

จลนศาสตร์และไอโซเทอมการดูดซับแอมโมเนียโดยใช้เปลือกไข่ Kinetic and Adsorption Isotherm of Ammonia Using Egg Shell Powder

รวินิภา ศรีมูล^{1*} และ วิทยา คณาวงษ์¹
Rawinipa Srimoon^{1*} and Vittaya Kanavong¹

บทคัดย่อ

ศึกษาการดูดซับแอมโมเนียโดยใช้เปลือกไข่ชนิดผงแบบธรรมดาและแบบปลดโปรตีน พบว่า การดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับและความเข้มข้นของสารละลาย ร้อยละของการดูดซับจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที ซึ่งเป็นเวลาเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ การละลายของเปลือกไข่ทั้งสองชนิดทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ร้อยละของการดูดซับแอมโมเนียของเปลือกไข่ธรรมดาและเปลือกไข่ปลดโปรตีน เท่ากับ 91.53 ± 2.42 และ 76.17 ± 1.43 ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติพบว่าเปลือกไข่ธรรมดาดูดซับแอมโมเนียได้มากกว่าเปลือกไข่ปลดโปรตีนอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$) เนื่องจากเปลือกไข่ธรรมดามีการละลายต่ำกว่าทำให้สามารถดูดซับได้ดีกว่า จลนศาสตร์ของการดูดซับเป็นไปตามสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม มีค่าคงที่อัตรา 0.00852 และ 0.00461 นาที⁻¹ สำหรับเปลือกไข่ธรรมดาและเปลือกไข่ปลดโปรตีน ตามลำดับ เมื่อศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่า สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ ความสามารถในการดูดซับของเปลือกไข่ธรรมดาและเปลือกไข่ปลดโปรตีน มีค่าเท่ากับ 51.813 และ 46.512 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งให้เห็นว่าการดูดซับเป็นแบบพื้นผิวชั้นเดียว ผลการวิจัยในครั้งนี้แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการใช้เปลือกไข่เป็นตัวดูดซับแอมโมเนียในน้ำเสีย ซึ่งนอกจากจะช่วยบำบัดน้ำเสียได้แล้วยังช่วยลดปริมาณเปลือกไข่เหลือทิ้งได้อีกทางหนึ่งด้วย

คำสำคัญ: แอมโมเนีย เปลือกไข่ ไอโซเทอมการดูดซับ

¹ Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-OK, Chanthaburi Campus. 22210
* Corresponding author: โทรศัพท์ 081-7155329 อีเมล little_nicky@hotmail.com

Abstract

Adsorption study of ammonia using normal and non-protein eggshell powder showed that when the initial concentration and adsorbent dosage increased, the adsorption increased. The removal attained the equilibrium was at 30 minutes. Dissolution of eggshell made the pH of the solution increased. The percentage of removal using normal and non-protein eggshell were 91.53 ± 2.42 and 76.17 ± 1.43 , respectively. Normal eggshell adsorbed ammonia was better than non-protein eggshell significantly ($p < 0.05$). That was because of the lower dissolution of normal eggshell. The kinetic sorption data followed the pseudo-first order reaction. The rate constants were found to be 0.00852 and 0.00461 min^{-1} for normal and non-protein eggshell, respectively. The data was fitted to the Langmuir adsorption isotherm, which was the monolayer sorption occurred. Adsorption capacity for normal and non-protein eggshell were 51.813 and 46.512 mg/g, respectively. From the study, it could be concluded that it was possible to develop the adsorbing materials from eggshell for wastewater treatment and also decreasing the waste materials.

Keywords: Ammonia, Egg shell, Adsorption isotherm

บทนำ

สารประกอบแอมโมเนียในน้ำมี 2 รูปแบบที่สำคัญ ได้แก่ แอมโมเนียอิสระ (NH_3) และแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) มาจากการขับถ่ายของเสียของสิ่งมีชีวิตในน้ำรวมถึงการเน่าเสียของกากอาหาร [1] ปริมาณแอมโมเนียทั้งสองรูปแบบขึ้นกับ pH และอุณหภูมิ [2] โดยปกติน้ำที่เป็นกลางแอมโมเนียจะอยู่ในรูปของแอมโมเนียมไอออนมากกว่า แต่ถ้า pH สูงขึ้นจะพบแอมโมเนียมากขึ้น แอมโมเนียเป็นพิษต่อระบบหายใจและทำให้ผิวหนังของสัตว์น้ำระคายเคือง มีผลเสียต่อระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพเพราะทำให้อัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนในระบบต่ำลง และเป็นพิษต่อแบคทีเรียที่สร้างมีเทน [3] นอกจากนี้แหล่งคั่งของพิษและพิษน้ำอื่น ๆ ยังชอบใช้แอมโมเนียมากกว่าไนเตรต เนื่องจากสามารถนำไปใช้สร้างกรดอะมิโนได้โดยตรง [4] เมื่อปริมาณแอมโมเนียในน้ำสูงขึ้น การเจริญเติบโตของแหล่งคั่งของพิษและพิษน้ำเหล่านี้สูงตามไปด้วย ทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (eutrophication) ปริมาณออกซิเจนละลายในน้ำจะต่ำลง

การบำบัดแอมโมเนียในน้ำมีหลายวิธี เช่น การใช้กระบวนการทางชีวภาพ การไล่ด้วยอากาศ การตกตะกอนทางเคมี และการเติมคลอรีน [5,6] กระบวนการดูดซับเป็นวิธีบำบัดแอมโมเนียที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง ทำได้ง่าย และไม่มีขั้นตอนการกำจัดสเลจ [7] ปัจจุบันมีการใช้ซีโอไลต์ดูดซับแอมโมเนียที่เกิดขึ้นในบ่อเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ โดยใช้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียมไอออนกับโซเดียมไอออนที่อยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ [8] แต่ซีโอไลต์มีราคาสูงทำให้กระบวนการกำจัดแอมโมเนียมีต้นทุนสูงตามไปด้วย [9] การใช้เปลือกไข่ซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เหมาะสมในการใช้เป็นตัวดูดซับจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากองค์ประกอบหลักของเปลือกไข่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ร้อยละ 94 โดยน้ำหนัก [10,11] สามารถดูดซับโลหะหนักและสารอินทรีย์โดยการแลกเปลี่ยนไอออนและการดูดซับภายในรูพรุน ซึ่งมีจำนวนมาก ตั้งแต่ 7,000 – 17,000 รูต่อฟอง มีทั้งรูพรุนขนาดใหญ่ 0.022 – 0.029 มิลลิเมตร และ รูพรุนขนาดเล็ก 0.0038 – 0.0054 มิลลิเมตร ตามลำดับ [12] ในเยื่อเปลือกไข่มีสารเชิงซ้อนโปรตีนมิโคโพลีแซคคาไรด์ ประมาณร้อยละ 4 ของน้ำหนักเปลือกไข่ โครงสร้างประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (COOH^-) หมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) และหมู่ซัลเฟต (SO_4^{2-}) จำนวนมากที่สามารถสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารอินทรีย์และโลหะหนักได้ [13] สำหรับการวิจัยในครั้งนี้ จะศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ (sorption kinetic) และไอโซเทอมการดูดซับ

(adsorption isotherm) ของแอมโมเนียโดยใช้เปลือกไข่ชนิดผงแบบธรรมดาและแบบปลดโปรตีน เพื่อให้เข้าใจกลไกการดูดซับแอมโมเนีย รวมทั้งศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ การละลายของเปลือกไข่ที่มีผลต่อ pH ของสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนีย และปริมาณเปลือกไข่ที่ใช้

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการ

1. การเตรียมสารเคมีและเครื่องมือวิเคราะห์

สารละลายมาตรฐานแอมโมเนีย (NH_4Cl) เข้มข้น 100 มิลลิกรัมแอมโมเนียต่อลิตร สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ สารละลายฟีนอล ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) ผสมกับ ไดโซเดียมไนโตรพรัสไซด์ ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เข้มข้น 0.5 โมลาร์ สารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaOCl) เข้มข้น 150 มิลลิกรัม active chlorine และ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เข้มข้นร้อยละ 20 โดยมวลต่อปริมาตร สารทุกชนิดใช้เกรดวิเคราะห์ (AR grade) การวิจัยใช้วิธี Bottle point method [14] ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เขย่าสารละลายด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ทุกการทดลองจะเตรียมชุดควบคุมที่ไม่เติมเปลือกไข่เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ วิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียตามวิธีการของ Strickland and Parsons [15] โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานแอมโมเนีย เข้มข้น 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิกรัมแอมโมเนียต่อลิตร ดวงสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียหรือสารละลายตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตลงไป 0.2 มิลลิลิตร ตามด้วยสารละลายฟีนอล 0.3 มิลลิลิตร และสารละลายไฮโปคลอไรต์ 0.3 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 630 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ของ Libra S22 Biochrom คำนวณปริมาณแอมโมเนียเทียบกับกราฟมาตรฐาน

2. การเตรียมตัวอย่างเปลือกไข่ชนิดผง

ล้างเปลือกไข่ให้สะอาด ผึ่งให้แห้ง บดให้ละเอียด แบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ 1 ลอกเยื่อเปลือกไข่ด้านในออก (เปลือกไข่ธรรมดา, normal eggshell) ส่วนที่ 2 แช่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้นร้อยละ 20 นาน 5 วัน แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น (เปลือกไข่ปลดโปรตีน, non-protein eggshell) นำเปลือกไข่ทั้งสองชนิดไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 ± 10 องศาเซลเซียส เก็บในที่แห้ง และอุณหภูมิห้อง

3. ปัจจัยในการดูดซับแอมโมเนียโดยเปลือกไข่ชนิดผง

3.1 เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (contact time) และ การละลายของเปลือกไข่ต่อ pH ของสารละลาย

ชั่งเปลือกไข่ 4.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร วัด pH และเก็บตัวอย่างวิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียที่เวลา 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที สร้างกราฟระหว่างร้อยละของการดูดซับและการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายที่เวลาต่างๆ

3.2 ความเข้มข้นของแอมโมเนียต่อการดูดซับ

ชั่งเปลือกไข่ 4.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียเข้มข้น 50, 100, 150, 250 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียที่เวลา 30 นาที สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายแอมโมเนีย กับ ความเข้มข้นของแอมโมเนียที่ถูกดูดซับ และ ร้อยละของการดูดซับ

3.3 ปริมาณเปลือกไข่ต่อการดูดซับ

ชั่งเปลือกไข่ 1, 2, 3, 4 และ 5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียที่เวลา 30 นาที สร้างกราฟระหว่างร้อยละของการดูดซับกับปริมาณเปลือกไข่

3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

ในแต่ละการทดลองทำซ้ำ 3 ครั้ง รายงานผลในรูปของค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของร้อยละการดูดซับแอมโมเนียด้วยเปลือกไข่ชนิดผงแบบธรรมดาและแบบปลดโปรตีนด้วยสถิติ t-test

4. จลนศาสตร์ของการดูดซับ (sorption kinetic)

ซึ่งเปลือกไข่ 4.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 150 มิลลิลิตร เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียที่เวลา 10, 20, 30, 60 90 และ 120 นาที สร้างกราฟจลนศาสตร์การดูดซับภายใต้สมมติฐานว่า การดูดซับแอมโมเนียด้วยเปลือกไข่ชนิดผงเป็นไปตามสมการของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first-order reaction) ที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) ของ Lagergren [16] ดังสมการที่ (1) และ (2)



$$\log \frac{C}{C_s} = \frac{K}{2.303} t \quad (2)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร), C_s คือ ความเข้มข้นของสารที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร), t คือ เวลา (นาที) และ K คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (นาที⁻¹)

5. ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm)

สร้างกราฟไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) และไอโซเทอมการดูดซับของ ฟรุนดลิช (Freundlich adsorption isotherm) [17] ดังสมการที่ (3) และ (4)

$$\frac{C_s}{C_s} = \frac{1}{ab} + \frac{C_s}{a} \quad (3)$$

$$\ln C_s = \ln Kf + \frac{1}{n} \ln C_s \quad (4)$$

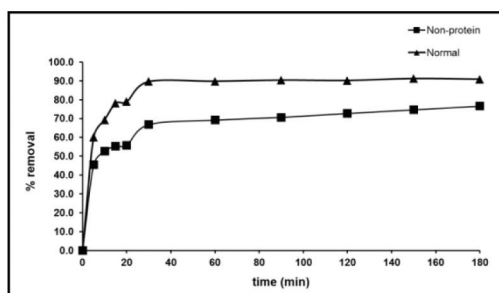
เมื่อ C_s คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (มิลลิกรัม) ต่อมวลของตัวดูดซับ (มิลลิกรัม) ที่ภาวะสมดุล, C_e คือ ความเข้มข้นของสารที่ภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร), a คือ ความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) (มิลลิกรัมต่อกรัม), b คือ ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับของแลงเมียร์ (adsorption energy constant) (ลิตรต่อมิลลิกรัม), Kf คือ ความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ 1/n คือ ความแรงของการดูดซับ (adsorption intensity) ตามสมการของฟรุนดลิช วิเคราะห์ความสอดคล้องของการดูดซับกับไอโซเทอมทั้งสองแบบโดยใช้ค่า r^2

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. ปัจจัยในการดูดซับแอมโมเนียโดยใช้เปลือกไข่ชนิดผง

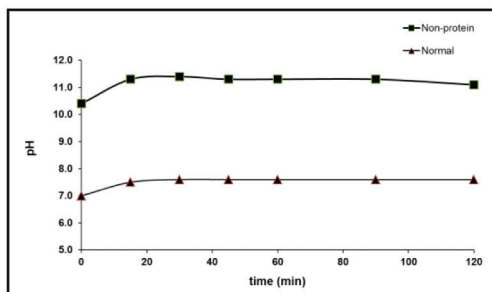
1.1 เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (contact time) และ การละลายของเปลือกไข่ต่อ pH ของสารละลาย

จากผลการทดลอง การดูดซับแอมโมเนียเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการดูดซับ โดยเฉพาะในช่วง 30 นาทีแรก อัตราการดูดซับเพิ่มขึ้นเร็วมาก เนื่องจากที่ว่างบนผิวของเปลือกไข่ที่สามารถดูดซับได้มีจำนวนมาก แต่เมื่อเวลาผ่านไป ที่ว่างเหล่านั้นมีจำนวนน้อยลง ทำให้อัตราการดูดซับช้าลงและคงที่ในที่สุด (ภาพที่ 1) แนวโน้มเช่นนี้สอดคล้องกับการดูดซับแอมโมเนียด้วยถ่านกัมมันต์ (activated carbon) [18]



ภาพที่ 1 การดูดซับแอมโมเนียโดยเปลือกไข่ที่เวลาต่างๆ

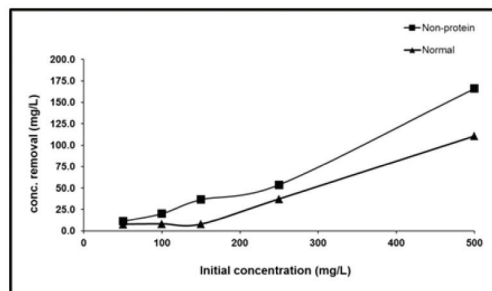
เมื่อทดลองวัด pH ของสารละลายที่เวลาต่างๆ พบว่า pH เริ่มต้นของสารละลายแอมโมเนียที่เตรียมจากแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) มีค่าเท่ากับ 5.78 การละลายของเปลือกไข่ทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น โดยเปลือกไข่ปลดโปรตีนทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มมากกว่าเปลือกไข่แบบธรรมดาร้อยละ 50 ที่เวลาเข้าสู่สมดุลของการดูดซับคือ 30 นาที (ภาพที่ 2) เนื่องจากเปลือกไข่ปลดโปรตีนไม่มีเยื่อเปลือกไข่ติดอยู่ จึงละลายได้ดีกว่า ทำให้ pH เพิ่มขึ้นมากกว่า pH ที่เพิ่มขึ้นของการละลายของเปลือกไข่มาจากการละลายของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) [13]



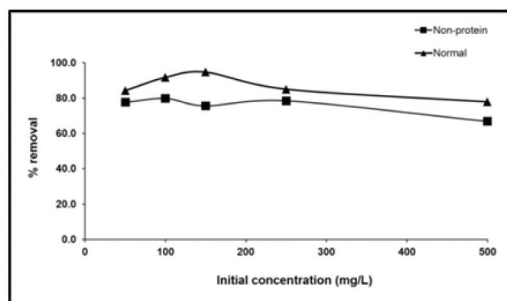
ภาพที่ 2 การเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายแอมโมเนียจากการละลายของเปลือกไข่

1.2 ความเข้มข้นของแอมโมเนียต่อการดูดซับ

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของแอมโมเนีย ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 3) เนื่องจากอัตราการถ่ายเทมวล (mass transfer) ที่มีมากเป็นผลมาจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสารบนตัวดูดซับกับความเข้มข้นของสารในสารละลาย (concentration gradient) [7] แต่เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารในขณะที่ปริมาณตัวดูดซับคงที่ ทำให้ร้อยละของการดูดซับคงที่ (ภาพที่ 4) เพราะถูกจำกัดด้วยที่ว่างบนผิวตัวดูดซับ



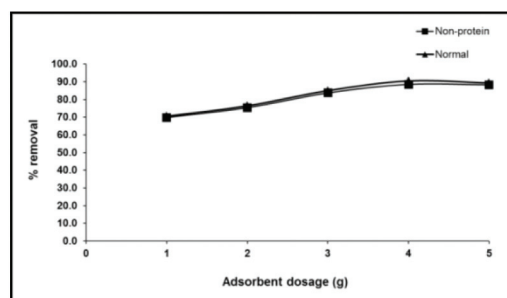
ภาพที่ 3 ปริมาณการดูดซับแอมโมเนียบนเปลือกไข่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนีย



ภาพที่ 4 ร้อยละของการดูดซับแอมโมเนียบนเปลือกไข่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนีย

1.3 ปริมาณเปลือกไข่ต่อการดูดซับ

จากผลการทดลอง พบว่า การดูดซับแอมโมเนียเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเปลือกไข่ (ภาพที่ 5) และร้อยละของการดูดซับแอมโมเนียสูงสุดเมื่อใช้เปลือกไข่ 4 กรัม แต่เมื่อเพิ่มเปลือกไข่เป็น 5 กรัม การดูดซับลดลงร้อยละ 1.27 และ 0.31 สำหรับเปลือกไข่ธรรมชาติและเปลือกไข่ปลอดโปรตีน ตามลำดับ ในช่วงแรกการเพิ่มปริมาณเปลือกไข่เป็นการเพิ่มพื้นที่ว่างที่สามารถดูดซับแอมโมเนียไว้ได้ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Moussavi et al. [7] ซึ่งทดลองใช้ซีโอไลท์ธรรมชาติดูดซับแอมโมเนีย พบว่า การดูดซับเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 31.5 เป็นร้อยละ 84.8 เมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลท์จาก 1 กรัมต่อลิตร เป็น 10 กรัมต่อลิตร และหลังจากนั้นการดูดซับคงที่ เนื่องจากพื้นที่ว่างถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของแอมโมเนียแล้ว



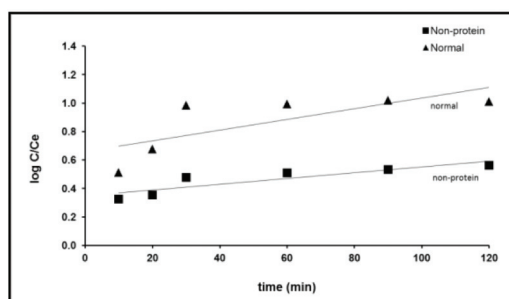
ภาพที่ 5 ร้อยละการดูดซับแอมโมเนียบนเปลือกไข่เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวดูดซับ

เมื่อเปรียบเทียบร้อยละของการดูดซับแอมโมเนีย ระหว่างเปลือกไข่ทั้ง 2 ชนิด พบว่า ร้อยละการดูดซับแอมโมเนียของเปลือกไข่ธรรมชาติและเปลือกไข่ปลดโปรตีน เท่ากับ 91.53 ± 2.42 และ 76.17 ± 1.43 ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติพบว่า เปลือกไข่ธรรมชาติดูดซับแอมโมเนียได้ดีกว่าเปลือกไข่ปลดโปรตีนอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเปลือกไข่ธรรมดามีการละลายน้อยกว่าเพราะยังมีเยื่อเปลือกไข่ติดอยู่ด้านใน จึงมีพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับมากกว่าเปลือกไข่ปลดโปรตีน ร้อยละของการดูดซับจึงสูงกว่า นอกจากนี้ เปลือกไข่ปลดโปรตีนเมื่อละลายลงในสารละลายแล้วมีผลทำให้ pH ของสารละลายสูงกว่า และเมื่อ pH สูงขึ้น แอมโมเนียจะอยู่ในรูปของแอมโมเนียอิสระ (NH_3) มากขึ้น จึงเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การดูดซับแอมโมเนียด้วยเปลือกไข่ปลดโปรตีน มีค่าต่ำกว่าเปลือกไข่ธรรมชาติ

2. จลนศาสตร์ของการดูดซับ (sorption kinetic)

จากการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับของแอมโมเนียโดยใช้เปลือกไข่ชนิดผง ภายใต้สมมติฐานว่า การดูดซับแอมโมเนียด้วยเปลือกไข่ชนิดผงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first-order reaction) ที่ผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) ดังสมการที่ (1) และ (2) กราฟที่ได้เป็นไปตามภาพที่ 6 คำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม หรือ K จากความชันของกราฟ เท่ากับ 0.00852 และ 0.00461 นาที⁻¹ สำหรับเปลือกไข่ธรรมชาติและเปลือกไข่ปลดโปรตีน ตามลำดับ การดูดซับที่เป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม แสดงให้เห็นว่า อัตราเร็วของการดูดซับขึ้นกับสารตั้งต้น นั่นคือ ความเข้มข้นของแอมโมเนีย สอดคล้องกับผลการทดลองที่พบว่าปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของแอมโมเนีย

จากการศึกษาการดูดซับแอมโมเนียโดยใช้ตัวดูดซับหลายชนิดสอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม [22,23] นอกจากนี้ กลไกการดูดซับมี 2 ขั้นตอนหลัก คือ ขั้นตอนการแพร่ของสารบนตัวดูดซับ (film diffusion) และขั้นตอนการแพร่ของโมเลกุลสารเข้าสู่รูพรุน (intraparticle diffusion) ขั้นตอนแรกเกิดขึ้นได้เร็วมาก โดยเฉพาะเมื่อในระบบมีความแตกต่างของความเข้มข้นของสารบนตัวดูดซับกับความเข้มข้นของสารในสารละลายสูงๆ แต่ขั้น intraparticle diffusion เกิดได้ช้ากว่ามาก จึงมักเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ (rate-controlling step) [21]



ภาพที่ 6 กราฟของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมของการดูดซับแอมโมเนีย

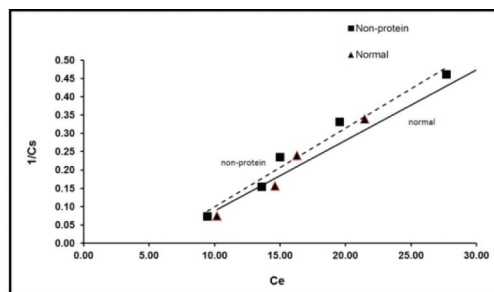
3. ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm)

เมื่อสร้างไอโซเทอมการดูดซับของแกละเมียร์และไอโซเทอมการดูดซับของฟรุตลิช ดังสมการที่ (3) และ (4) พบว่า การดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของแกละเมียร์มากกว่า พิจารณาจากค่า r^2 (ตารางที่ 1) การดูดซับที่สอดคล้องกับสมการของแกละเมียร์ (ภาพที่ 7) แสดงให้เห็นถึงการดูดซับเป็นแบบพื้นผิวชั้นเดียว (monolayer adsorbed model) พื้นที่ว่างบนผิวของของเปลือกไข่จับกับโมเลกุลของแอมโมเนียได้เพียง 1 โมเลกุล [22] เมื่อคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับ (adsorption capacity) ของเปลือกไข่ธรรมชาติและเปลือกไข่ปลดโปรตีน โดยพิจารณาจากค่า a ในสมการของแกละเมียร์ มีค่า 51.813 และ 46.512 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Englert and Rubio [19] และ Bernal and Lopez-Real [20] ที่ศึกษาการดูดซับแอมโมเนียโดยใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติ พบว่า การดูดซับเป็นไปตามไอโซเทอมของแกละเมียร์ มีค่าความสามารถในการดูดซับอยู่ระหว่าง 11.4 – 14.8 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 8.149 – 15.169 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ค่า correlation constant (r^2) และค่าคงที่ตามสมการแกละเมียร์

ชนิดของเปลือกไข่	r^2		ค่าคงที่ตามสมการแกละเมียร์	
	แกละเมียร์	ฟรุตลิช	a	b
เปลือกไข่ธรรมชาติ	0.9722	0.9465	51.813	-0.185
เปลือกไข่ปลดโปรตีน	0.9717	0.9436	46.512	-0.187

หน่วยของ a = mg/g, b = L/mg



ภาพที่ 7 ไอโซเทอมการดูดซับตามสมการของแกละเมียร์

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาการดูดซับแอมโมเนียโดยใช้เปลือกไข่ชนิดผึ่งทั้งแบบธรรมชาติและแบบปลดโปรตีน พบว่า การดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับและความเข้มข้นของสารละลาย แต่ร้อยละของการดูดซับจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที ซึ่งเป็นเวลาเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ การละลายของเปลือกไข่ทั้งสองชนิดทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ร้อยละของการดูดซับแอมโมเนียของเปลือกไข่ธรรมชาติสูงกว่าเปลือกไข่ปลดโปรตีน เนื่องจากการละลายที่ต่ำกว่าทำให้มีพื้นที่สำหรับดูดซับได้มากกว่า จลนศาสตร์การดูดซับเป็นไปตามสมการของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม แสดงให้เห็นว่า อัตราเร็วของการดูดซับขึ้นกับสารตั้งต้น คือ ความเข้มข้นของแอมโมเนียในน้ำ เมื่อศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่า สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแกละเมียร์ชี้ให้เห็นว่าการดูดซับเป็นแบบพื้นผิวชั้นเดียวและบนผิวหน้าของตัวดูดซับ

สามารถจับกับสารได้เพียงหนึ่งโมเลกุล จากผลการวิจัยในครั้งนี้แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการใช้เปลือกไข่เป็นตัวดูดซับแอมโมเนียในน้ำเสีย ซึ่งนอกจากจะช่วยบำบัดน้ำเสียได้ดีแล้วยังช่วยลดปริมาณเปลือกไข่เหลือทิ้งได้อีกทางหนึ่งด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสาขาวิทยาศาสตร์ประยุกต์และเทคโนโลยีชีวภาพ คณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรมการเกษตร ที่เอื้อเพื่อสถานที่ในการทำวิจัย และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก สำหรับการอุดหนุนทุนสำหรับการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ip, Y.K., Chew, S.F. and Randall, D.J. (2001). Ammonia toxicity, tolerance and excretion. In : Wright, P.A. and Anderson, P.M. (Eds.). **Fish Physiology, Nitrogen Excretion**. 20, 109-148.
- [2] Körner, S., Das, S.K., Veenstra, S. and Vermaat, J.E. (2001). The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*. **Aquatic Botany**. 71, 71–78.
- [3] Wang, S., Wu, X., Wang, Y., Li, Q. and Tao, M. (2008). Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**. 15, 933–937.
- [4] มนุดี หังสฤกษ์. (2531). **สมุทรศาสตร์เคมี**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 329 หน้า.
- [5] Wenjun, L., Di., W., Xin, S., Lixiong, W. and Lei, S. (2012). Removal of organic matter and ammonia nitrogen in azodicarbonamide wastewater by a combination of power ultrasound radiation and hydrogen peroxide. *Energy, Resources and Environmental Technology*. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. 20(4), 754 – 759.
- [6] Lin, L., Chen, J., Xu, Z., Yuan, S., Cao, M, Liu, H. and Lu, X. (2009). Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: A pilot-scale study. **Journal of Hazardous Materials**. 168, 862 –867.
- [7] Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M. and Sabouti, R.M. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**. 171, 1159 – 1169.
- [8] Siljeg, M., Foglarb, L. and Kukucka, M. (2010). The ground water ammonium sorption onto Croatian and Serbian clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**. 178, 572 – 577.
- [9] จริญญา บุญกาญจน์, จิตติมา ทิพย์สุขุม, วโรชา พิทักษ์วงศ์ และ จรรยา อินทมณี. (2552). การดูดซับแอมโมเนียโดยใช้สารดูดซับที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร. การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ครั้งที่ 7 : 21 - 22 พฤษภาคม 2552. หน้า 82 - 87.
- [10] Tsai, W.T., Yang, J.M., Lai, C.W., Cheng, Y.H., Lin, C.C. and Yeh, C.W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource Technology**. 97, 488 – 493.
- [11] Stadelman, J.W. and Cotterill, J.O. (1986). **Egg Science and Technology**. USA. : AVI Publishing Company Inc.

- [12] ยุวัฒน์ ปรมีศนาภรณ์. (2544). **การพัฒนาวัสดุดูดซับจากเปลือกไข่เพื่อกำจัดแคดเมียม**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการทรัพยากรชีวภาพ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [13] Tullet, S.G. (1987). **Egg Shell Formation and Quality**. UK : Butterworth Co.Ltd.
- [14] Mohan, S.V., Chandrasekhar, N. and Karthikeyan, J. (2002). Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents : a kinetic and mechanistic study. **Journal of Hazardous Materials**. 90, 189-204.
- [15] Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R. (1997). **A Practical Handbook of Seawater Analysis**. 2nd Edition. Canada : Fisheries Research Board of Canada.
- [16] Wen, D., Ho, Y.S and Tang, X. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. **Journal of Hazardous Materials**. 133, 252 – 256.
- [17] Kucic, D., Markic, M. and Briski, F. (2012). Ammonium adsorption on natural zeolite (cliptilolite) : adsorption isotherms and kinetics modeling. **The Holistic Approach to Environment**. 2(4), 145-158.
- [18] Ghauri, M., Tahir, M., Abbas, T., Khurram, M.S. and Shehzad, K. (2012). Adsorption studies for the removal of ammonia by thermally activated carbon. **Science International (Lahore)**. 24(4), 411-414.
- [19] Englert, A.H. and Rubio, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Minerals Process**. 75, 21 – 29.
- [20] Bernal, M. P., Lopez-Real, J.M. (1993). Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. **Bioresource Technology**. 43, 27 – 33.
- [21] Robinson, S.M., Arnold, W.D. and Byers, C.H. (1994). Mass-transfer mechanisms for zeolite ion-exchange in waste-water treatment. **AIChE Journal**. 40, 2045 – 2054.
- [22] Sanuel, D.F. and Osman, M.A. (1987). **Adsorption Processes for Water Treatment**. USA : Butterworths Publishers.
- [23] Moussavi, G. and Khosravi, R. (2010). Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes : parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. **Journal of Hazardous Materials**. 183, 724 – 730.