การดูดซับและการปลดปล่อยแคดเมียม นิเกิลและสังกะสีของดินชั้นบน

กรองแก้ว จูจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-528-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016656
I10810545

Adsorption and Desorption of Cd Ni and Zn by Top Soils

Krongkaew Jujun

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Interdepartment of Environmental Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-577-528-2

Thesis Title Adsorption and Desorption of Cd, Ni, and Zn by Top Soils

By Krongkaew Jujun

Interdepartment Environmental Science

Thesis Advisor Assistant Professor Pin-Chawee Vejjanukroh, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

Thavorn Vajrabhaya .....Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

T. Rochanaburanon .....Chairman

(Associate Professor Thamnoon Rochanaburanon, Ph.D.)

P.-C. Vej .....Thesis Advisor

(Assistant Professor Pin-Chawee Vejjanukroh, Ph.D.)

Orawan Siriratpiriya .....Member

(Assistant Professor Orawan Siriratpiriya, D.Sc.)

Bamrungchitta .....Member

(Nimit Bamrungchitta, M.Sc)

กรองแก้ว จูจันทร์ : การดูดซับและการปลดปล่อยแคดเมียม นิเกิลและสังกะสีของดินชั้นบน (Adsorption and Desorption of Cd Ni and Zn by Top Soils) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิ่น-ฉวี เวชชานุเคราะห์, 103 หน้า. ISBN 974-577-528-2.

การศึกษาการดูดซับโลหะหนัก แคดเมียม นิเกิล และ สังกะสี ของดินชั้นบน (ลึก 0 - 30 cm.)จากชุดดินไทย 4 ชุดคือชุดดินบ้านหมี่ ชุดดินกำแพงแสน ชุดดินปากช่อง และชุดดินนราธิวาส โดยชุดดินมีวัตถุที่ใช้แลกเปลี่ยนประจุบวกต่างกัน (Cation Exchange Materials) ชุดดิน 3 ชุดแรกเป็นดินแร่ (Mineral soil) ซึ่งมีองค์ประกอบส่วนมากเป็นมอนต์มอริลโรไนต์ คาโอลิไนต์ผสมอิลไลต์ และคาโอลิไนต์ผสมมอนต์มอริลโรไนต์ตามลำดับ ส่วนชุดดินนราธิวาส เป็นดินพรุ หรือดินอินทรีย์ (Organic soil) มีฮิวมัสเป็นส่วนมาก การทดลองเป็นแบบ Batch Experiment โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนัก (ในรูปเกลือคลอไรด์) ระหว่าง 10^{-4} ถึง 10^{-3} โมลาร์ และมีคัลเซียม-คลอไรด์ 0.01 โมลาร์เป็นสารละลายอิเลคโตรไลต์ ในการศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับใช้สมการจาก Simple Langmuir Isotherm และ Exchange reaction

ผลการทดลองพบว่า ความสามารถในการดูดซับโลหะหนักแบบเลือกสรรในชุดดินธรรมชาติเรียงจากมากไปน้อยตามลำดับ คือ ชุดดินบ้านหมี่ ชุดดินปากช่อง ชุดดินกำแพงแสน และชุดดินนราธิวาส ชุดดินแร่ทุกชุดสามารถดูดซับโลหะสังกะสีได้ดีที่สุด โดยเฉพาะชุดดินบ้านหมี่ (358.6-476.7 ไมโครสมมูลย์ต่อกรัมของดิน) ส่วนลำดับความสามารถของการดูดซับแบบเลือกสรรของโลหะนิเกิล และแคดเมียม ขึ้นอยู่กับวัตถุที่ใช้แลกเปลี่ยนประจุบวก ส่วนชุดดินที่อิ่มตัวด้วยคัลเซียม (Calcium-saturated soils) พบว่าปริมาณและความสามารถในการดูดซับ แบบเลือกสรรของโลหะหนักทุกชนิด เพิ่มขึ้นมากกว่าชุดดินธรรมชาติ โดยเฉพาะดินบ้านหมี่ที่อิ่มตัวด้วยคัลเซียมสามารถดูดซับโลหะสังกะสีได้สูง (391.4-525.2 ไมโครสมมูลย์ต่อกรัมของดิน) แต่ลำดับความสามารถนั้นยังคงเหมือนชุดดินธรรมชาติ

เมื่อปรับค่า pH ของสารละลายโลหะหนักเป็น 4, 5 และ 6 ก่อนการศึกษาการดูดซับของดินแร่ทั้ง 3 ชุด พบว่าค่า pH ของสารละลายไม่มีผลต่อปริมาณการดูดซับโลหะหนัก($p = 0.01$) ยกเว้นชุดดินบ้านหมี่ ซึ่งปริมาณการดูดซับแบบเลือกสรรมีแนวโน้มลดลง การปลดปล่อยโลหะหนักที่ถูกดูดซับบนผิวดินแร่ทั้งสามชุด โดยมีค่า pH ในตอนเริ่มต้นต่างกัน พบว่าชุดดิน กำแพงแสนสามารถปลดปล่อยได้ดีที่สุด (34-65%) เมื่อสกัดด้วยสารละลายกรดเกลือ เจือจาง 0.01 โมลาร์ ชุดดินปากช่องเป็นลำดับที่ 2 (20-45%) และน้อยที่สุดคือชุดดินบ้านหมี่ (5-18%)

ภาควิชา ...สหสาขา...

สาขาวิชา ...วิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม...

ปีการศึกษา ...2532...

ลายมือชื่อนิสิต กรองแก้ว จูจันทร์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ปิ่น-ฉวี

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

KRONGKAEW JUJUN : ADSORPTION AND DESORPTION OF Cd, Ni AND Zn BY TOP SOILS. THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROF. PIN-CHAWEE VEJJANUKROH, Ph.D., 103 PP. ISBN.974-577-528-2.

Individually selective adsorption of Cd, Ni, and Zn by 4 Thai soil series (0 - 30 cm. depth), i.e., Ban Mi (Bm), Kamphaeng Saen (Ks), Pak Chong (Pc) and Narathiwat (Nw) which are different in their major cation exchange materials, namely, montmorillonite (Mt) for Bm, kaolinite (Kt) and illite(I) for Ks, Kt and Mt for Pc ,and humus for Nw. The study was performed under batch experiments at initial heavy metal concentrations viz 10^{-4} to 10^{-3} M in 0.01 M $CaCl_2$. The simple Langmuir isotherm and the exchange reaction equations were used for comparing the relative affinity.

For natural soil series, the selective affinity decreased in the order ; Bm (Mt) > Pc (Kt+Mt) > Ks (Kt+I) and Nw (humus). The maximum adsorbability of Zn occurred for all test mineral soils, especially, on Bm series (358.6-476.7 μeq/g soil). Ni and Cd selective adsorbability varied with the cation exchange materials. Similar to natural soil series in selective adsorbability patterns, but Ca-saturated soils exhibited increasing of both quantities of adsorbed metals and selective adsorbability. Furthermore, Zn expressed the maximum adsorbability on Ca-saturated Bm (391.4-525.2 μeq/g soil). Increasing of initial solution pH (4,5 and 6) showed no effect on the amounts of selective adsorbed heavy metals. The mean values were not significantly different for Pc and Ks series. Differently, the trends for Bm series exhibited decreasing in the amounts of heavy metals when the selective pH levels were raisen. Under varying of the initial solution pH, desorbabilities expressed in terms of percentage of extracted metals by 0.01 M HCl on three test mineral soils, i.e., Ks, Pc and Bm were 34-65, 20-45 and 5-18% of adsorbed heavy metal, respectively.

ภาควิชา Interdepartment
สาขาวิชา Environmental Science
ปีการศึกษา 1989

ลายมือชื่อนิสิต Krongkaew Jujun
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา P.-C. Vej
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

DEDICATED

to

Dr. Nuanchavee Yaibuathes

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGMENT

I have many for help in my achievement of this thesis.

First and foremost, I wish to express my utmost appreciation and heartfelt gratitude to the deceased co - advisor, Dr.Nuanchavee Yaibuathes and Dr. Pin-Chawee Vejjanukroh, my supervisor, for her valuable guidance, generous help and time spent discussing various aspects in the field, and her encouragement which has enabled me to carry out my work successfully.

The opportunity and support for my study was made possible by the members of Land Development Department, Ministry of Agriculture and Cooperatives, Khun Chisanuporn Kitisumphan, from the Electrical Generation Authority of Thailand, Khun Sopa Chirawongaram, the Scientific and Technological Research Equipment Center, the Department of General Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University for offering laboratory facilities in this research. I owe my most hearty gratitude.

I would like to express any appreciation to Dr. Thamnoon Rochanaburanon, Dr. Orawan Siriratpiriya and especially, Mr. Nimit Bamrungchitta, the members of thesis committee, for their valuable advice.

Very special appreciations are due to the following persons ; Mr. Atthaporn Tippayasak Assoc. Prof. Wongpun Limpaseni, Head Department of Environmental Engineering, the Faculty of Engineering. Assoc. Prof. Pairath Saichuae, a formerly acting chairman of Interdepartment Environmental Science, the Graduate School, Chulalongkorn University, Mrs. Panwadee Suwattiga, Mrs. Krisana Pomthong ; Director of Sukothai Vocational College and all my colleague at working place for their valuable suggestion and generous help.

And last, but not at all least, my deep gratitude goes to my parents, especially to my mother, and also to my sister for their devotion, moral support, encouragement and love.

CONTENTS

PAGE

THAI ABSTRACT iv

ENGLISH ABSTRACT v

ACKNOWLEDGEMENT vi

CONTENTS viii

LIST OF TABLES xii

LIST OF FIGURES xiii

KEY WORD xiv

ABBREVIATION xv

CHAPTER

1. INTRODUCTION 1

2. LITERATURE REVIEW 4

2.1 Over view 4

2.2 Clay Minerals 4

2.2.1 Silicate Clays 4

2.2.1.1 Montmorillonite 4

2.2.1.2 Kaolinite 4

2.2.1.3 Illite 5

2.2.2 Iron-Aluminium Oxide and Hydrous Oxide 5

2.3 Organic Colloid or Humus 5

2.3.1 Definition 7

2.3.2 Nature and Characteristic 7

2.4 Adsorption and Desorption 9

2.4.1 Definition 9

2.4.2 Classes of adsorption isotherm 9

2.4.2.1 L-curve isotherm 9

2.4.2.2 H-curve isotherm 11

2.4.2.3 S-curve isotherm 11

2.4.2.4 C-curve isotherm 11

PAGE

2.5 Factors Affecting the Heavy metal Adsorption and Desorption 11
2.5.1 Soil colloids 11
2.5.2 Metal cations 14
2.5.3 Effect of pH 15
2.6 The Approach Based on the Exchange Reaction Equation 16
2.7 The Approach Based on the Langmuir Adsorption Equation 17
2.8 Relationship Among Heavy Metals, Soils and Plants 18
3. Materials and Methods 21
3.1 Equipments 21
3.2 Reagents 21
3.3 Procedure 21
3.3.1 Sample collections 21
3.3.2 Calcium-saturated soil preparation 22
3.3.3 Adsorption by natural soils 24
3.3.4 The adsorption by calcium-saturated soils 24
3.3.5 Effect of solution pH on heavy metal adsorption 24
3.3.6 The desorption of heavy metal 25
3.3.7 Analytical determination 25
3.4 Analysis of Data 25
3.4.1 Correlation 25
3.4.2 The hypothesis testing 26
4. Results and Discussions 27
4.1 Chemical and Physical Properties of Soils 27

PAGE

4.2 The Adsorption Isotherm of Heavy Metals from Natural Soil Series 29
4.2.1 Cadmium 29
4.2.2 Nickel 29
4.2.3 Zinc 32
4.3 The Adsorption Isotherms of Heavy Metals from Calcium-saturated soils 32
4.3.1 Cadmium 32
4.3.2 Nickel 35
4.3.3 Zinc 35
4.4 Effects of the Nature of Cations on Selective Adsorption of Natural Soils 38
4.4.1 Ban Mi series 38
4.4.2 Kamphaeng Saen series 38
4.4.3 Pak Chong series 41
4.4.4 Narathiwat series 41
4.4.5 Calcium saturated soils 41
4.5 The Maximum and Affinity of Selective Adsorption 47
4.6 Effect of pH on the Selective Adsorption .. 51
4.6.1 Ban Me Series 51
4.6.2 Kamphaeng Saen Series 51
4.6.3 Pak Chong Series 53
4.7 The Desorption of Heavy Metals by Diluted Hydrochloric Acid 53
4.7.1 Ban Mi Series 53
4.7.2 Kamphaeng Saen Series 56
4.7.3 Pak Chong Series 56
5. Summary 57
BIBLIOGRAPHY 60
APPENDIX A 65
APPENDIX B 82

PAGE

APPENDIX C 88

APPENDIX D 99

APPENDIX E 102

BIOGRAPHY 103

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Concentrations of Heavy Metals in the Lithosphere, soils and Plants	19
3.1	The Procedure Used in Soil Physical and Chemical Analysis	23
4.1	Physical and Chemical Properties of Soil Samples	28
4.2	The Adsorption Maximum and the Constant of Langmuir Equation	48
4.3	The Selectivity Coefficients for Calcium-saturated Soils	50
4.4	The Effect of pH on the Adsorption of Metals by Natural Soil Series	52
4.5	The Desorption of Heavy Metals by Diluted Hydrochloric Acid	54

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic diagram of the crystal structural of silicate clays	6
2.2	Adsorption of cations by humus colloids	8
2.3	Classes of adsorption isotherm	10
4.1	The adsorption isotherms of cadmium by natural soil series	30
4.2	The adsorption isotherms of nickel by natural soil series	31
4.3	The adsorption isotherms of zinc by natural soil series	33
4.4	The adsorption isotherms of cadmium by calcium saturated soils	34
4.5	The adsorption isotherms of nickel by calcium saturated soils	36
4.6	The adsorption isotherms of zinc by calcium saturated soils	37
4.7	The adsorption isotherms of Ban Mi series	39
4.8	The adsorption isotherms of Kamphaeng Saen series	40
4.9	The adsorption isotherms of Pak Chong series	42
4.10	The adsorption isotherms of Narathiwat series	43
4.11	The adsorption isotherms of calcium-saturated Bm soil	44
4.12	The adsorption isotherms of calcium-saturated Ks soil	45
4.13	The adsorption isotherms of calcium-saturated Pc soil	46
4.14	The Desorption of Heavy Metals	55

KEY WORDS

Metal ion adsorption

: Metal ions ,i.e. ,cadmium, nickel, and zinc are attracted on soil surface without penetrating.

Metal ion desorption

: The reverse process of metal ion adsorption

Top soils

: Surface soil (0-30 cm.) , i.e., Ban Mi series, Kamphaeng Saen series, Pak Chong series, and Narathiwat series

THE LIST OF ABBRIVIATIONS

Bm	=	Ban Mi Series
Ks	=	Kamphaeng Saen Series
Pc	=	Pak Chong Series
Nw	=	Narathiwat series
Ca-sat.Bm	=	Calcium saturated Ban Mi soil
Cs-sat.Ks	=	Calcium saturated Kamphaeng Saen soil
Ca-sat.Pc	=	Calcium saturated Pak Chong soil
Mt	=	Montmorillonite
Kt	=	Kaolinite
I	=	Illite
Ht	=	Halloysite
A	=	Allophane
Im	=	Imogolite
ueq/g	=	Microequivalent per gram soil
meq/100g	=	Milliequivalent per 100 gram soil
M	=	Unit of concentration (molar)
ICP	=	Induce Couple Plasma Spectrometry
AAS	=	Atomic Absorption Spectrophotometry
EDTA	=	Ethylene diamine tetra acetic acid
CEC	=	Cation Exchange Capacity