

## บทที่ 2

### หลักการและทฤษฎี

#### 2.1 ฟลูออไรด์

ฟลูออไรด์ (Fluoride) เป็นเกลือของฟลูออรีน ( $F_2$ ) มีประจุไฟฟ้าเป็นลบ พบได้ในแหล่งแร่ ดิน อาหาร น้ำดื่ม เป็นสารสำคัญที่นำมาใช้เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์สำหรับป้องกันฟันผุ ฟลูออรีนเป็นธาตุหมู่ที่ 7 ที่เบาที่สุดและมีความไวต่อการทำปฏิกิริยาเร็วที่สุด จึงไม่พบฟลูออรีนรูปอิสระในธรรมชาติ แต่จะพบอยู่ในรูปฟลูออไรด์ที่มีประจุลบ คือ ฟลูออไรด์ไอออน ( $F^-$ ) เป็นธาตุที่พบมากเป็นอันดับที่ 17 ในเปลือกโลก เป็นก๊าซเฉื่อย (halogen) มีสีเหลืองอ่อน เป็นก๊าซที่ไวต่อปฏิกิริยา และไม่สามารถถูกออกซิไดซ์ให้เป็นประจุบวก แต่จะพบได้ในลักษณะของสารประกอบกับธาตุอื่นๆ (Edward J. Largent, 1961) แหล่งที่สามารถพบฟลูออไรด์

##### 1) แร่ธาตุ และดิน

แร่ธาตุที่มีฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบ ได้แก่ ฟลูออไรต์สปาร์ ( $CaF_2$ ), คริโอไลต์ ( $Na_3AlF_6$ ) และฟลูออไรต์พาไทต์ ( $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ ) เป็นต้น โดยมีแร่คริโอไลต์เป็นแหล่งแร่ที่นำมาสกัดฟลูออไรด์ที่สำคัญ

ในดินมักพบฟลูออไรด์ในรูปของแร่ต่างๆหลายชนิด เช่น ไบโอไทต์ มัสโคไวท์ อพาไทต์ และฟลูออไรต์ (ฟลูออไรต์สปาร์) โดยปริมาณฟลูออไรด์จะเพิ่มขึ้นตามความลึกของดิน โดยมีความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในช่วง 20-500 พีพีเอ็ม

##### 2) แหล่งน้ำธรรมชาติ

ปริมาณฟลูออไรด์ในแหล่งน้ำมักเปลี่ยนแปลงไปตามพื้นที่ตามแหล่งแร่ ระดับความลึก และปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับธรณีวิทยาอื่นๆ โดยมักพบปริมาณฟลูออไรด์มากในแหล่งน้ำพุหรือจากบ่อน้ำร้อน

##### 3) ก๊าซไฟ

ก๊าซไฟมีการปลดปล่อยก๊าซ และของแข็งที่ประกอบด้วยฟลูออไรด์ออกสู่บรรยากาศ เช่น ไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF), ซิลิกอนเตตระฟลูออไรด์ ( $SiF_4$ ), แอมโมเนียมฟลูออโรซิลิเกต

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , แอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), โซเดียมฟลูออโรซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) และ โพแทสเซียมฟลูออโรโบเรต ( $\text{KBF}_4$ )

#### 4) อาหาร

อาหารทั่วไป ทั้งพืช และสัตว์มักมีปริมาณฟลูออไรด์เล็กน้อย ทำให้ร่างกายมีโอกาสดูดซับฟลูออไรด์ในปริมาณต่ำ ซึ่งอาจต้องเพิ่มปริมาณฟลูออไรด์โดยการเติมลงในน้ำดื่ม (ประมาณ 1.0 mg หรือมากกว่า) หรือผสมในอาหาร รวมทั้งผลิตภัณฑ์อาหารเสริมอื่นๆ (Cauley et al., 1995)

แร่ฟลูออรีน เป็นอโลหะ ลักษณะเป็นแก๊สสีเขียวแกมเหลือง ดังแสดงในรูปที่ 2.1

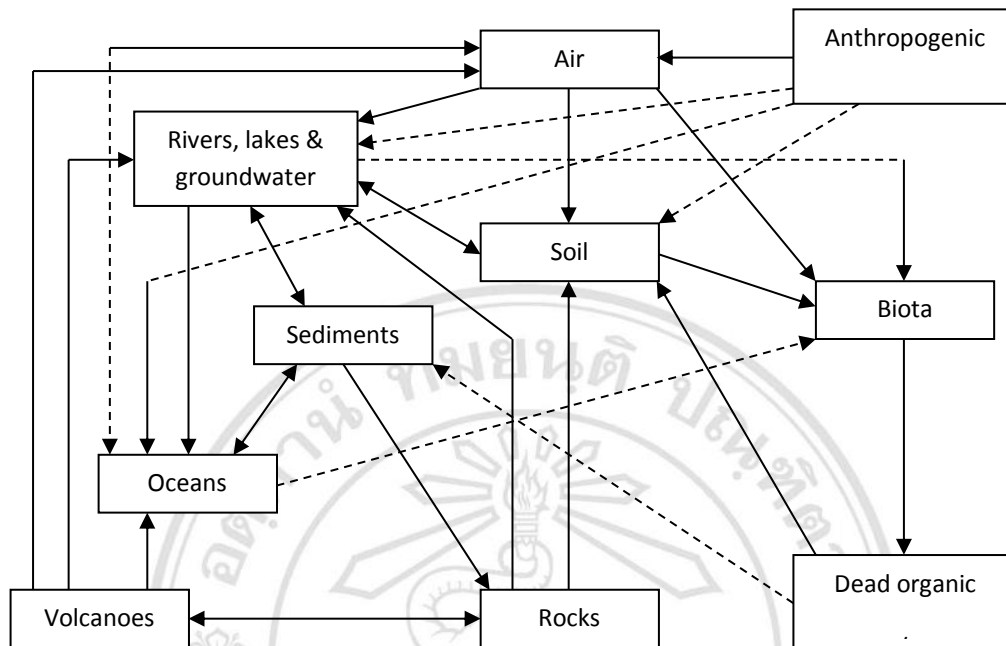


รูปที่ 2.1 ผลึกแร่ฟลูออรีน

(ที่มา : <http://www.siamchemi.com>)

ฟลูออไรด์ที่พบในดินสามารถพบได้ในปริมาณตั้งแต่ 76 มิลลิกรัม ไปจนถึง 2640 มิลลิกรัม ต่อดิน 1 กิโลกรัม (Davison, 1982) ฟลูออไรด์ในบรรยากาศสามารถพบได้ในรูปของก๊าซหรืออนุภาค ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของแร่และถ่านหินจากแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆ แล้วเกิดการระเหยของสารฟลูออไรด์ขึ้นสู่บรรยากาศ แล้วสามารถถูกควม่านน้ำให้เปลี่ยนรูปไปอยู่ในน้ำได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับความกระด้างของน้ำ และไอออนในน้ำ ได้แก่ สารประกอบอลูมิเนียมและแคลเซียม สำหรับฟลูออไรด์ที่พบในน้ำส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปไอออนฟลูออไรด์อิสระมากกว่ารูปอื่นๆ และอาจเกิดเป็นกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydro Fluoric ; HF) เมื่อสภาพแวดล้อมมีพีเอชต่ำ และไอออนฟลูออไรด์ยังสามารถทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนของอลูมิเนียม เบอริเลียม และเหล็ก (Pickering, 1985) นอกจากนี้สามารถพบฟลูออไรด์ในน้ำทะเลในปริมาณ 0.86-1.4 มิลลิกรัมต่อลิตร ทั้งนี้ส่วนหนึ่งเกิดจากกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ เช่นการปล่อยของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้ฟลูออไรด์ลงสู่แหล่งน้ำ

แล้วส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิต ซึ่งทำให้เกิดการหมุนเวียนของฟลูออไรด์ในสิ่งแวดล้อมดังแสดงในรูปที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 วัฏจักรของฟลูออไรด์ในสิ่งแวดล้อม

(ที่มา : <http://vceenviroscience.edublogs.org/2012/08/25/fluoride-pollution-monitoring-and-management/>)

นอกจากนี้ยังพบฟลูออไรด์ปริมาณมากในบริเวณพื้นที่ที่เป็นภูเขา ดินภูเขาไฟ และบริเวณแหล่งน้ำพุร้อน และสามารถพบในบาดาลหรือน้ำใต้ดินในปริมาณที่สูงกว่าแหล่งน้ำผิวดินตามธรรมชาติ (Heidwiler, 1992) เนื่องจากในน้ำใต้ดินจะมีโอกาสสัมผัสกับชั้นหินและแร่ที่มีฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบมากกว่าแหล่งน้ำผิวดิน ในปัจจุบันการผลิตน้ำประปาหลายแห่งในประเทศไทยมักประสบปัญหาในการไม่สามารถหาแหล่งน้ำผิวดินในธรรมชาติมาผลิตเป็นน้ำประปาสำหรับใช้อุปโภคบริโภคในชุมชนได้อย่างเพียงพอ จึงมีการขุดเจาะนำน้ำใต้ดินซึ่งอาจเกิดการปนเปื้อนฟลูออไรด์มาผลิตเป็นน้ำประปาเพื่อแจกจ่ายให้กับชุมชน (สุรัตน์, 2557) สาเหตุที่ทำให้น้ำใต้ดินเกิดการปนเปื้อน เนื่องจากการปลดปล่อยฟลูออไรด์จากการสลายตัวของหินที่มีแร่ฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบ และถูกปล่อยลงสู่ น้ำใต้ดิน นอกจากนี้ยังมีกิจกรรมจากหลายอุตสาหกรรมที่ยังมีการสร้างมลพิษต่อสภาพแวดล้อมเพราะมีการปล่อยฟลูออไรด์สู่แหล่งน้ำทำให้น้ำในแหล่งน้ำมีความเข้มข้นของฟลูออไรด์สูง อุตสาหกรรมได้แก่ การผลิตแก้วและเซรามิก การผลิตเซมิคอนดักเตอร์ ชุบโลหะ โรงไฟฟ้าถ่านหินและเหมืองแร่ต่างๆ (Amit et al., 2011)

ฟลูออไรด์เป็นประโยชน์และเป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของการได้รับ โดยมาตรฐานของความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในน้ำดื่มอยู่ที่ประมาณ 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นระดับที่เป็นประโยชน์ต่อร่างกายมนุษย์สามารถนำไปสร้างกระดูก และฟัน ถ้าปริมาณฟลูออไรด์สูงกว่า 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร อาจทำให้เกิดปัญหาสุขภาพ เช่น โรคฟันตกกระ โรคทางความผิดปกติของกระดูก โรคมะเร็ง ทำให้การทำงานของไต ระบบย่อยอาหารทำงานผิดปกติ มีระบบภูมิคุ้มกันลดลง ส่งผลต่อเด็กที่อยู่ในครรภ์สำหรับผู้ตั้งครรภ์ ปัญหาทางเดินหายใจต่อมไทรอยด์ต่ำ และอวัยวะอื่น ๆ (Medellin, 2014)

### 2.1.1 ผลกระทบของฟลูออไรด์ต่อสุขภาพ

1) **โรคฟันตกกระ (Dental Fluorosis)** โรคฟันตกกระสามารถพบได้ในวัยที่เริ่มมีการสร้างสารเคลือบฟันหรือตั้งแต่วัยแรกเกิดจนถึงอายุประมาณ 13 ปี หากได้รับฟลูออไรด์ในปริมาณตั้งแต่ 1.5 ถึง 4.0 มิลลิกรัมต่อลิตรเป็นระยะเวลาานาน จะทำให้สารเคลือบฟันเกิดความผิดปกติ (Dissanayuke, 1991) โดยลักษณะอาการที่พบในโรคนี้คือ ฟันแท้มีจุดรอยด่าง มีสีขาวขุ่นเป็นบางส่วนหรือทั้งซี่ ไปจนถึงมีสีน้ำตาลเกิดขึ้นเป็นหย่อมๆ และอาจเกิดเป็นหลุมตื้นขึ้นเรียงกันบนผิวฟัน ไปจนถึงการเกิดรูพรุนขึ้นในเนื้อฟัน โดยอาการของโรคฟันตกกระที่พบนั้นอาจเกิดในระดับความรุนแรงที่แตกต่างกันในแต่ละบุคคล ขึ้นอยู่กับปริมาณของฟลูออไรด์ที่ได้รับ (WHO, 2005) โดยสามารถสังเกตได้จากลักษณะความผิดปกติของฟันที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ลักษณะของอาการฟันตกกระ

(<http://www.oralanswers.com/dental-fluorosis-fluoride-stains-teeth>)

2) โรคความผิดปกติจากการสะสมของฟลูออไรด์ในกระดูก (Skeletal Fluoride) เกิดจากการสะสมของฟลูออไรด์ในกระดูกในปริมาณสูงตั้งแต่ 4.0 ถึง 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตรเป็นระยะเวลานาน (Dissanayuke, 1991) โดยเฉพาะในวัยผู้ใหญ่หรือผู้สูงอายุ จะทำให้เกิดความผิดปกติของกระดูกแขน ขา สะโพก และกระดูกสันหลัง ลักษณะของกระดูกจะมีความโก่งงอ หนาตัว รูปร่างของกระดูกในวัยชราจะแตกต่างกันไปจากวัยหนุ่มสาว กระดูกเปราะและแตกหักง่าย นอกจากนี้อาจส่งผลให้มีอาการปวดข้อ รวมถึงเคลื่อนไหวและทรงตัวลำบาก เนื่องจากรูปร่างของกระดูกมีความคดงอหรืออาจทำให้เกิดความพิการตามมาได้ (WHO,2005) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะอาการของโรคที่เกิดจากการสะสมฟลูออไรด์ในกระดูก  
([http://www.inrem.in/fluorosis/photo\\_dental\\_skeletal.html](http://www.inrem.in/fluorosis/photo_dental_skeletal.html))

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

2.1.2 มาตรฐานคุณภาพน้ำของหน่วยงานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับฟลูออไรด์ มีหลายมาตรฐาน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตาราง 2.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำของหน่วยงานต่างๆที่เกี่ยวข้องกับฟลูออไรด์

ปี พ.ศ.	หน่วยงาน	ประเภทของน้ำ	ความเข้มข้นของฟลูออไรด์
2521	กระทรวงอุตสาหกรรม	น้ำบาดาลที่ใช้บริโภค	ไม่เกิน 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร (แต่อนุโลมสูงสุดได้ไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร)
2531	กรมอนามัย	น้ำบริโภคในชุมชน	ไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร
2534	กระทรวงสาธารณสุข	น้ำบริโภคในภาชนะที่ปิดสนิท	ไม่เกิน 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร
2543	กรมอนามัย	น้ำประปา	ไม่เกิน 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร
2547	กระทรวงอุตสาหกรรม	อุตสาหกรรมน้ำบริโภค	ไม่เกิน 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร (แต่อนุโลมสูงสุดได้ไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร)
2548	กรมทรัพยากรน้ำ	น้ำอุปโภคบริโภค	ไม่เกิน 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร (มาตรฐานระดับ 5) และไม่เกิน 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร (มาตรฐานระดับ 3)
2549	องค์การอนามัยโลก	น้ำดื่ม	ไม่เกิน 1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

แหล่งน้ำที่มีฟลูออไรด์ปนเปื้อนสูงมักพบตามแหล่งน้ำที่ไหลผ่านแหล่งแร่ฟลูออไรด์ ในเขตภาคเหนือของประเทศไทย เช่น ในจังหวัดเชียงใหม่ ลำพูน ลำปาง นอกจากนี้สามารถพบได้ในเขตจังหวัดทางด้านตะวันตกของภาคกลาง เช่น สุพรรณบุรี นครปฐม ราชบุรี กาญจนบุรี ในภาคใต้สามารถพบได้ในเขตจังหวัดปัตตานี และในภาคตะวันออกเฉียงเหนือสามารถพบได้ในเขตจังหวัดชัยภูมิ เป็นต้น โดยทั่วไปน้ำที่มีฟลูออไรด์ปนเปื้อนอยู่ในปริมาณต่าง ๆ นั้น ไม่มีผลกระทบต่อรสชาติและสีของน้ำ จึงทำให้ไม่สามารถรับรู้ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในน้ำจากการสังเกตได้ น้ำที่จะนำมาใช้เพื่อการบริโภคจึงควรผ่านการตรวจวิเคราะห์คุณภาพน้ำก่อน (สุรัตน์, 2557)

## 2.2 วิธีการกำจัดฟลูออไรด์ออกจากน้ำใต้ดิน

ในการกำจัดฟลูออไรด์ในน้ำใต้ดิน เป้าหมายคือการลดความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนในน้ำใต้ดินให้อยู่ในระดับที่ต่ำและเป็นที่ยอมรับได้ (1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร) ดังนั้นจึงมีฟลูออไรด์ไอออนเหลืออยู่ในน้ำหลังการบำบัด (Paripurnanda et al., 2013) วิธีการหลักในการกำจัดฟลูออไรด์จากน้ำใต้ดินคือการตกตะกอนหรือการใช้สารในการช่วยตกตะกอน การใช้เมมเบรน การแยกด้วยไอออนและการดูดซับ แต่ละวิธีการมีทั้งประโยชน์และข้อเสียแตกต่างกันไป

**2.1.1 การตกตะกอน (Precipitation)** การกำจัดฟลูออไรด์ออกจากน้ำบริโภคโดยวิธีตกตะกอนหรือตกผลึกคือ การเติมสารตัวกลางที่มีความสามารถในการจับกลุ่ม (Precipitate) และทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex or Compound) กับฟลูออไรด์ลงในน้ำ สารตัวกลางที่ใช้มีหลายชนิด โดยมักเป็นพวกประจุบวก ได้แก่พวก Aluminum หรือ Calcium ร่วมกับการเติมหมู่ Hydroxy หรือ Phosphate เพื่อปรับสภาพความเป็นกรด-เบสของน้ำเพื่อช่วยในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาและเข้าไปรวมจับเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของฟลูออไรด์ร่วมกับ Calcium หรือ Aluminum การที่ใช้สารเคมีที่ไปรวมตัวกับ ฟลูออไรด์ในน้ำแล้วทำให้เกิดสารประกอบซึ่งเป็นตะกอน ทำให้ปริมาณฟลูออไรด์ในน้ำลดลง แต่มีตะกอนเกิดขึ้นในน้ำ แล้วจึงกรองหรือแยกเอาตะกอนออกไป สารต่างๆ เหล่านี้อาจใช้หลายชนิดเพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ของสารเคมีเพื่อประสิทธิภาพในการกำจัดฟลูออไรด์ หรือก่อให้เกิดปฏิกิริยาร่วมกัน เช่น การใช้ Tricalciumphosphate, Bone Char, Hydroxyapatite และสารอื่นๆ หรือใช้ Calcium and Phosphate Compound ร่วมกับการกรอง ใน Contact precipitation method หรืออาจใช้สารอื่นๆ ที่ตกตะกอนกับฟลูออไรด์ได้ ซึ่งมีประจุบวก เช่น แมกนีเซียม อลูมิเนียม

**2.2.2 การใช้เมมเบรน** มี 2 ชนิดที่เป็นที่นิยมใช้ในการกำจัดฟลูออไรด์ออกจากสารละลาย

1) นาโนฟิลเตรชันเมมเบรนหรือนาโนเมมเบรน - (Nano filtration membrane) นาโนฟิลเตรชันเมมเบรนหรือนาโนเมมเบรน ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในการผลิต น้ำดื่มและการกำจัดน้ำเสีย ซึ่งความดันที่ใช้ในการเดินระบบของนาโนเมมเบรนจะมีค่าอยู่ระหว่างความดันที่ใช้ในการเดินระบบของอุลตราฟิลเตรชันเมมเบรน กับเมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับ คือ ประมาณ 0.5 - 3.5 MPa โดยให้ค่าฟลักซ์ของเมมเบรนที่สูงและสามารถกำจัดสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ เกลือโลหะ สี ไวรัส และแบคทีเรียได้ (Cluff, 1992) นอกจากนี้ ยังสามารถ กำจัด ไอออนที่มีหลายๆวาเลนซ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพอีกด้วย

2) เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำ โดยทั่วไปเมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับจะถูกใช้ในการกำจัดสารละลายเกลือและสารอินทรีย์ ซึ่งโดยทั่วไปเมื่อนำสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านหรือเมมเบรนไปยังสารละลายที่มีความ

เข้มข้นมากกว่าได้ จนกระทั่งไม่มีการเคลื่อนที่หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยจะเรียกแรงที่เกิดขึ้นนี้ว่า ความดันออสโมติก (Osmotic Pressure) ดังนั้นในลักษณะของเมมเบรนดังกล่าว ถ้าหากเพิ่มความดันในด้านที่มีสารละลายเข้มข้นมากกว่าความดันออสโมติก ก็จะทำให้ น้ำถูกดันออกมาทำให้น้ำสามารถ แยกตัวออกจากสารละลายได้กระบวนการดังกล่าวนี้ จึงเรียกว่า ความดันออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse Osmosis) ลักษณะการทำงานของเมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำก็เช่นเดียวกัน แต่จะมีคุณสมบัติของเมมเบรนที่ต่างกัน คือ เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำสามารถเดินระบบได้ที่แรงดันต่ำประมาณ 0.2-0.9 MPa ทำให้ไม่ต้องใช้พลังงานมาก เมื่อเทียบกับเมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับแบบทั่วไป โดยที่โครงสร้างของเมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับชนิดแรงดันต่ำจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าและมีความสามารถในการกำจัดไอออนต่าง ๆ ที่สูงและ ให้ค่าฟลักซ์ของเมมเบรนที่มากกว่าประมาณ 60 L/m<sup>2</sup>-h•MPa (Ozaki et al.,2000)

**2.2.3 อิเล็กโทรไดอะไลซิส (Electrodialysis)** เป็นกระบวนการแยกองค์ประกอบที่มีประจุ (ไอออน) จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยใช้เยื่อบางชนิดแลกเปลี่ยนประจุ ( Ion exchange membrane) หรือเยื่อบางที่ไม่มีรูพรุน ต่ออนุกรมระหว่างขั้วบวก (Anode) ขั้วลบ (Cathode) มีความต่างศักย์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดเป็นแรงขับเคลื่อน ร่วมกับการเลือกผ่านของเยื่อบาง การประยุกต์ใช้งาน คือ การผลิตน้ำดื่ม จากน้ำกร่อยหรือน้ำทะเล

**2.2.4 การดูดซับ (Adsorption)** การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า(interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใด ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ(adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ(adsorbent) (สิริจิตต์ แสงอุ๋นอุ้ย, 2544 อ้างถึงใน Weber, 1993)

กลไกการดูดซับ การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการกักพวงสารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กซึ่งละลายอยู่ในน้ำให้อยู่บนผิวของสารอีกชนิดหนึ่ง โดยที่สารละลายหรือสารแขวนลอย ขนาดเล็กนี้เรียกว่า Adsorbate ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า Adsorbent การดูดซับผิวนี้จะเป็นการดูดซับแบบระหว่างสถานะ (Phase) ต่างๆทั้งสามสถานะ คือ ของเหลว (Liquid) ก๊าซ (Gas) และ ของแข็ง (Solid) ซึ่งมีได้ทั้งแบบ ของเหลว- ของเหลว ก๊าซ-ของเหลว ก๊าซ-ของแข็ง และ ของเหลว-ของแข็ง โดยในที่นี้จะพิจารณาถึงเฉพาะแบบ ของเหลว-ของแข็ง (Liquid - Solid Interface)

ในการดูดซับผิวโมเลกุลของสารละลายหรือสารแขวนลอยก็จะถูกกำจัดออกจากน้ำและไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ โมเลกุลของสารส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับผิวภายในโพรงของตัวดูดซับและมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอก การถ่ายเทโมเลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึง



สมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุล ความเข้มข้นของโมเลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราะ โมเลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่กับตัวดูดซับ โดยในการเกาะติดจะมี Driving Force อยู่ 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)

1) การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมลและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้านี้ โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย

2) การดูดซับทางเคมี การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกละลายกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกละลายเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกละลายออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น

การดูดซับเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและง่ายสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์ออกจากน้ำใต้ดินเป็นวิธีการที่น่าสนใจเพราะให้ผลที่น่าพอใจสำหรับกำจัดฟลูออไรด์จากน้ำใต้ดิน นอกจากนี้ยังมีค่าใช้จ่ายที่ไม่สูงมากและมีขั้นตอนการใช้และการผลิตง่าย (สำหรับการออกแบบและการดำเนินงาน) และตัวดูดซับมีการนำมาใช้สามารถหาได้ตามธรรมชาติและสังเคราะห์ขึ้น (Medellin., 2014) แต่ปัจจุบันได้มีการใช้ตัวดูดซับที่หลากหลายและมีความทันสมัยมากขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของตัวดูดซับ

ผู้ทดลอง	วัตถุประสงค์	วัสดุที่ใช้	ผลการทดลอง
Mohan et al., 2014	ชีวมวลถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับในการกำจัดฟลูออไรด์เพื่อทดแทนตัวดูดซับที่มีราคาแพง	ถ่านชีวมวลจากชั่งข้าวโพด	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ที่พีเอชเท่ากับ 2 กำจัดฟลูออไรด์ได้มากที่สุดโดยศึกษาที่อุณหภูมิ 25,35 และ 45 องศาเซลเซียส</li> <li>- จลนศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง</li> <li>-พื้นที่ผิวของถ่านชีวมวลจากชั่งข้าวโพดที่ใส่แม่เหล็กเท่ากับ 3.6 m<sup>2</sup>/g</li> <li>-พีเอชที่ทำให้ประจุมีค่าเป็นศูนย์ของถ่านชีวมวลจากชั่งข้าวโพดที่ไม่ใส่และใส่แม่เหล็กเป็น 2.01 และ 1.96 ตามลำดับ</li> <li>- XRD ของถ่านชีวมวลจากชั่งข้าวโพดที่ไม่ใส่แม่เหล็กมี peak ที่สูงกว่าถ่านชีวมวลจากชั่งข้าวโพดที่ใส่แม่เหล็ก</li> <li>-รูปแบบไอโซเทอมเป็นแบบ เรทดิช – เพอร์เตอร์ สันไอโซเทอม</li> </ul>

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของตัวดูดซับ (ต่อ)

ผู้ทดลอง	วัตถุประสงค์	วัสดุที่ใช้	ผลการทดลอง
Tomar et al., 2014	เพื่อพัฒนาและศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุที่มีราคาถูก หา ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เป็นตัวดูดซับ	ไบมะนาว	-ที่พีเอชเท่ากับ2 ความสามารถในการกำจัดฟลูออไรด์สูงถึง ร้อย 70 ของ 2 มิลลิกรัมต่อลิตรของฟลูออไรด์ไอออน - ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบฟรุนดลิชไอโซเทอม - การนำไบมะนาว มาใช้เป็นตัวดูดซับสามารถเพิ่มประสิทธิภาพ ในการกำจัดฟลูออไรด์ออกจากน้ำ
Benyapa sawangjang, 2015	เพื่อศึกษากลไกการดูดซับ ฟลูออไรด์โดยใช้ถ่านกระดุกหมู ไก่ และวัว	กระดุกหมู ไก่ และวัว	-ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์ -แบบจำลองจลนศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง -ร้อยละของไฮดรอกซีอะพาไทต์ของถ่านกระดุกหมู ไก่ และวัว เป็น92.84%85.30% และ63.13% ตามลำดับ -พีเอชที่ทำให้ประจุมีค่าเป็นศูนย์ของถ่านกระดุกหมู ไก่ และวัว เป็น 8.6 9.0 และ 7.9 ตามลำดับ -พื้นที่ผิวของถ่านกระดุกหมู ไก่ และวัว เป็น83.79 62.80 และ 103.11ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ -ความสามารถในการดูดซับฟลูออไรด์ที่เวลา ณ จุดสมดุลของ ถ่านกระดุกหมู ไก่ และวัว เป็น0.449, 0.337 และ 0.527 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของตัวดูดซับ (ต่อ)

ผู้ทดลอง	วัตถุประสงค์	วัสดุที่ใช้	ผลการทดลอง
Mondal et al., 2015	การศึกษาการใช้ไยมะพร้าวหุบ อะลูมิเนียมเพื่อใช้ในการกำจัดฟลูออ ได้น้ำ	ไยมะพร้าว	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ประสิทธิภาพในการกำจัดฟลูออไรด์ ร้อยละ 98 ที่ พีเอชเท่ากับ 2</li> <li>-แบบจำลองจลนศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง</li> <li>-ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์ไอโซเทอม</li> <li>-พื้นที่ผิวเท่ากับ 26.3 ตารางเมตรต่อกรัม,</li> <li>- FTIR = <math>3436 \text{ cm}^{-1}</math></li> <li>-พีเอชที่ทำให้ประจุมีค่าเป็นศูนย์ต่ำกว่า 5</li> <li>- ระยะเวลาสัมผัส 60 นาที</li> <li>- ความสามารถในการดูดซับเมื่อมีการ regenerated ลดจาก 92% ถึง 84% ในครั้งแรกและหลังจากนั้นจะค่อยๆลดลง</li> </ul>
Mourabet et al., 2015	เพื่อศึกษาการดูดซับฟลูออไรด์ของ ไฮดรอกซีอะพาไทต์	วิธีพื้นที่ผิวดอบสนอง	<ul style="list-style-type: none"> <li>-กำจัดฟลูออไรด์ได้ ร้อยละ 86.34</li> <li>-แบบจำลองจลนศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง</li> <li>-ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์และฟรุนดลิชไอโซเทอม</li> <li>-พีเอชเท่ากับ 4.16</li> <li>- อุณหภูมิ 39.02 องศาเซลเซียส</li> <li>ปริมาณตัวดูดซับ 0.28 กรัม</li> </ul>

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของตัวดูดซับ (ต่อ)

ผู้ทดลอง	วัตถุประสงค์	วัสดุที่ใช้	ผลการทดลอง
Z. Ismail et al., 2015	เพื่อศึกษาการรีไซเคิลกระดูกแกะและกระดูกไก่ดิบสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์ในน้ำ	กระดูกแกะและกระดูกไก่	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 99.4 และ 99.8 ของกระดูกแกะและกระดูกไก่ตามลำดับที่ความเข้มข้นของฟลูออไรด์เริ่มต้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ระยะเวลาสัมผัส 120 วินาที และ พีเอชอยู่ในช่วง 6-7</li> <li>- จลนศาสตร์การกำจัดฟลูออไรด์อธิบายโดยใช้ปฏิกิริยาลำดับที่สอง</li> <li>- ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามทั้งสองรูปแบบคือแบบฟรุนดลิชและแลงเมียร์ไอโซเทอม</li> </ul>

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของตัวดูดซับ (ต่อ)

ผู้ทดลอง	วัตถุประสงค์	วัสดุที่ใช้	ผลการทดลอง
Caiet al., 2016	เพื่อหาตัวดูดซับที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพสูงโดยใช้ผงชาในการกำจัดฟลูออไรด์	ผงชา	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ความสามารถในการกำจัดฟลูออไรด์สูงสุดอยู่ที่ 12.43 มิลลิกรัมต่อกรัมฟลูออไรด์ที่อุณหภูมิห้อง</li> <li>-ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามรูปแบบแลงเมียร์ไอโซเทอม</li> <li>-จลนศาสตร์ของการดูดซับเป็นปฏิกิริยาอันดับสองของแบบจำลองจลนศาสตร์</li> </ul>
Liet al., 2016	เพื่อศึกษาตัวดูดซับที่ใช้ในการกำจัดฟลูออไรด์ที่มีประสิทธิภาพ	เปลือกถั่วลิสง	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นไปตามรูปแบบของแลงเมียร์ไอโซเทอม</li> <li>-ความสามารถในการกำจัดฟลูออไรด์สูงสุดอยู่ที่ 17.15 มิลลิกรัมต่อกรัมฟลูออไรด์</li> <li>-ระยะเวลาสัมผัส 25 นาที</li> <li>-กำจัดฟลูออไรด์สูงสุดที่ พีเอชเท่ากับ 7</li> <li>-กำจัดฟลูออไรด์ได้สูงสุดร้อยละ 90</li> <li>-อนุภาคที่แพร่กระจายเป็นมิโซพอร์ส</li> </ul>

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของตัวดูดซับ (ต่อ)

ผู้ทดลอง	วัตถุประสงค์	วัสดุที่ใช้	ผลการทดลอง
Liu et al., 2016	เพื่อต้องการหาตัวดูดซับที่เป็นมิตรพิช ต่อสิ่งแวดล้อมและมีราคาถูก	aluminum-humic acid-lanthanum (Al-HALa)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-ระยะเวลาสัมพัทธ์ 40 นาที</li> <li>-ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์</li> <li>-แบบจำลองจลนศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง</li> <li>-ประสิทธิภาพในการดูดซับ 90%</li> <li>-อนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 400 นาโนเมตร</li> <li>-พีเอชที่ทำให้ประจุมีค่าเป็นศูนย์เท่ากับ 5.5</li> <li>-พื้นที่ผิว 31.94 ตารางเมตรต่อกรัม</li> <li>-EDX 8.61%</li> <li>-พีเอช เท่ากับ 7.0</li> <li>-พื้นฟูด้วย 0.01มิลลิกรัมต่อลิตร โซเดียมไฮดรอกไซด์</li> </ul>
Wongrueng et al.,2016	เพื่อศึกษาการดูดซับฟลูออไรด์ออก จากสารละลายโดยใช้โคโลไมต์เป็น ตัวดูดซับ	โคโลไมต์	<ul style="list-style-type: none"> <li>- พีเอชที่ทำให้ประจุมีค่าเป็นศูนย์ 8.0-9.5</li> <li>-พื้นที่ผิวสัมพัทธ์ 1.17 ตารางเมตรต่อกรัม</li> <li>-ค่าเฉลี่ยของรูพรุน 105.7 Å</li> <li>-แบบจำลองจลนศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง</li> </ul>

## 2.3 การบวนการดูดซับ

### 2.3.1 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetic models)

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic model) เป็นแบบจำลองที่ใช้สำหรับการกำหนดอัตราการดูดซับโดยรวมของฟลูออไรด์ไอออนบนถ่านกระดุกที่ใช้ตัวดูดซับเป็นของแข็ง ซึ่งแบบจำลองทางจลนศาสตร์ได้มาจากสมมูลของสารที่ถูกดูดซับ (Leyva et al., 2010).

$$m \frac{dq}{dt} + v \frac{dc_A}{dx} = 0 \quad \text{สมการ 2.1}$$

โดยใช้สมมูลมวลสำหรับการคำนวณปริมาณของฟลูออไรด์ที่ถูกใช้ของถ่านกระดุก (มิลลิกรัมต่อกรัม) (Rojas et al., 2013)

$$q_F = \left( \frac{[F]_0 - [F]_f}{m} \right) v \quad \text{สมการ 2.2}$$

เมื่อ	$c_A$	คือ ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในสารละลาย (มิลลิกรัมต่อลิตร)
	$t$	คือ เวลา (นาที)
	$[F]_0$	คือ ความเข้มข้นฟลูออไรด์เริ่มต้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)
	$[F]_f$	คือ ความเข้มข้นฟลูออไรด์สุดท้าย (มิลลิกรัมต่อลิตร)
	$m$	คือ มวลของถ่านกระดุกแต่ละประเภท (กรัม)
	$v$	คือ ปริมาณของสารละลายฟลูออไรด์ (ลิตร)

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ทั้งหมด 4 รูปแบบ ได้แก่ ปฏิกริยาอันดับหนึ่ง ปฏิกริยาอันดับสอง ปฏิกริยาอันดับหนึ่งเทียม และปฏิกริยาอันดับสองเทียม

#### 1) ปฏิกริยาอันดับหนึ่งทางจลนพลศาสตร์ (first-order kinetics)

ปฏิกริยาอันดับหนึ่งทางจลนพลศาสตร์สามารถคำนวณได้ตามสมการ (Laidler, 2007)

$$-\frac{d[q]}{[q_0]} = kdt \quad \text{สมการ 2.3}$$

เมื่อ	$q$	คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ที่ถูกดูดซับที่เวลาเริ่มต้น (มก/ก)
	$q_0$	คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ที่ถูกดูดซับที่เวลาสุดท้าย (มก/ก)
	$t$	คือ เวลา (นาที)



$k$  คือ อัตราค่าคงที่ของการดูดซับ

เมื่ออินทิเกรตจะได้

$$\frac{\ln[q]}{\ln[q_0]} = -kdt \quad \text{สมการ 2.4}$$

และ

$$\ln[q] = \ln[q_0] - kt \quad \text{สมการ 2.5}$$

สมการ 2.5 จัดรูปแบบใหม่จะได้

$$\ln[q] = -kt + \ln[q_0] \quad \text{สมการ 2.6}$$

## 2) ปฏิกิริยาอันดับสองทางจลนพลศาสตร์ (Second-order kinetics)

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งทางจลนพลศาสตร์สามารถคำนวณได้ตามสมการ

$$\frac{d[q]}{[q_0]^2} = kdt \quad \text{สมการ 2.7}$$

เมื่อ

$q$  คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ที่ถูกดูดซับที่เวลาเริ่มต้น (มก/ก)

$q_0$  คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ที่ถูกดูดซับที่เวลาสุดท้าย (มก/ก)

$t$  คือ เวลา (นาที)

$k$  คือ อัตราค่าคงที่ของการดูดซับ

เมื่ออินทิเกรตจะได้

$$\frac{1}{[q]} = \frac{1}{[q_0]} + kt \quad \text{สมการ 2.8}$$

สมการ 2.8 จัดรูปแบบใหม่จะได้

$$\frac{1}{[q]} = kt + \frac{1}{[q_0]} \quad \text{สมการ 2.9}$$

### 3) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมทางจลนพลศาสตร์ (Pseudo-first-order kinetics)

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมทางจลนพลศาสตร์แทนค่าได้ตามสมการนี้ (Langergren and Svenska ,1898)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad \text{สมการ 2.10}$$

เมื่อ  $q_t$  คือ ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)  
 $t$  คือ เวลา (นาที)  
 $k_{p1}$  คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมสำหรับแบบจำลองจลนพลศาสตร์ (นาที<sup>-1</sup>) (Hui., 2009)

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมสามารถจัดสมการได้ใหม่โดยที่  $q_t = 0$  ที่  $t = 0$  และ  $q_t = q_e$  ที่  $t = t$  แสดงดังสมการต่อไปนี้

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1}t \quad \text{สมการ 2.11}$$

ซึ่งสามารถนำมาจัดรูปแบบเป็นลอการิทึมดังนี้

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303}t \quad \text{สมการ 2.12}$$

พล็อตเชิงเส้นของ  $\log(q_e - q_t)$  เมื่อเทียบกับ  $t$  ให้  $k_{p1}$  เป็นความชัน

### 4) ปฏิกิริยาอันดับสองเทียมทางจลนพลศาสตร์ (Pseudo-second-order kinetics.)

ปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียมตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับทางเคมี ซึ่งเป็นเรื่องของการแบ่งและการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนตัวนอกสุระหว่างตัวดูดซับและตัวที่ถูกดูดซับ ปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียมตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์เป็นแบบที่ดีที่สุดสำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาของการดูดซับของวัสดุต่างชนิดกัน (Jimenez et al., 2010) โดยสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad \text{สมการ 2.13}$$

- เมื่อ
- $q_t$  คือ ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
  - $q_e$  คือ ความสามารถในการดูดซับที่สภาวะสมดุล (กรัมต่อมิลลิลิตร ชั่วโมง)
  - $k_{p2}$  คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่งสำหรับแบบจำลองทางจลนศาสตร์ได้สมการใหม่ดังนี้

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{p2} dt \quad \text{สมการ 2.14}$$

อินทิเกรตโดยใช้ตัวแปรเหล่านี้  $q_t = 0$  ที่  $t = 0$  และ  $q_t = q_t$  ที่  $t = t$ , จะได้

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2} t \quad \text{สมการ 2.15}$$

ซึ่งสามารถจัดในรูปแบบเชิงเส้นดังต่อไปนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{สมการ 2.16}$$

พล็อต  $\frac{1}{q_t}$  เทียบกับ ค่า  $\frac{1}{q_e}$  สามารถหาค่าได้จากความลาดชันของเส้น  $k_{p2}$  สามารถคำนวณได้จากสมการเชิงเส้นของปฏิกิริยาอันดับสองเทียม

### 2.3.2 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

สมรรถนะในการดูดซับฟลูออไรด์สูงสุดโดยการใช้ถ่านกระดูกเป็นตัวดูดซับ พฤติกรรมการดูดซับของฟลูออไรด์ไอออนโดยถ่านกระดูกสามารถอธิบายได้โดยการใช้ไอโซเทอมของการดูดซับ และข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับ 2 ไอโซเทอมคือแบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir) และฟรุนดิช (Freundlich) ไอโซเทอม

#### 1) แบบจำลองลิเนียร์ (Linear model)

โดยแบบจำลองลิเนียร์แสดงได้ดังสมการ 2.17

$$q_e = K_p C_e \quad \text{สมการ 2.17}$$

เมื่อ	$q_e$	คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ไอออนทั้งหมดที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของถ่านกระดูกที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)
	$K_p$	คือ ค่าคงที่ของการใช้พลังงานในการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)
	$C_e$	คือ ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

## 2) แบบจำลองแลงเมียร์ (Langmuir model)

แลงเมียร์ไอโซเทอมถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายมากที่สุดกับไอโซเทอมของการดูดซับในแบบจำลองนี้เหมาะกับการดูดซับพลังงานที่ดูดซับโมเลกุลเหมือนกันและเป็นอิสระจากพื้นผิวของวัสดุ นอกจากนี้ในการดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบางตำแหน่งไม่มีปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุล (Jimenez et al., 2012)

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{สมการ 2.18}$$

เมื่อ	$q_0$	คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ไอออนที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของถ่านกระดูกที่เกิดแบบชั้นเดียวบนพื้นผิว (มิลลิกรัมต่อกรัม)
	$q_e$	คือ ปริมาณของฟลูออไรด์ไอออนทั้งหมดที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของถ่านกระดูกที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)
	$C_e$	คือ ความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)
	$K_L$	คือ ค่าคงที่ของการใช้พลังงานในการดูดซับ (ลิตรต่อมิลลิกรัม)

จัดให้อยู่ในรูปของสมการเชิงเส้นได้ดังนี้

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad \text{สมการ 2.19}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_0} + \frac{1}{C_e} \quad \text{สมการ 2.20}$$

พล็อต  $\frac{1}{q_e}$  เทียบกับ  $\frac{1}{q_e}$  จะได้เส้น  $\frac{1}{K_L}$  ได้ความชันและจุดตัดแกนคือ  $\frac{1}{q_0}$

เมื่อแลงเมียร์ไอโซเทอมถูกนำไปใช้ในกระบวนการดูดซับที่สภาวะสมดุลควรจะคำนวณ ( $R_L$ ) เพื่อแสดงให้เห็นว่าลักษณะของรูปแบบสอดคล้องหรือขัดแย้งกับการดูดซับ  $R_L$  สามารถคำนวณได้โดยสมการดังต่อไปนี้ (Kowit et al., 2008)

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{สมการ 2.21}$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนฟลูออไรด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

### 3) แบบจำลองฟรุนดิช (Freundlich model)

ได้พัฒนาเพื่อใช้อธิบายกระบวนการดูดซับโดยตั้งสมมติฐานตัวกลางชนิดหนึ่งๆ จะมีพื้นที่ผิวไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นบริเวณที่เกิดการดูดซับจึงมีลักษณะที่แตกต่างกันไป

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{สมการ 2.22}$$

เมื่อ  $q_e$  คือ ปริมาณของไอออนฟลูออไรด์ที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของถ่านกระดุกที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$K_F$  คือ ค่าคงที่ฟรุนดิชแสดงความจุสามารถของกระบวนการดูดซับ (ลิตรต่อกรัม)

$n$  คือ ค่าคงที่ฟรุนดิชซึ่งจะอธิบายความเข้มข้นของการดูดซับ

สมการฟรุนดิชสามารถจัดรูปใหม่แบบลอการิทึมดังต่อไปนี้

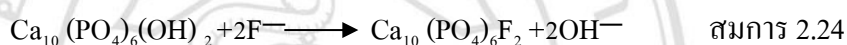
$$\log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K_F \quad \text{สมการ 2.23}$$

พล็อต  $q_e$  เทียบกับ  $c_e$  เมื่อเข้าสู่ระบบเป็นเส้นตรง ความชันของกราฟเป็น  $\frac{1}{n}$  ซึ่งแสดงให้เห็นจุดเด่นระหว่างถ่านกระดุกและฟลูออไรด์ไอออนและจุดตัดของแกนคือ  $K_F$

### 2.2.3 ตัวดูดซับสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์

ตัวดูดซับต่างๆที่สามารถนำมาใช้สำหรับการกำจัดฟลูออไรด์ในน้ำใต้ดิน ตัวดูดซับรวมไปถึง อลูมิเนียม ดินเหนียวและดิน แคลเซียม ซีโอไลต์ เรซินสังเคราะห์ โคลนสีแดง คาร์บอน ไฮดรอกไซด์ ชั้นคู่ อะพาไทต์และไฮดรอกซีอะพาไทต์ จุดสำคัญของกระบวนการดูดซับคือค่าใช้จ่ายของตัวดูดซับ

การประยุกต์ใช้ถ่านกระดูกสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์เป็นวิธีที่ให้ผลเป็นที่น่าพอใจ ราคาไม่แพง ใช้งานง่ายและปลอดภัยในการกำจัดของเสียของกระดูก (Sangeeta et al., 2015) ถ่านกระดูกประกอบด้วย 75% ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ และ 9-11% ของแคลเซียมคาร์บอเนตและคาร์บอน ไฮดรอกซีอะพาไทต์  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  เป็นแร่แคลเซียมอะพาไทต์ที่อยู่ในกระดูกและฟัน ฟลูออไรด์ถูกกำจัดออกเมื่อองค์ประกอบไฮดรอกไซด์ในไฮดรอกซีอะพาไทต์จะถูกแทนที่ด้วยไอออนฟลูออไรด์ ดังแสดงในสมการต่อไป (Laura et al., 2009)



ถ่านกระดูกสามารถสังเคราะห์โดยวิธีไพโรไลซิสและการเผา การเผากระดูกเป็นวิธีการที่จะดำเนินการในสภาพแวดล้อมที่มีออกซิเจนในขณะที่กระบวนการไพโรไลซิสจะดำเนินการในสภาพแวดล้อมที่ไม่มีออกซิเจน อุณหภูมิและเวลาในแต่ละขั้นตอนมีความสำคัญมากในการผลิตถ่านกระดูก (Rojas et al., 2013) การผลิตถ่านกระดูกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส ทำให้ถ่านกระดูกยังมีอินทรีย์วัตถุที่เป็นสาเหตุสำคัญของการรสชาติและกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์รวมทั้งสีเหลืองของน้ำ แต่การผลิตถ่านกระดูกที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์ของกระดูกจะถูกทำลายทำให้ประสิทธิภาพของถ่านกระดูกสำหรับกระบวนการกำจัดฟลูออไรด์ลดลง (Laura et al., 2009) ในการดูดซับฟลูออไรด์ของถ่านกระดูกโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 1.0-3.0 มิลลิกรัมต่อกรัมของถ่านกระดูก (Rojas et al., 2013) นอกจากนี้การใช้ถ่านกระดูกเป็นตัวดูดซับมีประสิทธิภาพสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์ในน้ำใต้ดินที่มีความเข้มข้นฟลูออไรด์เริ่มตั้งแต่ 3.5 มิลลิกรัมต่อลิตรถึง 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (Srimurali et al., 1998) ลำดับของความจุความสามารถการดูดซับฟลูออไรด์โดยการคาร์บอนชนิดต่างๆเป็นตัวดูดซับ ถ่านกระดูก>ถ่านถ่านหิน>ถ่านไม้>คาร์บอนสีดำ>ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม (Mohapatra et al., 2009)

Eli Dahi and H Bregnhøj (1995) เทียบความจุความสามารถสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์ในน้ำ โดยถ่านกระดูกที่ผลิตโดยกระบวนการไพโรไลซิสและการเผา ใช้อุณหภูมิการผลิตที่แตกต่างกัน (300-800 องศาเซลเซียส) และเวลา (0.5-5 ชั่วโมง) ผลปรากฏว่าถ่านกระดูกที่ถูกผลิตโดยการเผา

พื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าถ่านกระดุกที่ถูกผลิตโดยกระบวนการไพโรไลซิส นอกจากนี้ความสามารถในการดูดซับฟลูออไรด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อถ่านกระดุกถูกผลิตโดยการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส ถ่านกระดุกจะมีคุณภาพที่ดีที่สุดจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงถึง 700 องศาเซลเซียสที่ 0.5 ชั่วโมง จะมีเป็นสีดำและมีความสามารถในการดูดซับฟลูออไรด์สูงสุด

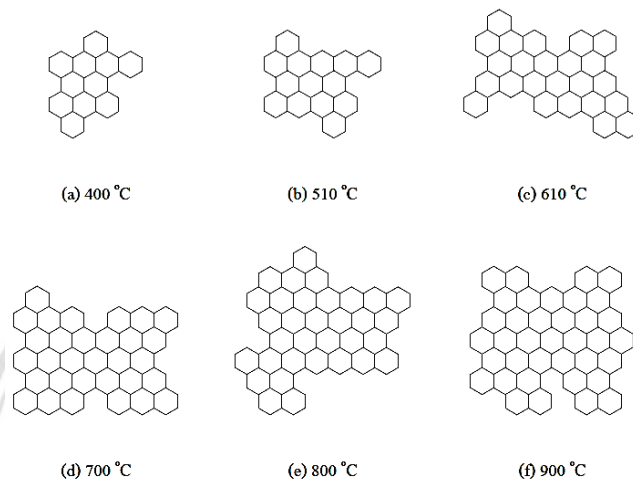
Laura and David (2009) ใช้ถ่านกระดุกปลาสำหรับการกำจัดฟลูออไรด์และสารหนูและเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างถ่านกระดุกปลาและถ่านกระดุกวัว ผลการศึกษาพบว่าอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อการผลิตและพื้นที่ผิวของถ่านกระดุกปลาในดูดซับฟลูออไรด์ การวิจัยรายงานว่าอุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตถ่านกระดุกให้มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดฟลูออไรด์ นอกจากนี้พวกเขาสังเกตเห็นว่าอุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียสผลลัพธ์ที่ไม่ดีสารอินทรีย์บางชนิดไม่ได้ถูกกำจัดออกในการผลิตและพื้นที่ผิวจำเพาะ 25% ของสิ่งที่มองเห็นได้ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าถ่านกระดุกปลาและถ่านกระดุกวัวมีความแตกต่างกันเล็กน้อย ในความสามารถในการกำจัดฟลูออไรด์

Mayorga et al (2014) การสังเคราะห์และลักษณะรูพรุนของกระดุก การเผากระดุกที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส โดยการเผาแบบคาร์บอนไนต์เซชัน เวลา 2 ชั่วโมงพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัดฟลูออไรด์เพิ่มขึ้นเพราะที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นสามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่ติดอยู่บนผิวกระดุกถูกทำลายและยังเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับกับกระดุกแต่ที่อุณหภูมิสูงทำให้โครงสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์ถูกทำลาย

Sangeeta et al. (2015) การสังเคราะห์และลักษณะรูพรุนของกระดุก การไพโรไลซิสถ่านกระดุกที่อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการไพโรไลซิส 1 และ 2 ชั่วโมงสามารถนำไปใช้สำหรับการสังเคราะห์กระดุกถ่านได้ ผลการศึกษาพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสและเวลาส่งผลกระทบต่อโครงสร้างเล็กๆ เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนและขนาดผลึกของถ่านกระดุก สารอินทรีย์จะถูกกำจัดออกและอะพาไทต์จะได้ออกจากการไพโรไลซิสที่ 600 องศาเซลเซียสและหายไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นได้รับการยืนยันโดย FTIR และ การวิเคราะห์ XRD และมีรายงานว่าถ่านกระดุกเผาที่ 400 องศาเซลเซียสด้วยเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้มีต้นทุนในการผลิตต่ำและเป็นทางเลือกที่ดีในการดูดซับ เพราะเป็นการกล่าวถึงลักษณะทางกายภาพและทางเคมี

ปริญทร์ เต็มฉัตรศิลป์, 2551 จากการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของถ่านกำมันต์จากไม้ตรงและไม้หมากู พบว่าการกระตุ้นถ่านชาร์พบว่าการกระตุ้นด้วยไอน้ำให้ผลดีกว่าการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์การกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ดีกว่าการกระตุ้นด้วยน้ำ การกระตุ้นด้วยน้ำ

ต้องใช้อุณหภูมิสูงพอที่จะให้เกิดการออกไซด์อย่างรวดเร็ว แต่ไม่ควรเกิน 1000 องศาเซลเซียส เพราะจะลดคุณสมบัติการดูดซับ กระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ใช้อุณหภูมิที่ 800-900 องศาเซลเซียส เพื่อเพิ่มขนาดและจำนวนของรูพรุนและการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมเพราะเป็นปัจจัยสำคัญในการทำให้ถ่านกระดูกเกิดปฏิกิริยาการดูดซับเร็วขึ้น



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงคาร์บอนอะตอมตามอุณหภูมิการเผา  
ที่มา : Hassle (1974)

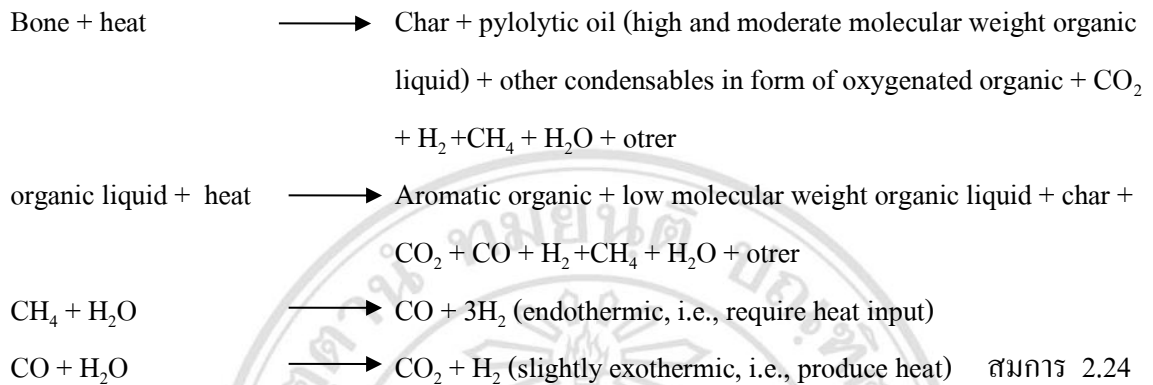
การคาร์บอนในเซชัน เป็นกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) รูปแบบหนึ่งที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของถ่าน (Char) ที่เป็นของแข็งมากกว่าน้ำมันทาร์ (tar) และแก๊ส อาจกล่าวได้ว่าการคาร์บอนในเซชันเป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนให้สูงขึ้น ทำได้ง่ายโดยการเผาที่อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งทางตรงและทางอ้อม ที่ได้จากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้นภายใน เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งในปัจจุบันกระบวนการสลายตัวทางความร้อนในสถานะที่มีออกซิเจนน้อย หรือ ในที่มีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดการไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของถ่าน และแก๊ส (Kohoan and Barkordor, 1979)

Kohoan and Barkordor (1979) ได้ให้คำนิยามกว้างๆของกระบวนการไพโรไลซิส ว่าเป็นเทคโนโลยีที่วัตถุดิบประกอบไปด้วยคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เกิดการสลายตัวด้วยความร้อน โดยมีบริเวณอย่างน้อยหนึ่งบริเวณที่เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนในที่ที่ไม่มีออกซิเจน และได้อธิบายถึงความแตกต่างของวิธีการไพโรไลซิส แก๊สซิฟิเคชัน และการเผาไหม้ว่า พื้นฐานของกระบวนการเหล่านี้ คือ ปริมาณอากาศที่ใช้มีส่วนสัมพันธ์กับปริมาณเชื้อเพลิง ไพโรไลซิสโซน เป็นส่วนที่มีอากาศน้อย



เมื่อกระดูกเกิดการสลายตัวด้วยความร้อน จะเกิดอนุกรมของปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่อะไรที่มีพลังงานปานกลาง น้ำมันที่มีองค์ประกอบซับซ้อน และ ถ่าน ซึ่งกระบวนการไพโรไลซิสพวกกระดูกสามารถแสดงได้ดังสมการ (Kohoan and Barkordor ,1979) ดังแสดงในสมการที่



### 2.3.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับฟลูออไรด์

#### 1) จุดที่ทำให้ประจุเป็นศูนย์และพีเอชของสารละลาย

จากการศึกษาของอรธมพ วงศ์เรือง (2015) พบว่า จุดที่ทำให้ประจุเป็นศูนย์ของตัวดูดซับโคโลไมต์อยู่ที่พีเอช 8.5 ที่พีเอชนี้ทำให้พื้นผิวของโคโลไมต์เป็นกลางหรือเข้าใกล้กับศูนย์ แต่ถ้าค่าพีเอชของสารละลายต่ำหรือสูงกว่านี้พื้นผิวของโคโลไมต์จะมีประจุลบและประจุบวกตามลำดับ ในการศึกษาที่ดูนำมาใช้สำหรับการดูดซับไอออนฟลูออไรด์ซึ่งมีประจุเป็นประจุลบ ดังนั้นเมื่อค่าพีเอชของสายละลายต้องต่ำกว่า 8.5 กระบวนการดูดซับจึงจะเกิดขึ้นเพราะพื้นที่ผิวของโคโลไมต์เป็นประจุบวก

จากการศึกษาของ Medellin (2014) กำหนดจุดที่ทำให้ประจุเป็นศูนย์ของถ่านกระดูกว่ามีค่าพีเอชเท่ากับ 8.4 ในการศึกษาที่ไอออนฟลูออไรด์จะถูกกำจัดออกโดยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตและพื้นที่ผิวของถ่านกระดูกและฟลูออไรด์ไอออนในน้ำ พื้นที่ผิวของถ่านกระดูกจะดึงดูดไอออนฟลูออไรด์เมื่อค่าพีเอชของการสารละลายมีค่าต่ำกว่า 8.4

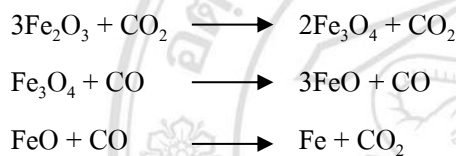
#### 2) ปริมาณการดูดซับและความเข้มข้นของฟลูออไรด์เริ่มต้น

ความสัมพันธ์ระหว่าง ที่ใช้เป็นตัวดูดซับปริมาณและอัตราการดูดซึมของฟลูออไรด์ โดย Srimurali (1998) ได้รายงานว่าการเพิ่มขึ้นของการดูดซึมฟลูออไรด์กับตัวดูดซับเมื่อระบบมีปริมาณของการดูดซับที่สูงขึ้นตัวดูดซับก็มีพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนในดูดซับมากขึ้นใช้สำหรับการดูดซับ

ฟลูออไรด์ไอออน นอกจากนี้อัตราการกำจัดฟลูออไรด์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในขณะที่ปริมาณตัวดูดซับเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น ดังกล่าวข้างต้นปริมาณของการดูดซับบางช่วงอัตราการดูดซึมของฟลูออไรด์จะไม่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากความสามารถในการปล่อยสารที่ดูดซับไว้ของฟลูออไรด์ไอออน

### 3) การทำให้มีคุณสมบัติดูดติดแม่เหล็ก

Mohan (2014) ทำการเผาชีวมวลจากช่ข้าวโพดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสและถูกทำให้มีคุณสมบัติแม่เหล็กโดยการผสมกับสารละลายที่มีเหล็ก  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  โดยพบว่าความสามารถในการกำจัดฟลูออไรด์ที่ปนเปื้อนในน้ำสูงขึ้น มีพื้นที่ผิวมากขึ้นเมื่อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่เกิดระหว่างถ่านชีวมวลที่ถูกทำให้ดูดติดแม่เหล็กมากขึ้น สมการต่อไปนี้จะแสดงการทำให้ชีวมวลดูดติดแม่เหล็ก



สมการ 2.25

การศึกษาสมดุลและจลนศาสตร์ทางเคมีจะทำที่พีเอชเท่ากับ 2 โดยที่การดูดซับฟลูออไรด์จะลดลงเมื่อมีการเผาชีวมวลที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นซึ่งการทำให้มีคุณสมบัติแม่เหล็กเป็นตัวช่วยในการแยกถ่านชีวมวลออกจากน้ำและสามารถนำไปกลับไปใช้ใหม่ได้

### 4) ระยะเวลาสัมผัส

Srimurali (1998) รายงานความสามารถของการกำจัดฟลูออไรด์จากวัตถุดิบต้นทุนต่ำในช่วงระยะเวลาสัมผัสที่แตกต่างกัน ร้อยละของการกำจัดฟลูออไรด์เริ่มต้นเพิ่มขึ้นกับระยะเวลาสัมผัส หลังจากเข้าสู่ระบบที่สภาวะสมดุลร้อยละการกำจัดลดลงเรื่อย ๆ และนำไปสู่การกำจัดอย่างต่อเนื่อง หลังจาก 120 นาทีของระยะเวลาสัมผัสอัตราการกำจัดในที่สุดก็ลดลงถึงระดับศูนย์เพราะทุกตำแหน่งการดูดซับจะว่างเปล่าและความเข้มข้นของฟลูออไรด์เริ่มต้นอยู่ในระดับสูง หลังจากเข้าสู่ระบบที่สภาวะสมดุลร้อยละของการกำจัดฟลูออไรด์จะค่อยๆลดลงเนื่องจากการลดลงของพื้นที่ของตัวดูดซับ