ISSN 3027-6357 (Print)
ISSN 3027-6365 (Online)

วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี Homepage : *http://li01.tci-thaijo.org/index.php/tstj*
ปีที่ 32 ฉบับที่ 1 (มกราคม-กุมภาพันธ์ 2567) หน้า [63-76]

การกำจัดกรดฮาโลอะซิติกในสระว่ายน้ำด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกลูกหยี

Removal of Haloacetic Acid in Swimming Pool by Activated Carbon from *Dialium cochinchinensis* shell

เมมุน ซัตตาร์[1] , ปัณณวิชญ์ เด่นสุมิตร[1], ฟารีดา หะยีเย๊ะ[2,*]

[1]คณะวิทยาศาสตร์การกีฬาและสุขภาพ มหาวิทยาลัยการกีฬาแห่งชาติ ยะลา 95000

[2]คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปัตตานี 94000

Memoon Sattar[1], Pannawit Densumit[2], Fareeda Hayeeye[2,*]

[1]Faculty of Sports and Health Science, Thailand National Sports University, Yala 95000

[2]Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000

Received 7 September 2023; Received in revised 15 November 2023; Accepted 23 November 2023

บทคัดย่อ

สระว่ายน้ำนิยมใช้ระบบคลอรีนในกระบวนการฆ่าเชื้อโรคแต่ทั้งนี้เมื่อสารอินทรีย์ละลายน้ำทำปฏิกิริยากับสารกลุ่มคลอรีนจะทำให้เกิดสารตกค้างกลุ่มกรดฮาโลอะซิติก (HAAs) ที่จัดว่าเป็นสารก่อมะเร็ง งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อกำจัด HAAs ด้วยกระบวนการดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเปลือกลูกหยี (DSAC) ที่ผ่านกระบวนการเผาและกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ ที่อุณหภูมิ 450 °C ศึกษาคุณลักษณะของ DSAC ได้แก่ สัณฐานวิทยา พื้นที่ผิว องค์ประกอบของธาตุ และค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ นอกจากนี้ ยังศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับ HAAs บน DSAC ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ HAAs สังเคราะห์ (25 - 300 $\mu g\ L^{-1}$) ปริมาณตัวดูดซับ (0.1 - 0.6 g) และเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่สภาวะสมดุล พบว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียมและการดูดซับสอดคล้องกับสมการของแลงเมียร์โดยมีปริมาณการดูดซับแบบชั้นเดียวสูงสุด 312.50 $\mu g\ g^{-1}$ อีกทั้ง DSAC สามารถกำจัด HAAs ของน้ำในสระว่ายน้ำจริงได้สุงสุดถึงร้อยละ 95.45 ดังนั้น DSAC สามารถเป็นอีกทางเลือกของตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ: กรดฮาโลอะซิติก; การดูดซับ; ถ่านกัมมันต์; เปลือกลูกหยี

***ผู้รับผิดชอบบทความ:** fareeda.ha@psu.ac.th

doi: 10.14456/tstj.2024.6

Abstract

Chlorination is commonly used for disinfection in swimming pools. However, residues of haloacetic acid (HAAs), classified as carcinogenic, are formed. Therefore, the aim of this research is the removal of HAAs by adsorption on activated carbon from *Dialium cochinchinensis* shell (DSAC) which were carbonized and activated with $ZnCl_2$ at 450 °C. The DSAC was characterized in terms of morphology (SEM), specific surface area, elemental composition and point of zero charge (pH_{pzc}). Additionally, the initial concentration of synthetic HAAs (25 - 300 Cambria g L^{-1}) and the amount of DSAC (0.1 - 0.6 g) and contact time were investigated. The results indicate that the kinetic of adsorption is best fit by pseudo-second-order model. The Langmuir adsorption isotherm fits well, with a maximum monolayer adsorption value of 312.50 $\mu g\ g^{-1}$. Furthermore, DSAC could remove up to 95.45% of HAAs from swimming pool water, making it an effective alternative adsorbent.

Keywords: Haloacetic acid; Adsorption; Activated carbon; *Dialium cochinchinensis* shell

1. บทนำ

การว่ายน้ำเป็นการออกกำลังกายที่ผู้คนทั่วไปชื่นชอบ แต่ทั้งนี้การว่ายน้ำก็อาจก่อให้เกิดโรคตามมาได้หากน้ำในสระว่ายน้ำไม่สะอาดและมีเชื้อโรคสะสม ดังนั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีกระบวนการฆ่าเชื้อโรคในสระว่ายน้ำ โดยกระบวนการฆ่าเชื้อโรคในน้ำมีหลายวิธี เช่น การให้ความร้อน การใช้โอโซน การตกตะกอน และการเติมสารเคมี [1] ทั้งนี้กระบวนการฆ่าเชื้อโรคในสระว่ายน้ำที่นิยมใช้คือ การเติมคลอรีนหรือสารประกอบคลอรีนซึ่งจัดเป็นสารฆ่าเชื้อโรคที่มีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคได้ดี สะดวกต่อการใช้ หาซื้อได้ง่าย และมีราคาถูก แต่อย่างไรก็ตาม การฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีนนั้น เมื่อสารอินทรีย์ละลายน้ำทำปฏิกิริยากับสารกลุ่มคลอรีนจะทำให้เกิดสารตกค้างจากการฆ่าเชื้อโรค (disinfection by-products, DBPs) ซึ่งสารเคมีตกค้างที่เกิดในกระบวนการฆ่าเชื้อโรคกลุ่มใหญ่ คือ สารกลุ่มไตรฮาโลมีเทน (Trihalomethanes, THMs) และสารกลุ่มกรดฮาโลอะซิติก (Haloacetic acids, HAAs) โดยสารกลุ่มนี้จัดเป็นสารก่อมะเร็ง [2 - 3] ซึ่ง HAAs ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับ สารอินทรีย์ธรรมชาติในน้ำ (NOMs) ความเป็นกรดเบส (pH) อุณหภูมิของน้ำ และปริมาณคลอรีนที่เติม และจากการศึกษาของ Lu et al. [4] พบว่าในปริมาณของ NOMs ที่เท่ากัน ยิ่งเพิ่มปริมาณคลอรีนในการฆ่าเชื้อโรคส่งผลทำให้เกิด HAAs เพิ่มมากขึ้น

HAAs ประกอบด้วย 5 ชนิด ได้แก่ กรดโมโนคลอโรแอซิติก (MCAA) กรดไดคลอโรแอซิติก (DCAA) กรดไตรคลอโรแอซิติก (TCAA) กรดโมโนโบรโมแอซิติก (MBAA) และกรดไดโบรโมแอซิติก (DBAA) เป็นสารประกอบที่ไม่มีสีและกลายเป็นไอได้น้อย สามารถละลายในน้ำได้ดี และค่อนข้างเสถียร แต่ความเป็นพิษของ HAAs ส่งผลให้เกิดมะเร็งกระเพาะปัสสาวะ หรือมะเร็งลำไส้ และยังส่งผลต่อระบบสืบพันธุ์ ระบบไหลเวียนโลหิต และระบบประสาท [5-6] โดยกระบวนการที่นิยมใช้ในการกำจัด HAAs ในสระว่ายน้ำ เช่น การสร้างตะกอน-รวมตะกอน (Coagulation-flocculation) การกำจัดด้วยโอโซน (Ozonation) และการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) [7-8] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า วิธีการสร้างตะกอน-รวมตะกอนและการใช้

โอโซนให้ประสิทธิภาพในการกำจัด HAAs เฉลี่ยร้อยละ 27-58 และร้อยละ 20-37 ตามลำดับ [9-11] ส่วนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ยังคงเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพและให้ค่าการดูดซับสูงถึงร้อยละ 70-90 [12-14] ถึงแม้ในปัจจุบันการกำจัด HAAs จะมีการนำเทคโนโลยีต่าง ๆ มาใช้ เช่น กระบวนการไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration) อัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration) หรือ นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration) [15-16] แต่ทั้งนี้การใช้เทคโนโลยียังมีข้อจำกัดโดยค่าใช้จ่ายที่มีราคาสูงและจำเป็นต้องใช้ผู้มีความเชี่ยวชาญในการควบคุมซึ่งมีความยุ่งยาก ดังนั้นเทคนิคการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์จึงเป็นที่นิยมเนื่องด้วยคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวและมีความเป็นรูพรุนมาก จึงทำให้ถ่านกัมมันต์มีคุณสมบัติในการเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพในการการดูดซับสารพิษต่างๆ โดยกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่ใช้แยกองค์ประกอบที่ต้องการออกจากสารละลายของเหลวหรือแก๊ส โดยอาศัยหลักการการเคลื่อนย้ายมวลสารของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) จากเฟสที่เป็นของเหลวไปยังเฟสที่เป็นของแข็งซึ่งก็คือตัวดูดซับ (Adsorbent) ทำให้เกิดการสะสมของตัวถูกดูดซับบนผิวของตัวดูดซับนั้น [17] ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับเพื่อดูดซับตัวถูกละลาย HAAs ของน้ำในสระว่ายน้ำ โดยถ่านกัมมันต์สามารถเตรียมได้จากวัสดุชีวมวลเหลือทิ้งทางเกษตรกรรม เช่น ชานอ้อย เปลือกลูกยาง กะลาปาล์ม เป็นต้น [18 -19] ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับของเสียทางการเกษตร โดยการนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์อย่างคุ้มค่า ในงานวิจัยนี้ได้สนใจนำเปลือกลูกหยีซึ่งเป็นพืชเศรษฐกิจของจังหวัดปัตตานี การผลิตลูกหยีทรงเครื่องออกมาจำหน่ายเป็นสินค้าโอท็อปและเป็นที่ต้องการของตลาด ทำให้มีเปลือกลูกหยีเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะนำเปลือกลูกหยีมาปรับสภาพให้เป็นถ่านกัมมันต์ เพื่อนำไปใช้แทนถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่มีราคาแพงและนำไปกำจัด HAAs รวมทั้งศึกษากระบวนการดูดซับและสร้างแบบจำลองการดูดซับ

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง

วัสดุอุปกรณ์

เปลือกลูกหยี (*Dialium cochinchinensis shell*) เก็บจาก วิสาหกิจชุมชน อ.ยะรัง จ.ปัตตานี ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) จาก APS Unilab ใช้เป็นสารกระตุ้น สารละลาย HAAs สังเคราะห์ 3 ชนิด คือ กรดโมโนคลอโรแอซิติก (MCAA) กรดไดคลอโรแอซิติก (DCAA) และกรดไตรคลอโรแอซิติก (TCAA) รวมทั้ง น้ำกลั่น (Distilled water) สำหรับเตรียมสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) สำหรับการปรับสภาพความเป็นกรดเบส จากบริษัท Pine Chemical และ Merck ตามลำดับ และใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (GC Spectrophotometer) ในการคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย HAAs ก่อนและหลังการดูดซับ

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 ศึกษาการเตรียมตัวดูดซับ DSAC

นำเปลือกลูกหยีที่ล้างสะอาดและแห้งสนิทซึ่งผ่านการอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 3 ชม. มาบดให้มีขนาดเล็กลงและเข้าสู่ขั้นตอนการเผาโดยจะเผาที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผา รุ่น Muffle Furnace รุ่น XKL15 จะได้ถ่านชาร์ (Char) โดยสามารถนำน้ำหนักถ่านชาร์ที่ชั่งได้ไปคำนวณร้อยละผลผลิตที่ได้ (% Yield) โดยใช้สมการที่ (1)

$$\%Yield = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \tag{1}$$

โดย M_1 และ M_2 คือ น้ำหนักเปลือกลูกหยีก่อนการเผา และหลังเผา

นำถ่านชาร์ที่ให้ร้อยละผลผลิตมากที่สุดมาบดให้ละเอียดและนำไปร่อนผ่านตะแกรงเพื่อขนาด 140-170 mesh size และเข้าสู่กระบวนการกระตุ้นทางเคมี เลือกใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารเคมีในการกระตุ้น โดยใช้อัตราส่วนถ่านชาร์ต่อ $ZnCl_2$ เป็น 1 : 1.5 เป็นเวลา 30 นาที และ

เผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที โดยใช้เตาเผา รุ่น Muffle Furnace รุ่น XKL15 ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้งจนค่า pH เท่ากับ 7 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ ถ่านกัมมันต์ DSAC นำไปศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและศึกษาการดูดซับ HAAs

2.2.2 ศึกษาคุณลักษณะของตัวดูดซับ DSAC

สัณฐานวิทยาของตัวดูดซับวิเคราะห์ด้วย Scanning electron microscope (SEM) รุ่น Quanta 400, FEI วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ C H N O และเถ้าด้วย Elemental Analyzer รุ่น FLASH EA 112 และหาพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุน ด้วย Surface Area and Porosity Analyzer รุ่น ASAP2460, Micromeritics ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถคำนวณโดยใช้รูปแบบสมการของ Branauer, Emmett, and Teller (BET) [20] นอกจากนี้ ยังได้ทำการหาค่าประจุพื้นผิวที่เป็นศูนย์ (pH_{pzc}) ด้วยวิธีการ pH drift [21] โดยวิธีการดังนี้ เติมตัวดูดซับ DSAC 0.10 g ลงในสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ pH ต่าง ๆ (2 - 12) 50 mL นำไปเขย่าที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรอง DSAC ออก วัดค่า pH ภายหลังจากการเขย่า จากนั้นนำไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH เริ่มต้น(pH_i) และ pH สุดท้าย (pH_f) โดยประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวดูดซับ DSAC สามารถหาได้จากจุดตัดของกราฟเส้นตรงดังกล่าวกับกราฟเส้นตรง $pH_f = pH_i$ (เส้นตรง 45 องศา)

2.2.3 ศึกษาการดูดซับ HAAs สังเคราะห์บนตัวดูดซับ DSAC

เตรียมสารละลายสังเคราะห์ HAAs โดยใช้น้ำกลั่นที่มีสารละลายผสมของกรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCAA) กรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA) กรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA) ความเข้มข้น 25 - 300 μg L-1 โดยวิธี US.EPA, 552.2 [22] เติม H_2SO_4, Na_2SO_4 และ surrogate standard (2,3-dibromopropionic acid) จากนั้นผ่านกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย methyl-tert-butyl-ether (MTBE) และวิเคราะห์ปริมาณของ HAAs ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS analysis) [23] นำไปสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการศึกษากระบวนการดูดซับจะใช้วิธีการแบบกะ (batch) โดยการเติมตัวดูดซับ DSAC 0.1 g ลงในสารละลาย HAAs สังเคราะห์ จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งกระบวนการดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารละลายก่อนและหลังการดูดซับไปวัดปริมาณ HAAs ที่เหลือ โดยทั้งนี้ความเข้มข้นก่อนและหลังการดูดซับสามารถคำนวณได้จากกราฟมาตรฐานและจากค่าความเข้มข้นก่อนและหลังการดูดซับสามารถนำไปคำนวณหาปริมาณการดูดซับ (q_e) และเปอร์เซ็นต์การดูดซับของตัวดูดซับ DSAC ดังสมการที่ (2) และ (3) ตามลำดับ [24] จากนั้น ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อยืนยันผลการทดลองและหาค่าเฉลี่ย

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{w} \tag{2}$$

$$\%adsorbed = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \tag{3}$$

เมื่อ C_0 และ C_e คือ ความเข้มข้นของ HAAs (μg L^{-1}) ณ จุดเริ่มต้น และจุดสมดุล ตามลำดับ V คือ ปริมาตรของสารละลาย (L) และ w คือน้ำหนักของตัวดูดซับ DSAC (g)

ทั้งนี้ ได้ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับ HAAs บนตัวดูดซับ DSAC ประกอบด้วย อิทธิพลของเวลา (0 - 12 hr) ความเข้มข้นเริ่มต้นของ HAAs (25 - 300 μg L^{-1}) และปริมาณตัวดูดซับ (0.1 - 0.6 g) ที่ใช้ในกระบวนการดูดซับ

จากอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับนำไปสร้างรูปแบบจลนศาสตร์การดูดซับว่าสอดคล้องตามรูปแบบใดโดยคำนวณหาอันดับการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้รูปแบบจลนศาสตร์เคมีของการดูดซับที่เลือกใช้คือ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม [25] และ ปฏิกิริยาอันดับสองเทียม [26] ดังสมการ (4) และ (5) ตามลำดับ

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \qquad (4)$$

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

เมื่ออินทิเกรตสมการ (4) และ (5) โดยมีขอบเขตตั้งแต่ $t = 0$ จนถึง $t = t$ และตั้งแต่ $q_t = 0$ จนถึง $q_t = q_t$ จะได้สมการเส้นตรงดังสมการที่ (6) และ (7) ตามลำดับ

$$In (q_e - q_t) = In\, q_e - k_1 t \qquad (6)$$

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

โดยที่ q_t และ q_e คือ ปริมาณการดูดซับของตัวดูดซับ ณ เวลาใด ๆ และ ณ สมดุล (μg g^{-1}) ตามลำดับ k_1 และ k_2 คือค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (min-1) และปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (μg^{-1} min^{-1}) ตามลำดับ

นอกจากนี้ จากอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นนำข้อมูลไปสร้างรูปแบบจำลองการดูดซับตามสมการของแลงเมียร์ [27] และสมการของฟรุนดิช [28] ดังสมการ (8) และ (9) ตามลำดับ

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1+bC_e} \qquad (8)$$

$$q_e = K_F C_e^{\,1/n} \qquad (9)$$

จัดรูปสมการ (8) และ (9) ให้เป็นสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ (10) และ (11)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (10)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (11)$$

เมื่อ q_m คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุดแบบชั้นเดียว (μg g^{-1}) b คือ ค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับหรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L μg^{-1}) K_F คือ ค่าคงที่ในการดูดซับแบบหลายชั้น (μg g^{-1}) และ n คือ ค่าคงที่ฟรุนดิชสัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับและความเข้มข้นของสารละลาย

2.2.4 ศึกษาการกำจัด HAAs ของน้ำในสระว่ายน้ำ

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2.2.3 โดยเปลี่ยนจากสารละลาย HAAs สังเคราะห์ เป็นน้ำจากสระว่ายน้ำของมหาวิทยาลัยการกีฬาแห่งชาติ วิทยาเขตยะลา และนำไปหาค่าปริมาณ HAAs ก่อนและหลังการดูดซับบนตัวดูดซับ DSAC และคำนวณเปอร์เซ็นต์การดูดซับสูงสุดเมื่อใช้ปริมาณ DSAC ที่แตกต่างกัน 0.1 - 0.6 g

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ผลของการเตรียมและคุณลักษณะของตัวดูดซับ DSAC

จากการทดลองเมื่อเผาเปลือกลูกหยีที่อุณหภูมิ 450, 500 และ 600 °C จะได้ถ่านชาร์ ซึ่งพบว่าถ่านชาร์ที่เผาที่อุณหภูมิ 450 °C มีร้อยละผลผลิตที่ได้ (% Yield) คือ ร้อยละ 62.43, 60.45 และ 55.32 ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 500 และ 600 °C พบว่าปริมาณร้อยละผลผลิตที่ได้ลดลงแต่จะมีปริมาณเถ้ามากยิ่งขึ้น ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาในงานวิจัยนี้จึงเป็น 450 °C และใช้เวลาในการเผา 3 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้ถ่านชาร์จากเปลือกลูกหยี (DSAC) ที่พร้อมสำหรับการกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ ต่อไป

ในกระบวนการกระตุ้นด้วย ZnCl2 ใช้อัตราส่วนถ่านชาร์ต่อ $ZnCl_2$ 1 : 1.5 โดยน้ำหนัก และทำการกระตุ้นโดยการเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 30, 60, 90 และ 120 นาที ได้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกลูกหยี (DSAC) ที่สภาวะต่าง ๆ และนำไปศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพ โดยให้ผลการทดลองดังแสดงใน Table 1

Table 1 Influences of activation time and physical properties of DSAC

Physical properties	Activation time (min)			
	30	60	90	120
% Yield	32.44	28.99	24.33	22.78
Specific Surface area (m^2 g^{-1})	319.45	449.24	645.98	756.72
Micropore volume (cm^3 g^{-1})	0.17	0.19	0.38	0.43
Average pore size (nm)	25.45	18.84	14.56	13.51

จากค่าร้อยละผลผลิตที่ได้ของ DSAC พบว่าสภาวะการกระตุ้นด้วยการเผาเป็นเวลา 30 นาที ให้ร้อยละผลผลิตมากที่สุด คือ ร้อยละ 32.44 และพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านกัมมันต์จะยิ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการกระตุ้น เนื่องด้วยการกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ นั้น ทำให้มีสมบัติในการดึงน้ำมันทาร์ และสารประกอบอื่น ๆ ที่อยู่ในโครงสร้างของเปลือกลูกหยีในขณะที่มีการเผากระตุ้นได้ดี และการใช้อุณหภูมิสูงร่วมด้วยนั้นยิ่งทำให้เกิดรูพรุนหรือช่องว่างขนาดเล็กเกิดขึ้น [29] ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกลูกหยีที่ใช้เวลาในการเผา 120 นาที (DSAC) โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถหาได้จากไอโซเทอมของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากผลการทดลองพบว่า ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชาร์ มีค่า 45.54 m^2 g^{-1} และ DSAC ที่เผาเป็นเวลา 120 นาที ให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากสุด คือ 756.72 m^2 g^{-1} ทั้งนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกับกระบวนการดูดซับสารต่าง ๆ รวมไปถึงกรดฮาโลอะซิติกด้วย โดยขนาดรูพรุนจะถูกแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้ รูพรุนขนาดเล็ก (2 nm) ขนาดกลาง (2 - 50 nm) และขนาดใหญ่ (มากกว่า 50 nm) [30] จากผลการทดลองพบว่า DSAC มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 13 - 25 nm จัดว่าเป็นรูพรุนขนาดกลางซึ่งคาดว่าจะมีประสิทธิภาพในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกได้

จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย SEM (Figure 1) พบว่าปริมาณรูพรุนบริเวณพื้นผิวของ DSAC มากกว่าถ่านชาร์ (Char) ที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้น ดังนั้น จึงเป็นการยืนยันว่าเทคนิคการกระตุ้นด้วยสารเคมีร่วมกับการเผาสามารถเพิ่มปริมาณรูพรุนให้ตัวดูดซับได้

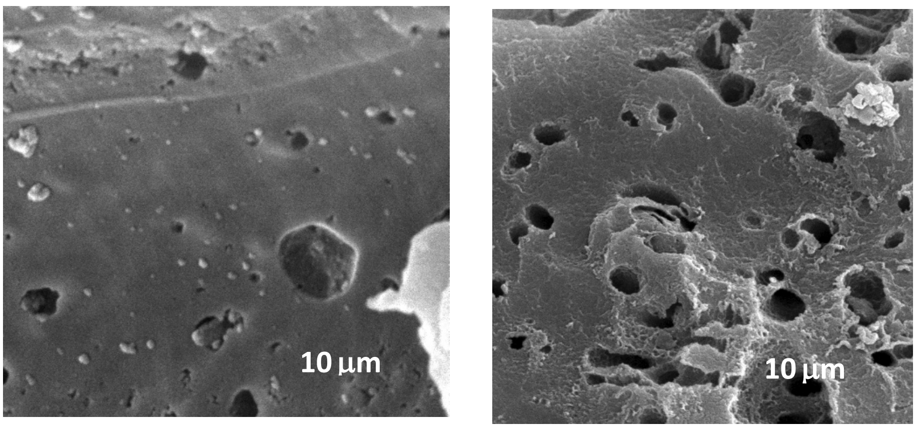

Figure 1 SEM image of (a) Char (×5000) and (b) DSAC (×5000)

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุของ Char และ DSAC ให้ผลดังแสดงใน Table 2 จากผลการวิเคราะห์พบว่า Char มีปริมาณร้อยละคาร์บอน 62.43 ซึ่งมากกว่า DSAC ซึ่งมีเพียง ร้อยละ 56.78 แต่ทั้งนี้จะเห็นว่าปริมาณเถ้าของ DSAC จะน้อยกว่า Char แสดงว่า DSAC มีโอกาสที่เถ้าจะไปปิดกั้นรูพรุนของคาร์บอนภายในน้อยกว่า Char [31]

Table 2 Elemental compositions of Char and DSAC

Sample	Elemental compositions, wt%				
	C	H	N	O	Ash
Char	62.43	3.61	0.02	29.20	4.74
DSAC	56.78	4.10	0.03	36.71	2.38

ค่า pH ที่ประจุพื้นผิวเป็นศูนย์ (pH_{pzc}) สามารถหาได้โดยการใช้วิธี pH drift method โดยกราฟจะแสดงค่า pH สุดท้าย (pH_f) เมื่อเทียบกับ pH เริ่มต้น (pH_i) ที่ได้ของตัวดูดซับ Char และ DSAC จุดที่pH_i = pH_f ก็คือค่า pH_{pzc} ซึ่งพบว่าค่า pHpzc ของตัวดูดซับ Char และ DSAC มีค่าเท่ากับ 9 และ 7 ตามลำดับ (Figure 2)

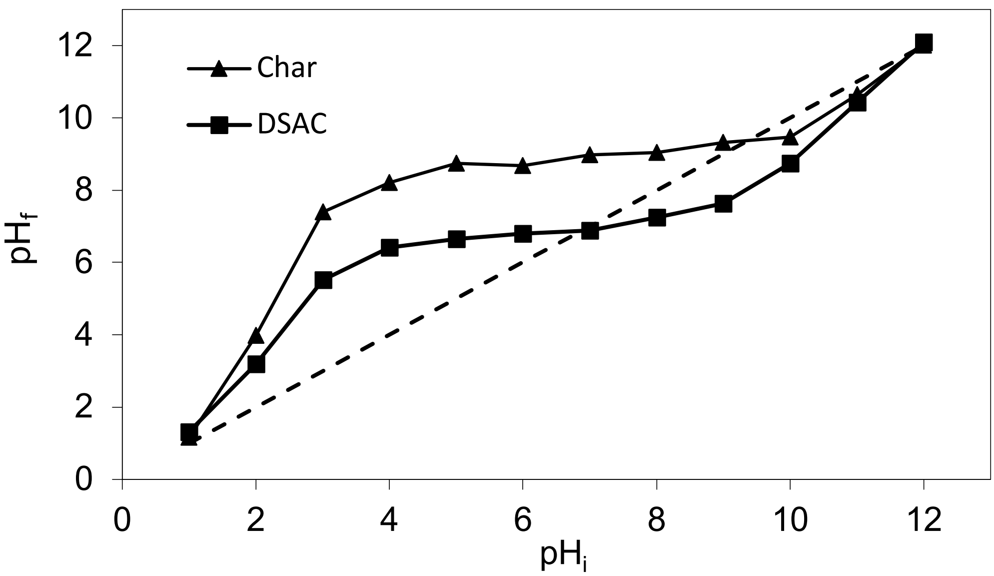

Figure 2 Point of zero charge (pH_{pzc}) of Char and DSAC

3.2 ผลของการศึกษาการดูดซับ HAAs บนตัวดูดซับ DSAC

ผลของอิทธิผลของเวลาและความเข้มข้นเริ่มต้นของการดูดซับ HAAs ที่ 50 และ 100 μg L^{-1} บนตัวดูดซับ DSAC (Figure 3) จากผลการทดลองพบว่าปริมาณการดูดซับ HAAs เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องและเพิ่มขึ้นในชั่วโมงที่ 2 - 3 และคงที่ในชั่วโมงที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับได้เข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว ดังนั้น เวลาที่ใช้ในกระบวนการดูดซับ HAAs บนตัวดูดซับ DSAC ที่เหมาะสมคือ 6 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 30 °C และ pH = 5 ทั้งนี้ตัวดูดซับ DSAC มีลักษณะพื้นผิวเป็นลบ มี pH_{pzc} เท่ากับ 7 ซึ่งสามารถดูดซับกรดฮาโลอะซิติกที่ pH=5 ที่เป็นบวกได้ โดยปริมาณของ DSAC ที่ใช้คือ 0.10 g นอกจากปัจจัยเวลาที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับแล้ว ยังพบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของ HAAs ยังส่งผลต่อปริมาณการดูดซับเช่นกัน พบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นแปรผันโดยตรงกับปริมาณการดูดซับ เนื่องด้วยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น โมเลกุลของ HAAs ก็เพิ่มขึ้นทำให้มีโอกาสที่จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลาย HAAs และตัวดูดซับ DSAC [31]

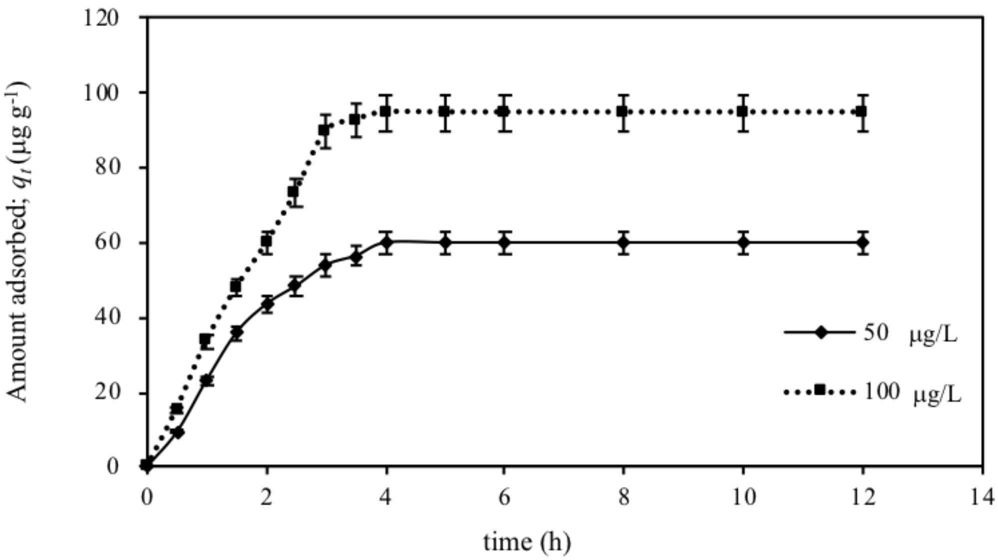

Figure 3 Effect of contact time and initial HAAs concentration (50 and 100 μg L^{-1}) on DSAC at 30°C and pH 5.0

จากการศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ โดยเลือกใช้สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order) และปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-second-order) (Figure 4) พบว่า จลนศาสตร์ของการดูดซับสอดคล้องตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม เนื่องด้วยสมการมีค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) สูงสุด 0.98 เข้าใกล้ 1 แสดงให้เห็นว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นใช้ปริมาณตัวดูดซับน้อยกว่าปริมาณตัวถูกดูดซับมาก [31] นอกจากนี้จากกราฟเส้นตรงยังสามารถคำนวณค่าคงที่อัตราของการเกิดปฏิกิริยาและค่าปริมาณการดูดซับ (q_e) พบว่าค่า q_e ของการทดลองและค่า q_e ที่ได้จากการคำนวณจากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียมมีค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงใน Table 3

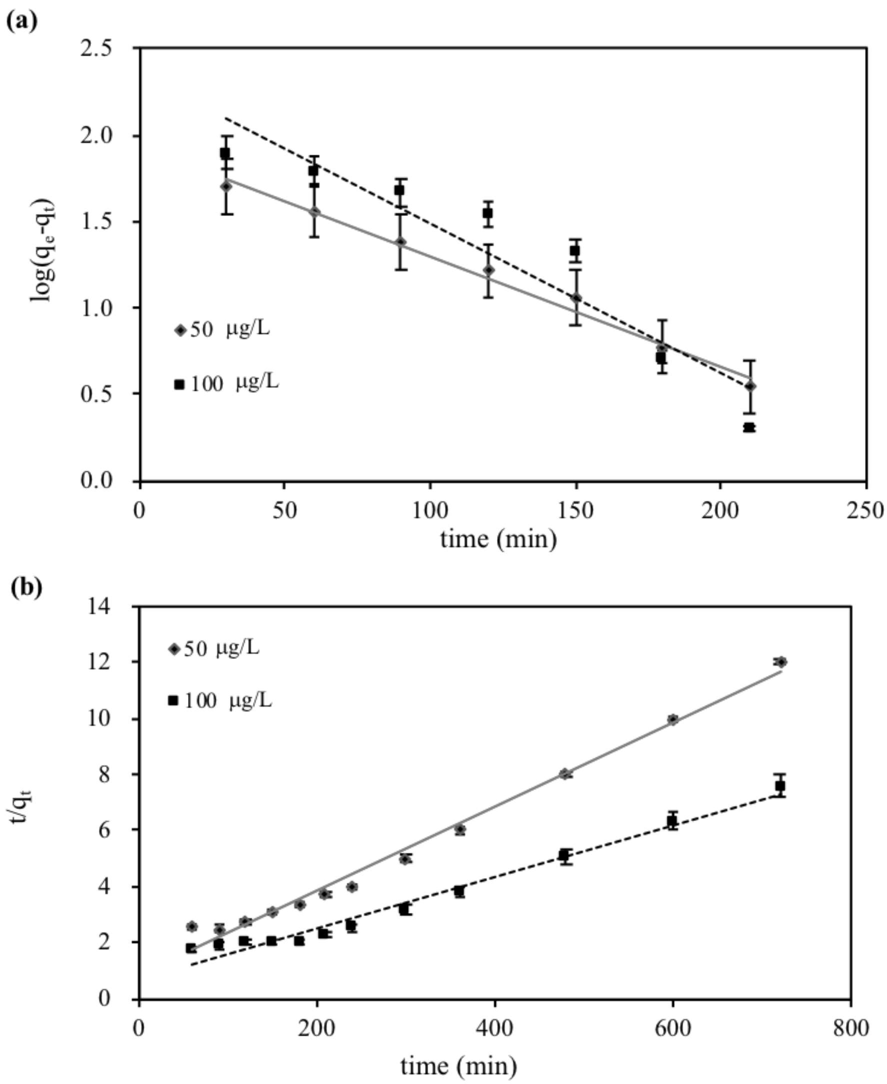

Figure 4 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order models (b) for HAAs (50 and 100 μg L^{-1}) adsorption on DSAC at 30°C and pH 5.0

Table 3 Kinetic parameters in pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order models (b) for HAAs (50, and 100 μg L^{-1}) adsorption on DSAC at 30°C and pH 5.0

C_0 (μg L^{-1})	q_e (exp) (μg g^{-1})	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		q_e (μg g^{-1})	k_1 (x10 min^{-3}) (min^{-1})	R^2	q_e (μg g^{-1})	k_2 (x10^{-5}) (μg g^{-1} min^{-1})	R^2
50	59.96	7.01	6.40	0.98	67.11	2.52	0.98
100	94.74	10.59	8.70	0.88	108.11	1.22	0.97

แบบจำลองของการดูดซับ HAAs บนตัวดูดซับ DSAC ที่อุณหภูมิ 30 °C และ pH = 5.0 (Figure 5) แสดงให้เห็นว่า การดูดซับสอดคล้องตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ เนื่องจากมีค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) 0.98 ใกล้เคียง 1 มากกว่าแบบจำลองการดูดซับของฟรุนดิช แสดงให้เห็นว่า การดูดซับ HAAs เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว นอกจากนี้เมื่อคำนวณ ปริมาณการดูดซับ HAAs สูงสุด (qm) ตามสมการของแลงเมียร์ พบว่า q_m มีค่าเท่ากับ 312.50 μg g^{-1} ซึ่งเป็นการยืนยันว่า ตัวดูดซับ DSAC มีประสิทธิภาพ อีกทั้งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวดูดซับจากเปลือกมะพร้าว (GAC) ในงานวิจัยของ Phongthon, et al. ให้พบว่าตัวดูดซับ DSAC ให้ค่า q_m สูงกว่า GAC ซึ่งมีค่า q_m เท่ากับ 44.05 μg g^{-1} ดังแสดงใน Table 4

Table 4 Isotherm parameters of Langmuir and Freundlich models for HAAs (50 and 100 μg L^{-1}) adsorption on DSAC at 30°C and pH 5.0

Adsorbent	Langmuir			Freundlich			Ref.
	q_m (μg g^{-1})	b (L μg^{-1})	R^2	K_F (μg g^{-1})	n	R^2	
DSAC	312.50	0.01	0.98	2.81	0.65	0.99	This study
GAC (Coconut shell)	44.05	0.06	0.98	-	-	-	[13]

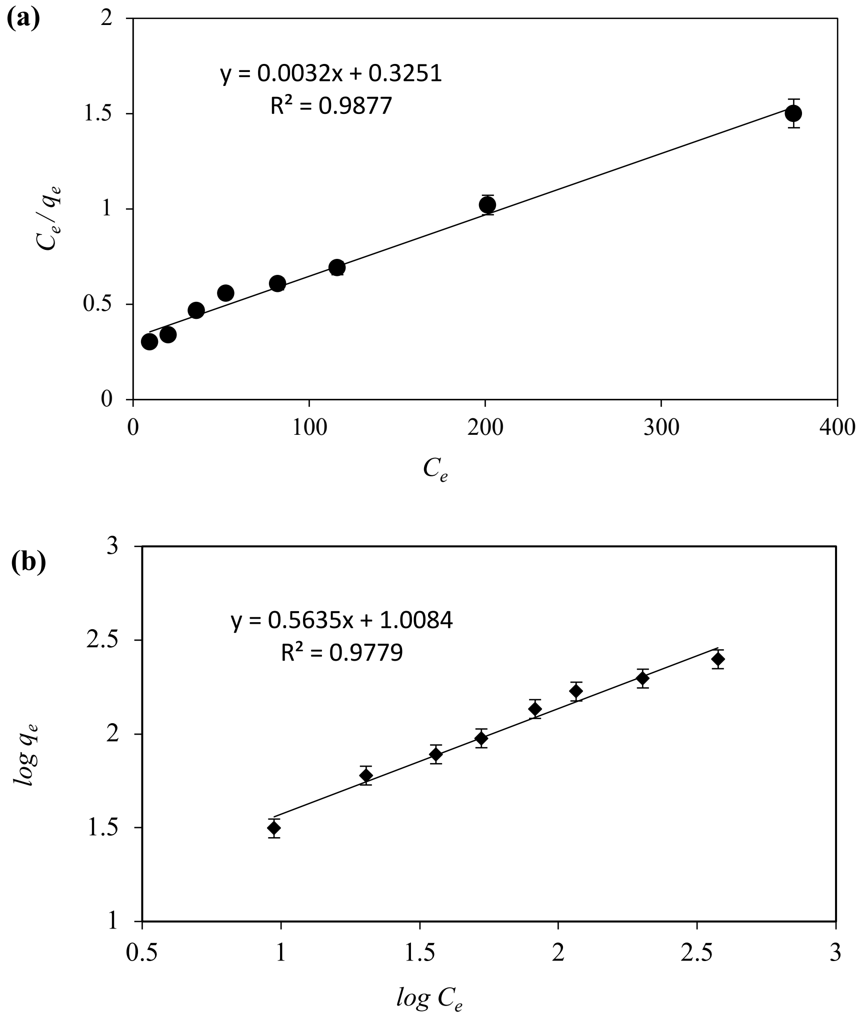

Figure 5 Adsorption isotherm fits of (a) Langmuir, (b) Freundlich for HAAs (50 and 100 μg L^{-1}) adsorption on DSAC at 30°C and pH 5.0

อิทธิพลของปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ในกระบวนการดูดซับ (Figure 6) เป็นอีกปัจจัยที่สำคัญ พบว่า ปริมาณตัวดูดซับอยู่ในช่วง 0.10 - 0.60 g ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เปอร์เซ็นต์การดูดซับ HAAs ที่สภาวะสมดุลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวดูดซับ แต่ปริมาณการดูดซับ (q_e) จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ พบว่า เมื่อใช้ปริมาณตัวดูดซับ DSAC 0.10 g จะให้ค่าปริมาณการดูดซับสูงสุด คือ 59.78 μg g^{-1} ตามลำดับ ซึ่งปริมาณนี้ถือว่าเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ใช้การศึกษาการดูดซับ HAAs บนตัวดูดซับ DSAC

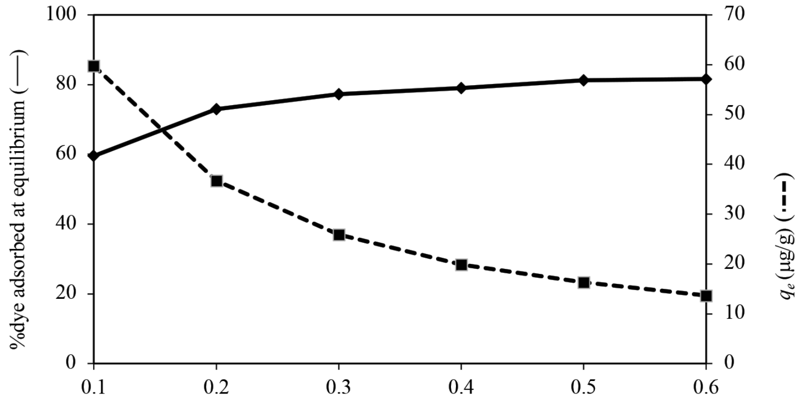

Figure 6 Effect of dose for HAAs adsorption on DSAC at 30°C and pH 5.0

3.3 ผลการดูดซับ HAAs ในน้ำสระว่ายน้ำ

ตัวดูดซับ DSAC สามารถดูดซับสารพิษต่างๆ รวมไปถึง HAAs ผู้วิจัยได้นำน้ำตัวอย่างจากสระว่ายน้ำมาวิเคราะห์ พบว่า เปอร์เซ็นต์การดูดซับมีประสิทธิภาพในการดูดซับ HAAs สูงขึ้นตามปริมาณ DSAC โดยสามารถดูดซับ HAAs ได้ร้อยละ 95.45 บนตัวดูดซับ DSAC 0.1 g ดังนั้น จึงเป็นการยืนยันว่าตัวดูดซับ DSAC สามารถเป็นทางเลือกสำหรับการแก้ปัญหาการตกค้างของ HAAs ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการฆ่าเชื้อด้วยคลอรีน ซึ่งส่งผลเสียและเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ใช้สระว่ายน้ำ

4. สรุป

ถ่านกัมมันต์จากเปลือกลูกหยีถูกเตรียมสำหรับการดูดซับ HAAs โดยเตรียมผ่านกระบวนการคาร์บอไนซ์และผ่านการกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ จากการทดลองพบว่าถ่านที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับถ่านชาร์จากเปลือกลูกหยีโดยมีปริมาณร้อยละผลผลิตสูงที่สุด และพบว่าภายหลังกระบวนการกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ ในอัตราส่วนโดยมวล 1 : 1.5 และใช้เวลาในการเผา 120 นาที จะให้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกลูกหยี (DSAC) ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากสุด คือ 756.72 m2 g^{-1} และนอกจากนี้ ตัวดูดซับ DSAC ยังมีคุณลักษณะทางกายภาพที่มีความเป็นรูพรุนมาก ซึ่งยืนยันได้จากภาพถ่าย SEM และมีค่า pHpzc เท่ากับ 7 สามารถดูดซับสารละลาย HAAs ที่ pH = 5 ได้ดี

ในการศึกษาการดูดซับสารละลาย HAAs บนตัวดูดซับ DSAC พบว่า จลนศาสตร์การดูดซับสอดคล้องตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม และแบบจำลองการดูดซับสอดคล้องตามสมการของแลงเมียร์โดยที่มีปริมาณการดูดซับสูงสุดคือ 312.50 μg g^{-1} อีกทั้งตัวดูดซับ DSAC มีประสิทธิภาพในการดูดซับ HAAs จากน้ำในสระว่ายน้ำได้ถึงร้อยละ 95.45 ดังนั้น ตัวดูดซับ DSAC สามารถเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการดูดซับสารที่ตกค้างจากกระบวนการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีน

5. References

[1] Huma, I., Ilyas, M. and Jan Peter, V.H, 2018, Disinfection methods for swimming pool water: byproduct formation and control, Water. 10(6): 1 - 29.

[2] Xiao, F., Zhang, X., Zhai, H., Lo, I.M., Tipoe, G.L., Yang, M., Pan, Y. and Chen, G., 2012, New halogenated disinfection byproducts in swimming pool water and their permeability across skin. Environ. Sci. Technol. 46: 7112-7119.

[3] Panyakapo, M., Soontornchai, S. and Paopuree, P., 2008, Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water. J. Environ. Sci. 20(3): 372 - 378.

[4] Lu, J., Zhang, T., Ma, J. and Chen, Z., 2009, Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. J Hazard Mater. 162(1): 140-145.

[5] Nikolaou, A., Lekkas, T. and Golfinopoulos, S., 2004, Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. Chem. Eng. J. 100(1-3): 139-148.

[6] Pimjai, K., 2015, Health risk assessment from exposure to haloacetic acids (HAAs) in swimming pool, Master of Science in Environmental Management Thesis, Prince of Songkla University, Songkhla, 185 p. (in Thai)

[7] Tang, H.L. and Xie, Y.F., 2016, Biologically active carbon filtration for haloacetic acid removal from swimming pool water. Sci. Total Environ. 541: 58-64.

[8] Ratasuk, C., Kositanont, C., Ratanatamskul, C., 2008, Removal of haloacetic acids by ozone and biologically active carbon. ScienceAsia 34: 293-298.

[9] Chuang, Y.H., Wang G.S. and Tung, H.H., 2011, Chlorine residuals and haloacetic acid reduction in rapid sand filtration. Chemosphere. 85(7): 1146-1153.

[10] Metcalfe, D., Rockey, C., Jefferson, B., Judd, S. and Jarvis, P., 2015, Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process. Water Researeh. 87: 20-28.

[11] Guay, C., Rodriguez, M. and Sérodes, J., 2005, Using ozonation and chloramination to reduce the formation of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water. Desalination. 176(1-3): 229-240.

[12] Babi, K.G., Koumenides, K.M., Nikolaou, A.D., Makri, C.A., Tzoumerkas, F.K. and Lekkas, T.D., 2007, Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. Desalination. 210(1-3): 215-224.

[13] Phongthon, S., Prapat, P. and Sudjit, K., 2020, Removal of haloacetic acids (HAAs) in water supply by coagulation-flocculation and activated carbon adsorption processes. Eng. J. Res. Devel. 31(4): 173 - 183.

[14] Ghomshe, S. T., Mousavi, S., Soltanieh, M. and Kordi, A. S., 2011, Batch and column study of haloacetic acids adsorption onto granular activated carbon. Scientific Research and Essays. 6(16): 3553-3560.

[15] Barbot, E. and Moulin, P., 2008, Swimming pool water treatment by ultrafiltration-adsorption process. J. Mem. Sci. 314: 50-57.

[16] Chalatip, R., Chawalit, R. and Nopawan, R., 2009, Removal of haloacetic acids by nanofiltration. Journal of Environmental Sciences. 21(1): 96-100.

[17] Chaiyot, T., 2011, Adsorption process. Nakhon Ratchasima: University Press Suranaree Technology (in thai).

[18] Fareeda, H. and Memoon, S., 2020, Removal of crystal violet in aqueous solution by activated carbon from the pericarp of rubber fruit and bagasse: kinetics, thermodynamics and adsorption studies. Desalination and Water Treatment, 202: 420-434.

[19] Mohamed, K.A., Mojdeh, O. and Wan Daud, W. M., 2010, Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. Bio.Tech. 101: 5098-5103.

[20] Brunauer, S., Skalny J. and Bodor, E.E., 1969, Adsorption on nonporous solids. J. Colloid Inter. Sci. 30: 546-552.

[21] Fareeda, H. Aeesoh, B. and Memoon, S., 2022, Adsorption efficiency of batik dye by modified Dialium cochinchinense activated carbon beads: kinetics and thermodynamics. Des. Water Treat. 269: 200-211.

[22] US.EPA., 1995, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas choromatography with electron capture detection Method 552.2, Rev. 1.0. Washington DC.

[23] Xie, Yuefeng., 2001, Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry. Water Res. 35(6): 1599-1602.

[24] Phongthon S., Prapat P. and Sudjit, K., 2020, Removal of haloacetic acids (HAAs) in water supply by coagulation-flocculation and activated carbon adsorption process. Eng. J. Res. Devel. 31(4): 173-183.

[25] Lagergren, S.,1898, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar Band. 24: 1 - 39.

[26] Ho, Y.S. and McKay, G., 1999, Pseudo-second-order model for sorption processes. Process Biochem. 34: 451-465.

[27] Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. J. Amer. Chem. Soc. 38: 2221 - 2295.

[28] Freundlich, H., 1907, Ueber Kolloidfällung und Adsorption. Zeitschrift für Chemie and Industrie der Kolloide. 1: 321-331.

[29] Chong L. and Ting Y., 2005, Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. J. Colloid Inter. Sci. 15. 290(2): 505-513.

[30] Kuila U., and Prasad M., 2013, Specific surface area and pore-size distribution in clays and Shales. Geophysical Prospecting, 62(2): 341-362.

[31] Tay T., Ucar S. and Karagöz S., 2009, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. J. Hazard. Mater. 165(1-3) : 481-485.