้นศึกษาจลนศาสตร์ กลไกการดูดซับและพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะโดยใช้ไคโตซานเชื่อมขวางเรซิน

2. วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

เกล็ดไคโตซานซื้อจากบริษัท Sea Fresh (ประเทศไทย) เอทิลีนไกลคอลไดโกลซิไดลอีเทอร์ (Ethylene Glycol Diglycidyl Ether; EGDE; C₈H₁₄O₄OHC(CH₂)₃) เอทานอล และกรดแอซิดิก ซื้อจากบริษัท Fluka (ประเทศสหรัฐอเมริกา) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซื้อจากบริษัท BDH (ประเทศอังกฤษ) โซเดียมไตรโพลิฟอสเฟต (Sodium Tripolyphosphate; Na₅P₃O₁₀) ซื้อจากบริษัท Alrich (ประเทศเยอรมัน) สารเคมีที่ใช้เป็นกรดวิเคราะห์ โครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะ นำมาจากโรงงานชุบโลหะ ตลอดจนการทดลอง ใช้น้ำกลั่นในการเตรียมสารละลาย

2.2 การเตรียมตัวดูดซับ

ไคโตซานเชื่อมขวางด้วย สารเคมีเอทิลีนไกลคอลไดโกลซิไดลอีเทอร์ ซึ่งใช้เป็นตัวดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะ เตรียมโดย ชั่งเกล็ดไคโตซาน 2 กรัม ละลายในกรดแอซิดิก ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยปริมาตร จากนั้นกวนด้วยเครื่องกวน (Janke&Kunkel; Model RW 20) ที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้สารละลายไคโตซาน จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ด โดยหยดลงในสารละลายโซเดียมไตรโพลิฟอสเฟต ความเข้มข้นร้อยละ 5 น้ำหนักต่อปริมาตร แช่ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำเม็ดไคโตซานไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเอทิลีนไกลคอลไดโกลซิไดลอีเทอร์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร โดยใช้ น้ำ - เอทานอล เป็นตัวทำละลาย แช่ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปตากให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จะ

ได้ตัวดูดซับโกลโคซานเชื่อมขวางด้วย เอทิลีนไกลคอลไดโกลซิดิลอีเทอร์เรซิน (CT-EGDE)

ผลการวิเคราะห์ทางกายภาพของตัวดูดซับ ด้วยเครื่องบีอีที (Brunauer-Emmett Teller; BEL JAPAN, INC; Model Belsorp-mini) พบว่า มีปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเท่ากับ 2.7×10^{-4} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม 6.3×10^{-2} ตารางเมตรต่อกรัม และ 17.2 นาโนเมตร ตามลำดับ รัศมีของตัวดูดซับมีค่าเท่ากับ 0.112 เซนติเมตร วัดค่าศักย์ซีต้าด้วยเครื่องวัดศักย์ซีต้า (Malvern Zetazier; Model 3000 Has) พบว่า ตัวดูดซับมีค่า pH_{pzc} เท่ากับ 5.9 อธิบายว่า ความเป็นกรด-ด่าง มีค่าน้อยกว่า 5.9 ประจุที่ผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นบวก ในขณะที่ความเป็นกรด-ด่างมากกว่า 5.9 ประจุที่ผิวของตัวดูดซับจะมีค่าเป็นลบ

2.3. ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ

2.3.1. ผลความเป็นกรด-ด่างของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ: ชั่งตัวดูดซับปริมาณ 0.8 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมน้ำเสียขุบโลหะปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดรูปชมพู่ นำไปเขย่า ด้วยเครื่องเขย่า (UMAC Scientific; Model UM-S60) เขย่าที่ความเร็ว 130 รอบต่อนาที เป็นเวลา 100 นาที โดยในช่วง 30 นาทีแรก เก็บตัวอย่างทุก ๆ 5 นาที ช่วงที่ 2 เก็บตัวอย่างทุก ๆ 10 นาที เป็นเวลา 30 นาที และช่วงสุดท้ายเก็บตัวอย่างทุก ๆ 20 นาที จนครบ 100 นาที จากนั้นนำโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียม (VI) ด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโตรมิเตอร์ (Analytic Jena; Model contrAA 300) ที่ความยาวคลื่น 357.87 นาโนเมตร ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเป็นกรด-ด่าง ของน้ำเสียขุบโลหะเป็น pH 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 ตามลำดับ ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ คำนวณได้จากสมการที่ 1

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$$

เมื่อ q_e หมายถึง ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม) C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ (มิลลิกรัมต่อลิตร) C_e หมายถึง ความเข้มข้นสมดุลของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ (มิลลิกรัมต่อลิตร) V หมายถึง ปริมาตรของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ (ลูกบาศก์เซนติเมตร) และ W หมายถึง ปริมาณของตัวดูดซับ (กรัม)

2.3.2. ผลอุณหภูมิของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ: ปรับความเป็นกรด-ด่างของโครเมียม (VI) น้ำเสียขุบโลหะ เป็น pH 2.0 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ นำตัวดูดซับปริมาณ 0.8 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมน้ำเสียขุบโลหะปริมาณ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นนำไปเขย่า ด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิ (TUV Product Service Model GFL 1092) ที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส ที่ความเร็ว 130 รอบต่อนาที จากนั้นดำเนินการตามข้อ 2.3.1

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1. ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ

3.1.1. ผลความเป็นกรด-ด่าง: ความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีความสำคัญอย่างมากในการกำจัดไอออนโครเมียม (VI) ซึ่งเป็นสารที่มีพิษอย่างรุนแรงในน้ำเสียขุบโลหะ ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ ที่ pH 1.4, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 ของตัวดูดซับแสดงดังรูปที่ 1 พบว่า ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 10 นาทีแรก มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเท่ากับ 923.6, 1132.9, 807.6, 762.6 และ 730.2 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ หลังจากนั้น ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเริ่มลดลง และเข้าสู่สภาวะสมดุลของการดูดซับ ซึ่งเกิดขึ้นในเวลา 30 นาที มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบ

โลหะเท่ากับ 1102.1, 1208.4, 923.2, 825.4 และ 779.8 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

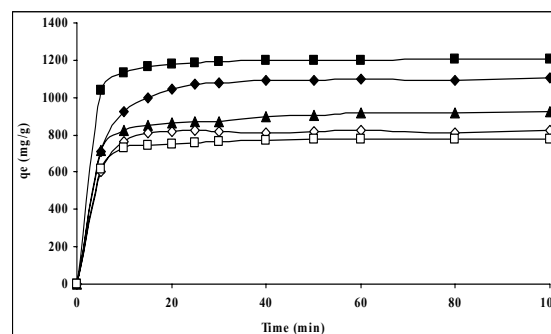
ตัวดูดซับมีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะได้มากในช่วงเริ่มต้น เนื่องจาก บริเวณผิวของตัวดูดซับมีหมู่ฟังก์ชัน (Active site) ที่สามารถดูดซับกับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะปริมาณมาก จึงสามารถดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะได้อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้น ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเริ่มเกิดขึ้นช้าลง เนื่องจาก บริเวณผิวของตัวดูดซับ ถูกปกคลุมด้วยโครเมียม (VI)

ความเป็นกรด-ด่าง ของน้ำเสียขุบโลหะ ที่สามารถดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะได้ดีที่สุดคือ pH 2.0 รองลงมาได้แก่ pH 1.4, 3.0, 4.0 และ 5.0 ตามลำดับ ความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลายมีอิทธิพลต่อประจุที่ผิวของตัวดูดซับและโครเมียมไอออนที่ละลายในน้ำ [6, 7] สารละลายที่มีความเป็นกรด pH 1 โครเมียม (VI) จะอยู่ในลักษณะของกรดโครมิก (Chromic Acid; H_2CrO_4) สารละลายเป็นกรด pH 2 ถึง 7 โครเมียม (VI) มีลักษณะของไฮโดรเจนโครเมตไอออน (Hydrogen Chromate Ion; $HCrO_4^-$) ในขณะที่สารละลายมีค่า pH > 7 โครเมียม (VI) อยู่ในลักษณะโครเมตไอออน (Chromate Ion; CrO_4^{2-}) [8]

G.Rojas และคณะ [9] อธิบายโคโคซานดูดซับโลหะหนักที่มีประจุลบด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต ในขณะที่ดูดซับโลหะหนักที่มีประจุบวกด้วย Chelation และพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bonding)

ที่ pH 2.0 ตัวดูดซับมีความสามารถดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะได้มากที่สุด เนื่องจาก โครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะอยู่ในลักษณะไฮโดรเจนโครเมตไอออน การดูดซับเกิดขึ้นเนื่องจาก แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตของประจุบวกบนผิวของตัวดูดซับ ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มความเป็นด่างของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ เนื่องจาก การเพิ่ม pH มีผลทำให้ประจุบวกที่ผิวของตัวดูดซับลดลง ในขณะที่เกิดโครเมตไอออนมากขึ้น ในขณะที่ความเป็นกรด-ด่างของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะที่

pH 1.4 ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับลดต่ำลงกว่าที่ pH 2.0 เนื่องจาก เกิดเป็นกรดโครมิกมากขึ้น ตัวดูดซับมีความสามารถดูดซับกรดโครมิกได้น้อยกว่าไฮโดรเจนโครเมตไอออน

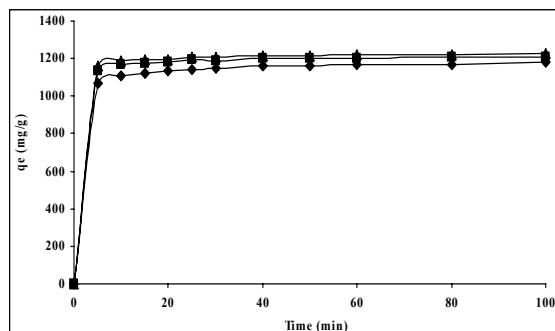


รูปที่ 1 ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับที่ pH: ◆ 1.4, ■ 2.0, ▲ 3.0, ◇ 4.0 และ □ 5.0

3.1.2. ผลของอุณหภูมิ: ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 2.0 ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 2 พบว่า ในช่วง 5 นาทีแรก ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่า 1071.6, 1132.1 และ 1164.9 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ หลังจากนั้น ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเริ่มลดลง และเข้าสู่สมดุล ซึ่งเกิดในเวลาประมาณ 30 นาที มีความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเท่ากับ 1178.2, 1205.3 และ 1227.5 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะมีปริมาณน้อยที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจาก พลังงานจลน์ของไอออนโครเมียม (VI) มีปริมาณน้อย ดังนั้นจึงมีโอกาสน้อยมากและอาจจะต้องใช้เวลานาน สำหรับไอออนโครเมียม (VI) ที่จะดูดซับบนหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้ไอออนโครเมียม (VI) มีการเคลื่อนที่ได้มากขึ้น พลังงานจลน์ของไอออนโครเมียม

(VI) มีค่าสูงกว่าพลังงานศักย์ ดังนั้นจึงเกิดแรงดึงดูดระหว่าง หมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับกับไอออนโครเมียม (VI) [10]



รูปที่ 2 ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับที่อุณหภูมิ: ◆ 30, ■ 40 และ ▲ 70 องศาเซลเซียส

3.2. จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ
การศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ ใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order [11, 12]

สมการ Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ 2

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

อินทิเกรตสมการที่ 2 ที่สภาวะ $t = 0$ ถึง > 0 ($q_t = 0$ ถึง > 0) หลังจากนั้นจัดให้ได้สมการเส้นตรงของ Pseudo-first order ดังสมการที่ 3

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

เมื่อ q_t หมายถึง ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะที่เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) k_1 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง (ต่อ นาที) และ t หมายถึง เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (นาที)

สมการ Pseudo-second order แสดงดังสมการที่ 4

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 t} \quad (4)$$

สมการที่ 4 สามารถจัดให้อยู่ในรูปของอนุพันธ์ได้ดังสมการที่ 5

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

อินทิเกรตสมการที่ 5 ที่เวลา $t = 0$ ถึง t และความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะต่อปริมาณตัวดูดซับ $q_t = 0$ ถึง q_t แสดงดังสมการที่ 6

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6)$$

จัดรูปสมการที่ 6 ให้เป็นสมการเส้นตรง ดังแสดงในสมการที่ 7

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

เมื่อ k_2 หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที)

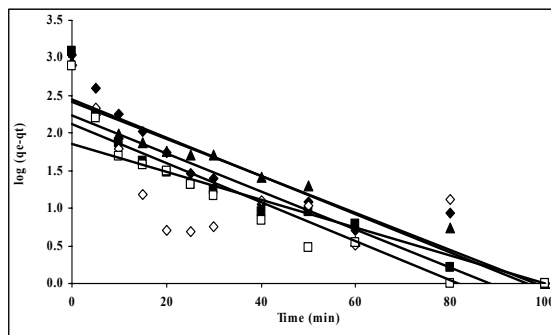
นำข้อมูลการศึกษาความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ มาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-first order ดังแสดงในรูปที่ 3 (ก) และรูป 4 (ก) ตามลำดับ พบว่า ที่ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 1.4, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.8559, 0.8542, 0.9096, 0.4989 และ 0.8592 ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.7383, 0.7536 และ 0.7668 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_1 และ ค่า q_e (cal) แสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2

เมื่อนำข้อมูลการศึกษาความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะมาเขียนกราฟเส้นตรงตามสมการ Pseudo-second order ดังแสดงในรูปที่ 3 (ข) และ รูปที่ 4 (ข) พบว่า ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ pH 1.4, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์

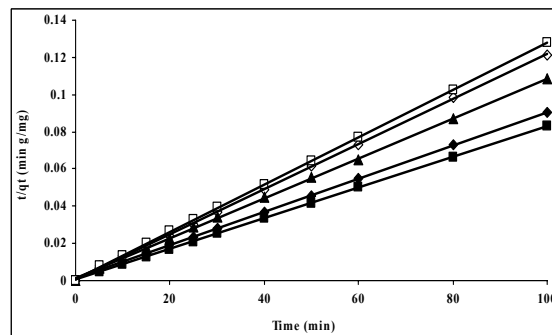
เท่ากับ 0.9995, 1.000, 0.9997, 0.9997 และ 0.9999 ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 0.9999, 1.0000 และ 1.0000 ตามลำดับ ค่าคงที่ k_2 และ q_∞ (cal) แสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2

จลนศาสตร์ Pseudo-first order สอดคล้องกับผลการทดลองในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับเท่านั้น [13] ในขณะที่จลนศาสตร์ Pseudo-second order สามารถอธิบายได้ตลอดช่วงการทดลอง [14] ความถูกต้องของผลการทดลองตรวจสอบได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ผลการทดลองพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของ Pseudo-second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า Pseudo-first order นอกจากนั้นความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ

โลหะ คำนวณจากสมการ Pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง มากกว่าคำนวณจากสมการ Pseudo-first order ดังนั้นการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ จึงสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order อธิบายว่า กระบวนการดูดซับเกิดจากแรงทางเคมี (Chemisorption) ที่เกิดขึ้นจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างหมู่อะมิโนของตัวดูดซับและไฮโดรเจนโครเมต [15] นอกจากนั้นอัตราเร็วของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะจะขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของกลไกการดูดซับทั้งหมดที่เกิดขึ้นในระบบ และขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะยกกำลังสอง [16]

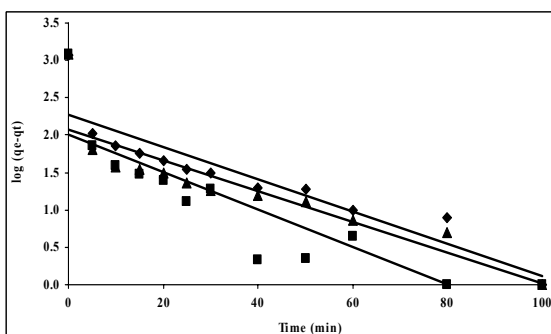


(ก)

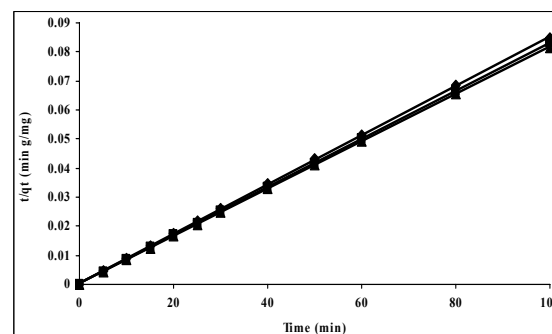


(ข)

รูปที่ 3 จลนศาสตร์ความเป็นกรด-ด่าง ของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ ที่ pH: ◆ 1.4, ■ 2.0, ▲ 3.0, ◇ 4.0 และ □ 5.0 (ก) Pseudo-first-order (ข) Pseudo-second-order



(ก)



(ข)

รูปที่ 4 จลนศาสตร์อุณหภูมิของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ ที่อุณหภูมิ: ◆ 30, ■ 40 และ ▲ 70 องศาเซลเซียส (ก) Pseudo-first-order (ข) Pseudo-second-order

ตารางที่ 1 ค่าคงที่อัตราเร็วความเป็นกรด-ด่างของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบโหละ

pH	$t_{1/2}$	D	q_e (exp)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion	
				k_1	R^2	q_e (cal)	k_2	R^2	q_e (cal)	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$
1.4	1.43	0.000262	1102.1	0.0587	0.8559	279.8	0.000624	0.9995	1111.1	266.9	8.5
2.0	0.56	0.000669	1208.4	0.058	0.8542	169.4	0.0014	1.000	1250.0	268.1	3.9
3.0	1.33	0.000282	923.2	0.0567	0.9096	263.1	0.000807	0.9997	909.1	197.9	10.7
4.0	3.29	0.000114	825.4	0.0426	0.4989	70.2	0.000368	0.9997	833.3	190.6	0.9
5.0	3.51	0.000107	779.8	0.0599	0.8592	133.2	0.000362	0.9999	769.2	172.7	4.1

ตารางที่ 2 ค่าคงที่อัตราเร็วของอุณหภูมิของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบโหละ

Temperature (°C)	$t_{1/2}$	D	q_e (exp)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion	
				k_1	R^2	q_e (cal)	k_2	R^2	q_e (cal)	$k_{i,1}$	$k_{i,2}$
30	0.79	0.000475	1178.2	0.0497	0.7383	188.3	0.00107	0.9999	1183.4	255.2	6.5
40	0.39	0.000974	1205.3	0.0576	0.7536	99.9	0.00216	1.0000	1201.9	266.6	3.1
70	0.29	0.001281	1227.5	0.0477	0.7668	120.5	0.00279	1.0000	1224.0	269.8	4.0

ครึ่งชีวิตของการดูดซับ (Half-adsorption time) หมายถึง เวลาที่ต้องการครึ่งหนึ่งของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบโหละที่สภาวะสมดุล คำนวณได้จากสมการที่ 8 [17]

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (8)$$

เมื่อ $t_{1/2}$ หมายถึง ครึ่งชีวิตของการดูดซับ (นาท)

ที่ pH 2.0 ครึ่งชีวิตของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบโหละมีค่าน้อยที่สุด ใช้เวลา 0.56 นาท เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นเป็น pH 3.0, 4.0 และ 5.0 ครึ่งชีวิตของการดูดซับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 1.33, 3.29 และ 3.51 นาท ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 ในขณะที่ การเพิ่มอุณหภูมิของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียหุบโหละจาก 30 ถึง 70 องศาเซลเซียส ครึ่งชีวิตของการดูดซับมีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2

อัตราการแพร่ (Mass diffusivity) จะขึ้นอยู่กับลักษณะ

พื้นผิวของตัวดูดซับ การเคลื่อนที่ของไอออนโครเมียม (VI) เข้าไปภายในรูพรุนของตัวดูดซับ คำนวณได้จากสมการที่ 9 [17, 18]

$$D = \frac{0.03 r_0^2}{t_{1/2}} \quad (9)$$

เมื่อ D หมายถึง อัตราการแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อนาท) และ r_0 หมายถึง รัศมีของตัวดูดซับ (เซนติเมตร) อัตราการแพร่ที่ pH 2.0 มีค่าเท่ากับ 0.000669 ตารางเซนติเมตรต่อนาท การเพิ่มความเข้มข้นของน้ำเสียหุบโหละโครเมียม (VI) มีผลให้อัตราการแพร่มีแนวโน้มลดลง แสดงในตารางที่ 1 ในขณะที่ การเพิ่มอุณหภูมิของน้ำเสียหุบโหละโครเมียม (VI) พบว่า อัตราการแพร่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 3 แสดงความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม ความสามารถในการดูดซับสูงสุด ครึ่งชีวิตของการดูดซับ และอัตราการแพร่ ของการดูดซับโครเมียม (VI) จากตัวดูดซับหลายชนิด

ตารางที่ 3 ความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสม ความสามารถในการดูดซับ ครึ่งชีวิตของการดูดซับและอัตราการแพร่ ของการดูดซับ โครเมียม (VI) จากตัวดูดซับหลายชนิด

ตัวดูดซับ	pH ที่เหมาะสม	q_c	$t_{1/2}$	D	เอกสารอ้างอิง
ขี้เลื่อย	2	121.9	-	-	[10]
ถ่านกัมมันต์	3	74.5	3.75	7.20×10^{-8}	[18]
กากชา	2	31.9	-	-	[23]
ไคโตซานเรซิน	2	47.9	-	-	[6]
ไคโตซานเชื่อมขวาง	3	13	-	-	[7]
ไคโตซานเชื่อมขวางเรซิน	2	1208.4	1.43	6.69×10^{-4}	[งานวิจัยนี้]

เดี่ยว อาจมีกลไกการดูดซับอื่นควบคุมอัตราเร็วของการดูดซับ [21]

3.3. กลไกการดูดซับ

กลไกการดูดซับ หาได้จากแบบจำลอง Intraparticle diffusion ดังแสดงในสมการที่ 10 [19]

$$q_t = k_{i,d} t^{0.5} \quad (10)$$

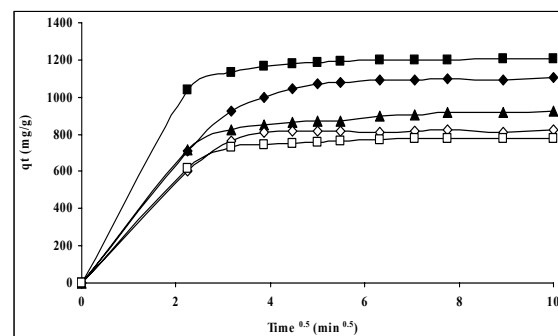
เมื่อ $k_{i,d}$ หมายถึง ค่าคงที่อัตราเร็วการแพร่ของโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับ (มิลลิกรัม ต่อกรัม-นาที่^{0.5})

Feng-Chin Wu [20] อธิบายว่า หนึ่งในเส้นของการทดลอง มีความชันหลายค่า แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นหลายขั้นตอน ต่อเนื่องกัน ความชันในส่วนแรก ($k_{i,1}$) เป็นการดูด

ซับที่ผิวภายนอก ความชันที่สอง ($k_{i,2}$) การดูดซับค่อย ๆ เกิดขึ้น และความชันส่วนที่สาม ($k_{i,3}$) เป็นสมดุลของการดูดซับ เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับมีปริมาณลดลง ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นจาก การแพร่ในรูพรุนของตัวดูดซับที่มีขนาดรูพรุนแตกต่างกัน

การพลอตกราฟระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ควรได้กราฟเส้นตรง ถ้ากระบวนการดูดซับเกี่ยวข้องกับกลไกของการแพร่ภายในอนุภาคและถ้าเส้นตรงที่ได้ผ่านจุดกำเนิด อธิบายได้ว่า กลไกการแพร่ภายในอนุภาคเป็นขั้นตอนการควบคุมอัตราเร็ว ในกรณีที่เส้นตรงไม่ผ่านจุดกำเนิด อธิบายว่า การแพร่ภายในอนุภาคไม่ได้เป็นขั้นตอนจำกัดอัตราเร็วเพียงอย่าง

เมื่อนำข้อมูลการศึกษาความเป็นกรด-ด่างของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะศึกษากลไกการดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 5 พบว่า มีกลไกการดูดซับเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการขนส่งไอออนโครเมียม ผ่านชั้นของเหลวไปยังตัวดูดซับ (Bulk transport) ขั้นตอนที่สองเป็นการขนส่งไอออนของโครเมียมผ่านชั้นฟิล์มของตัวดูดซับ (Film transport) ซึ่งทั้ง 2 ขั้นตอนมีค่าคงที่อัตราเร็ว การแพร่เท่ากับ $k_{i,1}$ และ $k_{i,2}$ ตามลำดับ แสดงในตารางที่ 1 และ ตารางที่ 2 ตามลำดับ



รูปที่ 5 กลไกการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ ของตัวดูดซับที่ pH: ◆ 1.4, ■ 2.0, ▲ 3.0, ◇ 4.0 และ □ 5.0

3.4. เทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะ

พารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับ ได้แก่ พลังงานกระตุ้น (E_a) หาได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrenius's equation) โดยการนำค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับที่สองมาคำนวณ ดังสมการที่ 11 [22]

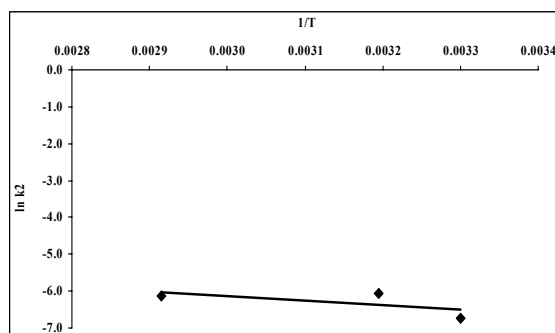
$$k_2 = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (11)$$

เมื่อ k_0 หมายถึง Temperature independent factor (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาท) E_a หมายถึง ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ของการดูดซับ (จุลต่อโมล) T หมายถึง อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ (เคลวิน) และ R หมายถึง ค่าคงที่ของแก๊ส เท่ากับ 8.314 (จุลต่อโมลเคลวิน)

เมื่อนำสมการที่ 11 มาจัดให้อยู่ในสมการเส้นตรงจะได้ ดังสมการที่ 12

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

เมื่อนำผลการศึกษา การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส ของตัวดูดซับมาพลอตกราฟระหว่าง $\ln k_2$ (แกน Y) กับ $1/T$ (แกน X) ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 6 ความชันของเส้นตรงมีค่าเท่ากับ $-(E_a/R)$ และจุดตัดแกน Y มีค่าเท่ากับ $\ln k_0$ คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นที่เกิดขึ้นของการดูดซับน้ำเสียชุบโลหะโครเมียม (VI) ของตัวดูดซับได้มีค่าเท่ากับ 10.14 กิโลจุลต่อโมล ดังแสดงในตารางที่ 4



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k_2$ กับ $1/T$

การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส สามารถนำมาหาการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH^0) และการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS^0) แสดงดังสมการที่ 13 [22]

$$\log \frac{q_e(t)}{C_e(t)} = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303RT} \quad (13)$$

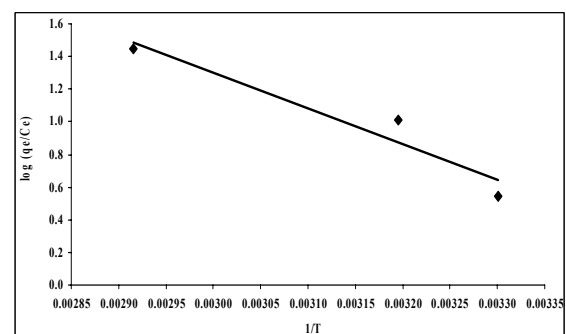
เมื่อ ΔH^0 หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (จุลต่อโมล) และ ΔS^0 หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (จุลต่อโมล-เคลวิน)

เมื่อนำผลการศึกษาการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียชุบโลหะ ที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 70 องศาเซลเซียส ของตัวดูดซับ มาพลอตกราฟระหว่างค่า $\log q_e/C_e$ (แกน Y) กับค่า $1/T$ (แกน X) ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 7 ความชันของเส้นตรงเท่ากับ $\Delta H^0/2.303R$ และจุดตัดแกน Y เท่ากับ $\Delta S^0/2.303R$ ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีและการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี แสดงในตารางที่ 4

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (ΔG^0) คำนวณได้ดังสมการที่ 14 [23]

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระแสดงในตารางที่ 4 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมีค่าลบเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แสดงว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\log q_e/C_e$ กับ $1/T$

ตารางที่ 4 พารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกส์การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ

E_a (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol-K)	ΔG^0 (kJ/mol)		
			30 °C	40 °C	70 °C
10.14	-42.03	0.15	-87.79	-89.30	-93.83

การดูดซับทางกายภาพเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน ๆ มีพลังงานกระตุ้นน้อยกว่า 4.2 กิโลจูลต่อโมล [22] การคำนวณพลังงานกระตุ้นพบว่ามีค่าเท่ากับ 10.14 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่ามากกว่า 4.2 กิโลจูลต่อโมล อธิบายว่าการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ เกิดการดูดซับแบบทางเคมี (Chemisorption) การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของตัวดูดซับ มีค่าเท่ากับ -42.03 กิโลจูลต่อโมล แสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นกระบวนการคายความร้อน ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าเท่ากับ 0.15 กิโลจูลต่อโมล-เคลวิน มีค่าเป็นบวก แสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นมีความไม่เป็นระเบียบมากที่บริเวณผิวรอยต่อของแข็ง-ของเหลว ในระหว่างการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ

M.Hasan และคณะ [24] อธิบายการดูดซับแบบทางกายภาพ พลังงานอิสระมีค่าอยู่ระหว่าง -20 ถึง 0 กิโลจูลต่อโมล ในขณะที่การดูดซับแบบทางเคมี พลังงานอิสระมีค่าอยู่ระหว่าง -80 ถึง -400 กิโลจูลต่อโมล จากผลการคำนวณค่าพลังงานอิสระของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะของตัวดูดซับ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ -90.31 กิโลจูลต่อโมล จึงลงความเห็นว่า การดูดซับเกิดแบบทางเคมี ที่สามารถเกิดขึ้นได้เองและการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดแรงผลักดันที่มากขึ้น เป็นผลให้การดูดซับเกิดได้ดีขึ้น

5. สรุป

การศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ โดยใช้โคโคซานเชื่อมขวางด้วยเอทิลีนไกลคอลไดไกลซิเตอิลเทอร์เรซิน พบว่า ความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ pH 2 ให้ความสามารถในการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะได้ดีที่สุด จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ พบว่าเป็นไปตามสมการ Pseudo-second order อธิบายว่า อัตราเร็วของ

การดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ จะขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และกลไกการดูดซับโครเมียม (VI) ในน้ำเสียขุบโลหะ เกิดขึ้น 2 ขั้นตอน พลังงานกระตุ้นพบว่ามีค่าเท่ากับ 10.14 กิโลจูลต่อโมล เป็นการดูดซับแบบทางเคมี การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีค่าเป็นลบ แสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นกระบวนการคายความร้อน พลังงานอิสระมีค่า -90.31 กิโลจูลต่อโมล แสดงว่า การดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เองและเป็นการดูดซับแบบทางเคมี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนจาก ทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (มจพ.) ขอขอบคุณภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มจพ. ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือสำหรับทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] M.A.F. Almeida and R.A.R.Boaventura, "Chromium precipitation from tanning spent liquids using industrial alkaline residues: A comparative study", Waste Management, Vol.17, 1997, pp.201-209.
- [2] A.P.Padilla and E. L.Tavani, "Treatment of an industrial effluentby reverse osmosis", Desalination, Vol.126, 1999, pp.219-226.
- [3] M.T.Ahmed, S. Taha, R. Maachi and G. Dorange, "The influence of physico-chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration", Desalination, Vol.145, 2002, pp.103-108.
- [4] ธเรศ ศรีสถิตย์ และ ธวัชชัย สิงห์ศิริ, "การใช้ถ่านกัมมันต์จากไม้ยูคาลิปตัส (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.)

และกะดินเทพา (*Acacia mangium Willd.*) เพื่อกำจัดโครเมียมและนิเกิลจากน้ำเสียสังเคราะห์”, วารสารวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมไทย, ปีที่ 20, ฉบับที่ 3, 2549, หน้า 25-37.

[5] วินา ชูโชติ และ มงคล เพ็ญสายใจ, “การดูดซับโครเมียมโดย *Chlorella*”, วารสารพระจอมเกล้าลาดกระบัง, ปีที่ 8, ฉบับที่ 1, 2543, หน้า 26-30.

[6] โกวิทย์ ปิยะมังกลา, จารุวรรณ ตาพัวพันธ์, ปิยวัฒน์ โพธิมมงคลกุล และ ธีรพร กงสมภักดิ์, “จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากโรงงานชุบโลหะโดยใช้ไคโตซานเรซิน”, วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 18 ฉบับที่ 1, 2551, หน้า 68-79.

[7] S.P. Ramnani and S. Sabharwal, “Adsorption behavior of Cr (VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr (VI)”, Reactive & Functional Polymers, Vol.66, 2006, pp. 902-909.

[8] N.K. Hamadi, X.D. Chen, M.M. Farid and G.Q. Lu, Max, “ Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust”, Chemical Engineering Journal, Vol.84, 2001, pp. 95-105.

[9] G.Rojas, J.Silva, J.A. Flores, A.Rodriguez, M.Ly and H.Maldonado, “Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan”, Separation and Purification Technology, Vol.44, 2005, pp.31-36.

[10] M.Uysal and I.Ar, “Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions” Journal of Hazardous Materials, Vol.149, 2007, pp. 482-491.

[11] Y.S.Ho and G.Mckay, “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat” Water Research, Vol.34, 2000, pp. 735-742.

[12] K.G.Bhattacharyya and A.Sharma, “*Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a

case study with aqueous Congo Red solution”, Journal of Environmental Management, Vol.71, 2004, pp. 217-229.

[13] A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M. Abed El Geleel, “Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 127, 2005, pp.211-220.

[14] A.L. Ahmad, S. Sumathi and B.H. Hameed, “Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies”, Water Research, Vol.39, 2005, pp.2483-2494.

[15] C.Septhum, S.Rattanaphani, J.B.Bremner and V.Rattanaphani, “An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan”, Journal of Hazardous Materials, Vol.148, 2007, pp.185-191.

[16] Y.Sag and Y. Aktay, “Kinetic studied on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*”, Biochemical Engineering Journal, Vol. 12, 2002, pp.143-153.

[17] K.Biswas, D.Bandhoyapadhyay and U.C.Ghosh, “Adsorption kinetics of fluoride on iron (III)-zirconium (IV) hydrid oxide” Adsorption, Vol.13, 2007, pp.83-94.

[18] L.Khezami and R.Capart, “Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies”, Journal of Hazardous Materials, Vol.123, 2005, pp.223-231.

[19] M.Jansson-Charrier, E.Guibal, J.Roussy, B.Delanghe and P.Le Cloirec, “Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium”, Water Research, Vol.30, 1996, pp. 465-475.

[20] F.-C.Wu, R.-L.Tseng, and R.-S.Juang, “Role of pH in metal adsorption from aqueous solution containing chelating agents on chitosan”, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.38, 1999, pp.270-275.

- [21] Ö.Gerçel and H.F.Gerçel, “Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*”, Chemical Engineering Journal, Vol.132, 2007, pp. 289-297.
- [22] E.I.Unuabonah, K.O.Adebawale and B.I.Olu-Owolabi, “Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay”, Journal of Hazardous Materials, Vol.144, 2007, pp.386-395.
- [23] E.Malkoc and Y.Nuhoglu, “Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies”, Separation and Purification Technology, Vol.54, 2007, pp. 291-298.
- [24] M.Hasan, A.L.Ahmad and B.H.Hameed, “Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads”, Chemical Engineering Journal, Vol.136, 2007, pp.164-172.