# การบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยแมงกานีสออกไซด์และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ที่เคลือบบน วัสดุรองรับ



# จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR) เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Removal of arsenic contaminated in water using manganese oxide and ironbased metal-organic framework coated on support material



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science Program in Environmental Science (Interdisciplinary Program) Graduate School Chulalongkorn University Academic Year 2017 Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยแมงกานีสออกไซด์
	และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ที่เคลือบบนวัสดุรองรับ
โดย	นางสาวนิชาภา สุพรรณฝ่าย
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ดร.ภุมรินทร์ คำเดชศักดิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร.วิษณุ แทนบุญช่วย

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

	_คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธรรมนูญ หนูจักร)	>
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม)	
	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ดร.ภุมรินทร์ คำเดชศักดิ์)	
	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร.วิษณุ แทนบุญช่วย) มหาวิทย	
Chulalongkorn Univ	_กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศรีเลิศ โชติพันธรัตน์)	
	. กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พงษ์ธนวัฒน์ เข็มทอง)	

นิชาภา สุพรรณฝ่าย : การบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยแมงกานีสออกไซด์และ โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ที่เคลือบบนวัสดุรองรับ (Removal of arsenic contaminated in water using manganese oxide and iron-based metal-organic framework coated on support material) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร.ภุมรินทร์ คำเดชศักดิ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ. ดร.วิษณุ แทนบุญช่วย, 150 หน้า.

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อการกำจัดสารหนูด้วยกระบวนการร่วมระหว่างปฏิกิริยา ้ออกซิเดชันและการดูดซับภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง โดยใช้แมงกานีสออกไซด์ (K-OMS2) เป็นตัว ้ออกซิไดซ์ As(III) เป็น As(V) แล้วดูดซับ As(V) ที่เปลี่ยนรูปจาก As(III) ด้วยโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Fe-BTC) K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ใช้งานในคอลัมน์จะถูกขึ้นรูปด้วยการเคลือบบนผิวเม็ดเซรามิก โดยเทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกล ในอัตราส่วน K-OMS2 และ Fe-BTC ต่อเม็ดเซรามิก 1:10 1:50 และ 1:100 โดยน้ำหนัก ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเทคนิค SEM-EDS และ Micro-XRF พบว่าอัตราส่วนการเคลือบ 1:50 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะที่สุด การหาประจุที่ผิว พบว่าสารทั้ง สองชนิดมีประจุที่ผิวเป็นลบที่ pH 6-8 โดยมีค่า pH<sub>pzc</sub>= 5 ผลการทดสอบการออกซิเดชันของ As(III) ด้วย K-OMS2 และการดูดซับ As(V) แบบกะ โดย Fe-BTC ที่ pH 5 6 7 และ 8 ให้ประสิทธิภาพสูงสุด ที่ pH 5 และ 8 ตามลำดับ โดยมีจลนพลศาสตร์เป็นแบบ Pseudo second order และ Pseudo first order ตามลำดับ ส่วนการทดสอบภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง พบว่าภาวะทดสอบเหมาะสมใน ทั้งสองคอลัมน์ ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้น As(V) 5 mg/L ความยาวเบด 15 cm และอัตราการไหล 5 mL/min โดยเมื่อทำการศึกษาทีละคอลัมน์ K-OMS2 ยังคงมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ As(III) สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 รอบ และมีการชะละลายของไอออน Mn และ K ที่ไม่เกินค่ามาตรฐานน้ำ ใต้ดิน ส่วนคอลัมน์ Fe-BTC มีจลนพลศาสตร์การดูดซับเข้ากับแบบจำลองของ Yoon-Nelson มี qo สูงสุดเท่ากับ 52.60 mg/g และมีการชะละลายของไอออน Fe ไม่เกิน 0.23 mg/L เมื่อ ทำการศึกษาโดยการต่อทั้งสองคอลัมน์เข้าด้วยกัน พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 2,200 นาที ระบบยัง สามารถบำบัดสารหนูได้มากกว่า 60%

สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม	ลายมือชื่อนิสิต
ปีการศึกษา	2560	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
		ลายบือชื่อ อ ที่ปรึกษาร่วม

KEYWORDS: ADSORPTION / ARSENIC / OXIDATION / GROUNDWATER / CONTINUOUS FLOW SYSTEM

NICHAPA SUPANNAFAI: Removal of arsenic contaminated in water using manganese oxide and iron-based metal-organic framework coated on support material. ADVISOR: PUMMARIN KHAMDAHSAG, Ph.D., CO-ADVISOR: VISANU TANBOONCHUY, Ph.D., 150 pp.

This study aimed to remove arsenic via co-processes of oxidation and adsorption in continuous flow system using manganese oxide octahedral molecular sieve (K-OMS2), an oxidizing agent for transforming As(III) to As(V), and iron-based metal-organic framework (Fe-BTC), an adsorbent of the transformed As(V). K-OMS2 and Fe-BTC used in column were immobilized on ceramic ball through mechanical orbital shaking technique. K-OMS2 and Fe-BTC: ceramic ball ratios were 1:10, 1:50, and 1:100. Physicochemical analysis using SEM-EDS and Micro-XRF techniques revealed the proper coating ratio at 1:50. Surface charge test found that K-OMS2 and Fe-BTC presented negative charge on their surface at pH 6-8 and  $pH_{pzc}$  = 5. The oxidation of As(III) by K-OMS2 and adsorption of As(V) by Fe-BTC in a batch system at pH 5, 6, 7, and 8 provided the highest efficiency at pH 5 and 8, respectively. Kinetics of As(III) oxidation and As(V) adsorption also followed pseudo second order and pseudo first order, respectively. For the continuous flow system experiment, suitable running conditions for both K-OMS2 and Fe-BTC columns included As(V) initial concentration of 5 mg/L, bed length of 15 cm, and flow rate of 5 mL/min. In a single column test, K-OMS2 maintained the good efficiency to oxidize As(III) for 3-round reuse cycle with lower than groundwater standard of Mn and K. In Fe-BTC column test, adsorption kinetics fit well with Yoon-Nelson model having the highest  $q_0$  of 52.60 mg/g and Fe leaching of 0.23 mg/L. With two columns combined, the system enabled to remove As<sub>total</sub> for more than 60% at 2,200 min.

Field of Study:	Environmental Science	Student's Signature
Academic Year:	2017	Advisor's Signature
		Co-Advisor's Signature

#### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) สำนักพัฒนาบัณฑิตศึกษา และวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สบว.) และศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและ ของเสียอันตราย (ศสอ.) สำหรับทุนอุดหนุนโปรแกรมวิจัย ขอขอบคุณ บริษัท ซินเทค อินโนเวชั่น จำกัด และ Bruker Singapore Pte. Ltd. สำหรับความอนุเคราะห์ใช้เครื่อง Micro-XRF ใน การศึกษาวิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร.ภุมรินทร์ คำเดชศักดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ อาจารย์ ดร.วิษณุ แทนบุญช่วย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดต่างๆ ในการทำ วิจัย รวมถึง ดร.มงคลชัย อัศวดิษฐเลิศ และนายจักภพ พันธศรี ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำที่เป็น ประโยชน์ในการทำวิจัยและให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณพี่ๆ น้องๆ และเพื่อนๆ ที่สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม และภาควิชาสห สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำและความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย นี้ จนทำให้งานวิจัยดำเนินมาจนสำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

หน้า
บทคัดย่อภาษาไทยง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษจ
กิตติกรรมประกาศฉ
สารบัญช
สารบัญรูปฑ
สารบัญตารางถ
บทที่ 1 บทนำ
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา1
1.2 วัตถุประสงค์
1.3 สมมติฐานการวิจัย
1.4 ขอบเขตของการวิจัย
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2.1 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง
2.1.1 การจำแนกสาร (Identification)
2.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี (Physical and chemical properties)
2.1.3 ชนิดของสารหนูในธรรมชาติ
2.1.4 การใช้ประโยชน์
2.1.4.1 ทางด้านเกษตร
2.1.4.2 ทางด้านอุตสาหกรรม
2.1.4.3 ทางการแพทย์10
2.1.4.4 ทางด้านทหาร 10

2.1.5 ความเป็นพิษ	. 10
2.1.5.1 ความเป็นพิษต่อสัตว์	. 10
2.1.5.2 ความเป็นพิษต่อมนุษย์	. 10
2.1.6 มาตรฐานสารหนูในน้ำใต้ดิน	. 11
2.1.7 มาตรฐานสารหนูในน้ำใต้ดินเพื่อการบริโภค	. 11
2.1.8 แหล่งกำเนิดสารหนูในสิ่งแวดล้อม	. 11
2.1.8.1 แหล่งธรรมชาติ	. 11
2.1.8.2 การใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืชทางการเกษตร	. 12
2.1.8.3 กิจกรรมทางด้านอุตสาหกรรม	. 12
2.1.9 การปนเปื้อนสารหนูของประเทศไทย	. 13
2.1.9.1 จังหวัดนครศรีธรรมราช	. 13
2.1.9.2 จังหวัดพิจิตร และจังหวัดเพชรบูรณ์	. 14
2.1.9.3 จังหวัดเลย	. 15
2.1.10 เทคโนโลยีการกำจัดสารหนู	. 16
2.1.10.1 กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation process)	. 18
2.1.10.2 กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)	. 18
2.1.11 แมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide octahedral molecular sieve ชนิด K-OMS2): ลักษณะและสมบัติ	. 20
2.1.12 โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Iron-based metal-organic framework ชนิด Fe- BTC): ลักษณะและสมบัติ	. 21
2.1.13 การขึ้นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ	. 22
2.1.13.1 การอัดเม็ด (Tableting)	. 23
2.1.13.2 การอัดแท่ง (Extrusion)	. 23
2.1.13.3 การเคลือบ (Coating)	.24

หน้า

	หน้า
2.1.14 การออกแบบคอลัมน์	25
2.1.15 การวิเคราะห์กลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันและดูดซับที่ใช้ในการศึกษา	۱
แบบกะ (Batch system)	26
2.1.15.1 ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity)	26
2.1.15.2 จลนพลศาสตร์ (Kinetics models)	26
2.1.16 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) ภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง	28
2.1.16.1 ความจุทะลุ (Breakthrough capacity)	28
2.1.16.2 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Sorption kinetics)	30
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
2.2.1 การประยุกต์ใช้ K-OMS2	31
2.2.2 การประยุกต์ใช้ Fe-BTC	34
2.2.3 การประยุกต์ใช้ K-OMS2 และ Fe-BTC ในการกำจัดสารหนู	36
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	38
3.1 พื้นที่ศึกษาวิจัย	38
3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	38
3.3 การสังเคราะห์วัสดุ	38
3.3.1 การสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ (K-OMS2)	38
3.3.2 การสังเคราะห์โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Fe-BTC)	39
3.4 การเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิก	39
3.5 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)	40
3.5.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับและการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วย	J
เทคนิค Scanning electron microscopy with Energy dispersive x-ray	
spectrometry (SEM-EDS)	40

3.5.2 การศึกษาองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค Micro-X-ray	
fluorescence (Micro-XRF)	40
3.5.3 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD)	40
3.5.4 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนของตัวดูดซับโดยเทคนิค Nitrogen adsorption	
desorption isoterm	41
3.5.5 การศึกษาประจุที่ผิวและ pH of point of zero charge (pH <sub>pzc</sub> )	41
3.6 การทดสอบความเป็นไปได้ของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในการกำจัง	୭
As(III) และ As(V) แบบกะ (Batch system)	41
3.6.1 การทดสอบเรซิน	41
3.6.2 K-OMS2 (coated) กับการเปลี่ยน As(III) ให้เป็น As(V)	42
3.6.3 Fe-BTC (coated) กับการดูดซับ As(V)	42
3.7 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) ภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง	42
3.7.1 การบรรจุ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ลงในคอลัมน์	42
3.7.2 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated)	44
3.7.3 การทดสอบประสิทธิภาพ Fe-BTC (coated)	44
3.7.4 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) พร้อมกัน	
ในระบบการไหลต่อเนื่อง	44
3.7.5 ปัจจัยที่ใช้ศึกษา	44
3.8 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของ As(III) และ As(V) ด้วยเครื่อง Inductively couple	
plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)	46
3.9 การวิเคราะห์การชะละลายของ Mn K และ Fe ด้วยเครื่อง Atomic absorption	
spectroscopy (AAS)	46
3.10 การวิเคราะห์กลไกที่เกิดขึ้นจากกระบวนการออกซิเดชันและการดูดซับในระบบการ	
ทดสอบแบบกะ	47
3.10.1 ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) ดังในสมการที่ 3.1	47

หน้า

	หน้า
3.10.2 จลนพลศาสตร์ (Kinetics models)	. 47
3.10.2.1 Pseudo first order kinetics ดังในสมการ 3.2	. 47
3.10.2.2 Pseudo second order kinetics	. 47
3.10.2.3 การแพร่ภายในอนุภาค (Intra-particular diffusion model)	. 48
3.11 การวิเคราะห์กลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันและดูดซับระบบการไหลต่อเนื่อง	. 48
3.11.1 ความจุทะลุ (Breakthrough capacity)	. 48
3.11.2 จลพลศาสตร์การดูดซับ (Sorption kinetics)	. 49
3.12 การวิเคราะห์ข้อมูล	. 50
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	. 51
4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC	
(coated)	. 51
4.1.1 ลักษณะของ K-OMS2 และ Fe-BTC ที่สังเคราะห์ได้	. 51
4.1.2 การเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิก	. 52
4.1.3 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค	
Scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray	- 0
spectrometry (SEM-EDS)	. 53
4.1.3.1 ผลการศึกษาลักษณะพีนผิว K-OMS2 และ Fe-BTC ด้วยเทคนิค SEM	. 53
4.1.3.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิคของ K- OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ด้วยเทคนิค SEM-EDS	54
4.1.4 การศึกษาองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค Micro-X-ray	
fluorescence (Micro-XRF)	. 58
4.1.5 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD)	. 62
4.1.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption isoterm	. 65
4.1.6.1 Nitrogen adsorption-desorption isotherm	. 65

หน้า
4.1.6.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (Total
pore volume) และการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution)69
4.1.7 การศึกษาประจุที่ผิวของ K-OMS2 Fe-BTC K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC
(coated)
4.1.7.1 K-OMS2 และ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออน
4.1.7.2 K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในสารละลาย NaAsO <sub>3</sub> และ
Na₂HAsO₄·7H₂O ความเข้มข้น 5 mg/L73
4.2. การทดสอบเรซิน75
4.3 การทดสอบความเป็นไปได้ของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในการกำจัด
As(III) และ As(V) แบบกะ (Batch system)76
4.3.1 K-OMS2 (coated) กับปฏิกิริยาออกซิเดชัน As(III) ให้เป็น As(V)76
4.3.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-ดูดซับของ As(III) โดย K-OMS2 (coated)78
4.3.3 Fe-BTC (coated) กับการดูดซับ As(V)80
4.3.4 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated)
4.4 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) ภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง
4.4.1 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated)
4.4.1.1 การศึกษาเบื้องต้น (Preliminary test)
4.4.1.2 การศึกษาปัจจัยอื่นๆ ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated)
4.4.2 การทดสอบประสิทธิภาพ Fe-BTC (coated)88
4.4.2.1 การศึกษาเบื้องต้น88
4.4.2.2 การศึกษาปัจจัยอื่นๆ ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated)
4.4.2.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Sorption kinetics)
4.4.2.4 ความจุทะลุ95
4.4.3 จำนวนรอบของการใช้ซ้ำ (Reuse cycle number)96

หน้
4.4.4 การชะละลายของ Mn K และ Fe98
4.4.4.1 การชะละลายของ Mn และ K ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated)
4.4.4.2 การชะละลายของ Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated)
4.4.5 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) พร้อมกัน
ในระบบการไหลต่อเนื่อง99
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ103
5.1 สรุปผลการวิจัย
5.2 ข้อเสนอแนะ
รายการอ้างอิง
ภาคผนวก
ภาคผนวก ก ข้อมูลกราฟมาตรฐาน
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดลองแบบกะ
ภาคผนวก ค_ข้อมูลการทดลองในคอลัมน์133
ภาคผนวก ง ผลงานทางวิชาการ
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์
CHULALONGKORN UNIVERSITY

# สารบัญรูป

<b>รูปที่ 4.1</b> (ก) ลักษณะสารผสมสีน้ำตาลเข้มขณะสังเคราะห์ K-OMS2 และ (ข) ลักษณะสารผสมสี ส้มขณะสังเคราะห์ Fe-BTC หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและล้างด้วยน้ำปราศจาก	
ไอออน	51
<b>รูปที่ 4.2</b> (ก) ลักษณะของ K-OMS2 และ (ข) Fe-BTC ที่สังเคราะห์ได้	51
<b>รูปที่ 4.3</b> ลักษณะที่ปรากฏของ (ก) เม็ดเซรามิกเปล่าที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ (ข) K-OMS2 (coated) และ (ค) Fe-BTC (coated)	52
<b>รูปที่ 4.4</b> ภาพ SEM ของ (ก) K-OMS2 และ (ข) Fe-BTC	54
ร <b>ูปที่ 4.5</b> ภาพ SEM (SEM images) กำลังขยาย 20 เท่า ของ K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก) 1:10 (ข) 1:50 (ค) 1:100 Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ง) 1:10 (จ) 1:50 (ฉ) 1:100 (ซ) เม็ด เซรามิก และกำลังขยาย 15,000 เท่า ของ (ซ) K-OMS2 (coated) อัตราส่วน 1:10 และ (ฌ) Fe-BTC (coated)	55
<b>รูปที่ 4.6</b> สภาวะของเครื่อง Micro-XRF ที่ใช้วิเคราะห์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC	
(coated)	59
<b>รูปที่ 4.7</b> ลักษณะ K-OMS2 (coated) ที่เคลือบด้วยอัตราส่วน (ก) 1:10 (ข) 1:50 และ (ค) 1:100 และ Fe-BTC (coated) ที่เคลือบด้วยอัตราส่วน (ง) 1:10 (จ) 1:50 และ (ฉ) 1:100 ที่วาง บนแผ่นรองรับชนิดดินน้ำมันสังเคราะห์ก่อนนำไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับ (ช) เม็ดเซรามิก	60
<b>รูปที่ 4.8</b> การกระจายตัวของธาตุ Mn (สีแดง) Fe (สีเขียว) และ Al (สีน้ำเงิน) บน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) (ก) ธาตุทั้งสามชนิด (ข) เฉพาะธาตุ Mn (ค) เฉพาะธาตุ Fe และ (ง) เฉพาะธาตุ Al	62
<b>รปที่ 4.9</b> การเตรียมตัวอย่างในแท่นใส่ตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ XRD ของ (ก) K-OMS2 (coated)	
ແລະ (ข) Fe-BTC (coated)	64
<b>รูปที่ 4.10</b> รูปแบบ XRD ของ K-OMS2 และ K-OMS2 (coated)	64
<b>รูปที่ 4.11</b> รูปแบบ XRD ของ Fe-BTC และ Fe-BTC (coated)	65
<b>รูปที่ 4.12</b> ไอโซเทอมการดูดซับของ K-OMS2	66
<b>รูปที่ 4.13</b> ไอโซเทอมการดูดซับของ K-OMS2 (coated)	67
<b>รูปที่ 4.14</b> ไอโซเทอมการดูดซับของ Fe-BTC	68
<b>รูปที่ 4.15</b> ไอโซเทอมการดูดซับของ Fe-BTC (coated)	68

<b>รูปที่ 4.16</b> ประจุที่ผิวของ K-OMS2 ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ใน เวลา 72 ชั่วโมง
<b>รูปที่ 4.17</b> ประจุที่ผิวของ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 72 ชั่วโมง
<b>รูปที่ 4.18</b> pH <sub>pzc</sub> ของ K-OMS2 และ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ณ เวลา 72 ชั่วโมง
<b>รูปที่ 4.19</b> ประจุที่ผิวของ K-OMS2 (coated) ในสารละลาย NaAsO <sub>3</sub> ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 180 นาที
<b>รูปที่ 4.20</b> ประจุที่ผิวของ Fe-BTC (coated) ในสารละลาย Na₂HAsO₄·7H2O ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 180 นาที
<b>รูปที่ 4.21</b> pH <sub>pzc</sub> ของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในสารละลาย NaAsO <sub>3</sub> และ Na₂HAsO₄·7H₂O ตามลำดับ ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ณ เวลา 180 นาที
<b>รูปที่ 4.22</b> ผลการทดสอบประสิทธิภาพเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ As(III) และ As(V) 5 mg/L ปริมาตร 5 mL ที่ใช้ปริมาณเรซิน 0.5 1 และ 2 g
<b>รูปที่ 4.23</b> C/C₀ ของ As(III) ที่เหลือในระบบจากกระบวนการออกซิเดชันโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(III) 5 mg/L K-OMS2 0.05 g/100 mL และ อุณหภูมิ 24.5°C)
ร <b>ูปที่ 4.24</b> ความจุการออกซิเดชัน-ดูดซับของ K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความ เข้มข้นเริ่มต้น As(III) 5 mg/L K-OMS2 0.05 g/100 mL และอุณหภูมิ 24.5°C)
ร <b>ูปที่ 4.25</b> จลนพลศาสตร์ของการออกซิเดชัน-ดูดซับ As(III) ที่ pH 5 6 7 8 โดย K-OMS2 (coated) ด้วยแบบจำลอง (ก) Pseudo first order kinetics (ข) Pseudo second order kinetics และ (ค) Intra-particle diffusion79
<b>รูปที่ 4.26</b> การดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) ) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(V) 5 mg/L Fe-BTC 0.05 g/100 mL และอุณหภูมิ 25°C)81
<b>รูปที่ 4.27</b> ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) ของ Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(V) 5 mg/L Fe-BTC 0.05 g/100 mL และอุณหภูมิ 25°C)

ร <b>ูปที่ 4.28</b> จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ As(V) ที่ pH 5-8 โดย Fe-BTC (coated) ด้วย แบบจำลอง (ก) Pseudo first order kinetics (ข) Pseudo second order kinetics และ (ค) Intra-particle diffusion	83
<b>รูปที่ 4.29</b> กราฟเบรคทรูในหน่วย C/C <sub>0</sub> ของ As(III) ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) (ความ เข้มข้นเริ่มต้น As(III) 5 mg/L อัตราการไหล 20 mL/min ความยาวเบด 5 cm และเส้นผ่าน ศูนย์กลางภายในคอลัมน์ 2 cm)	85
รูปที่ 4.30 กราฟเบรคทรูของ As(III) ที่คงเหลืออยู่ในระบบจากการออกซิเดชัน-ดูดซับโดย K- OMS2 (coated) และปริมาณ As(V) ที่เกิดขึ้น ที่ภาวะทดสอบ (ก) ความยาวเบด 10 cm อัตรา การไหล 10 mL/min (ข) ความยาวเบด 15 cm อัตราการไหล 5 mL/min (ค) ความยาวเบด 20 cm อัตราการไหล 5 mL/min	87
<b>รูปที่ 4.31</b> กราฟเบรคทรูในหน่วย C/C0 ของ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) (ความ เข้มข้นเริ่มต้น As(V) 3 mg/L อัตราการไหล 20 mL/min ความยาวเบด 5 cm และเส้นผ่าน ศูนย์กลางภายในคอลัมน์ 2 cm)	88
<b>รูปที่ 4.32</b> กราฟเบรคทรูของ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ภาวะทดสอบ I II และ III (ก) ผลการทดสอบ และ (ข) ผลการทดสอบพร้อมเสส้นแนวโน้มจากการคาดการณ์	91
รูปที่ 4.33 กราฟเบรคทรูของ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ที่ภาวะทดสอบ IV และ V รูปที่ 4.34 กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ I (ความยาวเมต 10 cm อัตราการไหล 10 ml (min และความเข้มข้น As(V) 1 mg/L)	Э2 03
ร <b>ูปที่ 4.35</b> กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson ในภาวะ ทดสอบ I (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min และความเข้มข้น As(V) 1 mg/L)9	93
<b>รูปที่ 4.36</b> กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ I เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson ที่จำลองสถานการณ์ย้อนกลับ	94
ร <b>ูปที่ 4.37</b> ความจุทะลุของ (ก) ภาวะทดสอบ I (ข) ภาวะทดสอบ II และ (ค) ภาวะทดสอบ III 9 ร <b>ูปที่ 4.38</b> ลักษณะคอลัมน์ K-OMS2 (coated) เมื่อ (ก) ยังไม่ผ่านการใช้งาน (ข) ผ่านการใช้ซ้ำ 1 รอบ (ค) ผ่านการใช้ซ้ำ 2 รอบ และ (ง) ผ่านการใช้ซ้ำ 3 รอบ	Э5 97
<b>รูปที่ 4.39</b> C/C <sub>0</sub> ของคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ภายใต้ภาวะทดสอบ II ที่มีการใช้งานซ้ำ จำนวน 3 รอบ	97

<b>รูปที่ 4.40</b> การชะละลายของ (ก) Mn และ (ข) K จากการใช้คอลัมน์ K-OMS2 (coated) ใน	
ภาวะทดสอบ II	98
ร <b>ูปที่ 4.41</b> การซะละลายของ Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ในภาวะการทดสอบ II	99
<b>รูปที่ 4.42</b> ลักษณะการต่อคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เข้าด้วยกันเพื่อ ใช้ในภาวะทดสอบ II	)1
ร <b>ูปที่ 4.43</b> กราฟเบรคทรูของ As(III) As(V) และ Astotal เมื่อต่อคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เข้าด้วยกันภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่องในภาวะทดสอบ II	)1
<b>รูปที่ 4.44</b> การซะละลายของ (ก) Mn และ K ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และการซะละลาย ของ (ข) Mn K Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) จากการต่อคอลัมน์ทั้งสองเข้าด้วยกันภายใต้	



# สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.2 การปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย       16         ตารางที่ 2.3 เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสารหนู (Mohan and Pittman, 2007)       17         ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบน       25         ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบน       25         ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) โดยสารดูดชับชนิด       34         ต่างๆ       34         ตารางที่ 4.1 ลักษณะที่ปรากฏ บริมาณผงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2       25         (coated) และ Fe-BTC (coated)       53         ตารางที่ 4.2 การกระจายด้วยองธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (n-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ (ฌ-ฏ) 1:100       57         ตารางที่ 4.3 การกระจายด้วยองธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (n-จ) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ(ฏ-ด) 1:100       57         ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ตเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ตเซรามิก       58         ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe-BTC (asted)       70         ตารางที่ 4.6 จฉนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6       7         ตารางที่ 4.7 จฉนพลศาสตร์ของ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8       80         ตารางที่ 4.9 กาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)       86         ตารางที่ 4.9 กาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)       86	<b>ตารางที่ 2.1</b> ปริมาณความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้งจากกิจกรรมประเภทต่างๆ	12
ตารางที่ 2.3 เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสารหนู (Mohan and Pittman, 2007)       17         ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบน       25         งัสดุที่แตกต่างกัน       25         ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบน       25         ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) โดยสารดูดซับซนิด       34         ตารางที่ 4.1 ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณะงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2       34         (coated) และ Fe-BTC (coated)       53         ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (n-ง) 1:10 (จ-ช) 1:50       57         และ (ณ-ฏ) 1:100       57         ตารางที่ 4.3 การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (n-จ) 1:10 (จ-ญ) 1:50       57         และ(ฏ-ต) 1:100       57         ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เปิดเซรามิก และ Fe-BTC:เปิดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.4 บริมาณธาตุของ K-OMS2:เปิดเซรามิก และ Fe-BTC:เปิดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.4 จริมาณธาตุของ K-OMS2:เปิดเซรามิก และ Fe-BTC:เปิดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.4 จริมาณธาตุของ K-OMS2:เปิดเชรามิก และ Fe-BTC:เปิดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.7 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดขัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) Fe-BTC (coated)       70         ตารางที่ 4.7 จลนพลศาสตร์ของ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 84       ดารางที่ 4.9 กาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated) <td><b>ตารางที่ 2.</b>2 การปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย</td> <td>. 16</td>	<b>ตารางที่ 2.</b> 2 การปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย	. 16
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบน       25         วัสดุที่แตกต่างกัน       25         ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) โดยสารดูดขับขนิด       34         ตารางที่ 4.1 ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณผงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2       34         (coated) และ Fe-BTC (coated)       53         ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (n-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ (ฌ-ฏ) 1:100       57         ตารางที่ 4.3 การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (n-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ(ฏ-ต) 1:100       57         ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe-BTC และ Fe-BTC (coated)       70         ตารางที่ 4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดซัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6       7         ตารางที่ 4.7 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดซัน-ดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8	ตารางที่ 2.3 เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสารหนู (Mohan and Pittman, 2007)	17
ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) โดยสารดูดขับขนิด       34         ตารางที่ 4.1 ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณผงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2       34         (coated) และ Fe-BTC (coated)       53         ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ (ฌ-ฏ) 1:100       57         ตารางที่ 4.3 การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ (ฏ-ต) 1:100       57         ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe-BTC และ Fe-BTC (coated)       70         ตารางที่ 4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6       7         7 และ 8       80         ตารางที่ 4.8 กาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)       86         ตารางที่ 4.9 กาวะทดสอบของคอลัมน์ Fe-BTC (coated)       86         ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8       89         ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated)       89         ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) จากการใช้       89	<b>ตารางที่ 2.4</b> เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบน วัสดุที่แตกต่างกัน	25
ตารางที่ 4.1 ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณผงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2         (coated) และ Fe-BTC (coated)       53         ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ (ฌ-ฏ) 1:100       57         ตารางที่ 4.3 การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50       57         และ (ฏ-ต) 1:100       57         ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก       58         ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe-BTC และ Fe-BTC (coated)       70         ตารางที่ 4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6       7         ๆ และ 8       80         ตารางที่ 4.7 จลนพลศาสตร์ของ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8       86         ตารางที่ 4.9 ภาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)       86         ตารางที่ 4.9 ภาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)       89         ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) จากการใช้       89         แบบจำลอง Thomas และแบบจำลอง Yoon-Nelson       94	<b>ตารางที่ 2.5</b> เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) โดยสารดูดซับชนิด ต่างๆ	34
<ul> <li>ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50</li> <li>และ (ฌ-ฏ) 1:100</li></ul>	<b>ตารางที่ 4.1</b> ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณผงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)	53
<ul> <li>ตารางที่ 4.3 การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ก-จ) 1:10 (ฉ-ญ) 1:50 และ(ฏ-ต) 1:100</li></ul>	ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50 และ (ฌ-ฏ) 1:100	57
<b>ตารางที่ 4.4</b> ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก	ตารางที่ 4.3 การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ก-จ) 1:10 (ฉ-ญ) 1:50 และ(ฎ-ต) 1:100	57
<b>ตารางที่ 4.5</b> พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe- BTC และ Fe-BTC (coated)	ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก	58
<ul> <li>ตารางที่ 4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6</li> <li>7 และ 8</li></ul>	<b>ตารางที่ 4.5</b> พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe- BTC และ Fe-BTC (coated)	70
ตารางที่ 4.7 จลนพลศาสตร์ของ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 84 ตารางที่ 4.8 ภาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)	<b>ตารางที่ 4.</b> 6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8	80
ตารางที่ 4.8 ภาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)	<b>ตารางที่ 4.7</b> จลนพลศาสตร์ของ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8	84
<b>ตารางที่ 4.9</b> ภาวะทดสอบของคอลัมน์ Fe-BTC (coated)	<b>ตารางที่ 4.8</b> ภาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)	86
<b>ตารางที่ 4.10</b> ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) จากการใช้ แบบจำลอง Thomas และแบบจำลอง Yoon-Nelson94	<b>ตารางที่ 4.9</b> ภาวะทดสอบของคอลัมน์ Fe-BTC (coated)	89
	ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) จากการใช้ แบบจำลอง Thomas และแบบจำลอง Yoon-Nelson	94

<b>ตารางที่ 4.11</b> ความจุทะลุจากการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) ในภาวะทดสอบ I II	
และ III	96



**Chulalongkorn University** 

บทที่ 1 บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

สารหนูเป็นสารที่มีคุณสมบัติทั้งโลหะและอโลหะ สามารถพบในสิ่งแวดล้อมในรูปของ ้สารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ เช่น As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้น ซึ่งสารหนูสามารถเกิดได้จากทั้ง กระบวนการทางธรรมชาติและกิจกรรมของมนุษย์ เนื่องด้วยมีการใช้สารหนุมากขึ้นทั้งในด้าน เกษตรกรรม อุตสาหกรรม การแพทย์ และทางด้านทหาร (สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อม แห่งชาติ, 2541, World Health Organization, 2017) จึงก่อให้เกิดการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม ได้แก่ อากาศ น้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน และดินเป็นจำนวนมากในหลายแห่งทั่วโลก เช่น ทวีปอเมริกา ทวีป ยุโรป และทวีปเอเชีย เป็นต้น (Sharma and Sohn, 2009) ในประเทศไทยพบการปนเปื้อนสารหนู ้ครั้งแรกเมื่อปี พ.ศ. 2530 อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ทำให้เกิดการปนเปื้อนสารหนูใน บ่อน้ำใช้บริโภค โดยสารหนูที่พบปนเปื้อนในดิน 21-16,000 mg/kg (Visoottiviseth, Francesconi and Sridokchan, 2002) และน้ำใต้ดินสูงถึง 5 mg/L (Williams et al., 1996) อีกทั้งในปี พ.ศ. 2552-2555 พบการปนเปื้อนสารหนูเกินมาตรฐานทั้งในน้ำผิวดิน (0.02-0.12 mg/L) และน้ำใต้ดิน (0.11-0.17 mg/L) ในพื้นที่ ตำบลเขาหลวง อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย (สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555) ปัญหาการปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทยมีมาตั้งแต่ในอดีตจนถึง ้ปัจจุบัน และยังส่งผลต่อคุณภาพชีวิตประชาชนเรื่อยมา โดยสามารถเข้าสู่ร่างกายทางผิวหนัง ทางเดิน หายใจ และทางการรับประทานอาหารที่มีการปนเปื้อนสารหนู ความเป็นพิษของสารหนูสามารถเกิด ได้ทั้งแบบเฉียบพลันและเรื้อรัง ก่อให้เกิดการระคายเคืองต่างๆ ท้องร่วง อาการซ็อก ทำลายระบบ ต่างๆ ภายในร่างกายและเสียชีวิตในที่สุด อีกทั้งสารประกอบอนินทรีย์ของสารหนูเป็นสารก่อมะเร็ง ปอด มะเร็งกระเพาะปัสสาวะ และมะเร็งผิวหนังในมนุษย์ และยังถูกจัดอันดับให้เป็นสารที่อันตราย ที่สุดจากองค์กร Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2017)

ดังนั้นการหาวิธีกำจัดสารหนูที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะน้ำใต้ดินมีความสำคัญ เนื่องจากการปนเปื้อนสารหนูในแหล่งน้ำใต้ดินอาจส่งผลกระทบต่อประชาชนในการใช้น้ำใต้ดินเพื่อ การอุปโภคบริโภค โดยความเข้มข้นสารหนูในน้ำใต้ดินเพื่อการอุปโภคตามประกาศคณะกรรมการ สิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่องกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดิน พ.ศ. 2543 กำหนดให้มีค่าไม่เกิน 0.01 mg/L (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543) และน้ำใต้ดินเพื่อการบริโภคตามตามประกาศ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดหลักเกณฑ์และมาตรการในทางวิชาการ สำหรับการป้องกัน ด้านสาธารณสุขและการป้องกันในเรื่องสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ พ.ศ. 2551 กำหนดให้ มีค่าไม่เกิน 0.05 mg/L (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2551) วิธีการกำจัดสารหนู อาศัยเทคโนโลยีที่มีอยู่ในปัจจุบันดำเนินการได้ทั้งทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ แต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสีย และประสิทธิภาพที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน การบำบัดทางเคมีร่วมกับวิธีทาง กายภาพโดยใช้ตัวออกซิไดซ์ร่วมกับตัวดูดซับเป็นวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากใช้เวลาไม่นานและมี ประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนูสูง (Phanthasri et al., 2018) สารหนูในน้ำใต้ดินส่วนใหญ่อยู่ในรูป อนินทรีย์ ได้แก่ อาร์เซไนต์ (As(III): H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>1-</sup> และ HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) และอาร์เซเนต (As(V): H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>1-</sup> และ HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007) การ กำจัด As(III) ในน้ำใต้ดินทำได้ค่อนข้างยากด้วยวิธีบำบัดทั่วไปโดยเฉพาะวิธีการดูดซับ เมื่อเทียบกับ การกำจัด As(V) เนื่องจาก As(III) มีความเป็นพิษสูงและเคลื่อนที่ได้ดี ซึ่งเกิดจากการที่ As(III) อยู่ในรูป HAsO<sub>3</sub><sup>0</sup> เปรียบเทียบกับ As(V) ซึ่งอยู่ในรูป H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> และ HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ในช่วง pH ของน้ำใต้ดิน 5-8 (Smedley and Kinniburgh, 2001, สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2559)

การกำจัดสารหนูด้วยปฏิกิริยาออกซิเดขันร่วมกับการดูดซับ โดยใช้วัสดุแมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide octahedral molecular sieve ชนิด K-OMS2) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่มี ประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยน As(III) เป็น As(V) ต่อเนื่องด้วยการใช้โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Ironbased metal-organic framework ชนิด Fe-BTC) ในการดูดซับ As(V) ที่เปลี่ยนรูปจาก As(III) โดย K-OMS2 ซึ่ง Fe-BTC เป็นโครงข่ายที่มีแรงยึดเกาะ As(V) สูง และไม่มีการเปลี่ยนรูปของ As(V) (Phanthasri et al., 2018) ดังนั้นวิธีการดังกล่าวจึงเป็นแนวทางในการกำจัด As(III) ที่ปนเปื้อนในน้ำ ใต้ดินได้ดีวิธีหนึ่ง อย่างไรก็ตามการนำ K-OMS2 และ Fe-BTC มาใช้ร่วมกันในการบำบัดสารหนูเป็น งานที่ค่อนข้างใหม่ และมีประเด็นที่จำเป็นต้องมีการศึกษาวิจัยเพิ่มเติมอยู่อีกมากเพื่อให้ได้ข้อมูลที่เป็น แนวทางในการประยุกต์ใช้งานได้จริงมากขึ้น งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาต่อยอดจากงานวิจัยของ Phanthasri et al. (2018) ที่ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) โดยใช้ K-OMS2 เป็นตัว ออกซิไดซ์ และ Fe-BTC เป็นตัวดูดซับในรูปแบบผง โดยหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดสารหนู แบบกะ (Batch experiment) และสามารถลดเวลาการบำบัดสารหนูจากการใช้ K-OMS2 และ Fe-BTC ร่วมกัน

ดังนั้น การวิจัยครั้งนี้จะนำวัสดุรูพรุนสังเคราะห์ K-OMS2 และ Fe-BTC มาบำบัดสารหนูที่ ปนเปื้อนในน้ำในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งจะเป็นการจำลองการบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน จากพื้นที่ที่มีการปนเปื้อน โดยปรับปรุงรูปแบบการใช้งาน K-OMS2 และ Fe-BTC ในลักษณะผงมา เป็นการขึ้นรูปแบบเม็ด เพื่อให้สามารถนำไปบรรจุลงในคอลัมน์ชั้นอัดบรรจุ (Pack-bed column) แล้วนำข้อมูลสภาวะที่เหมาะสมจากการวิจัยก่อนหน้า (จักรภพ พันธศรี, 2560, Phanthasri et al., 2018) มาประกอบในการศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารหนูในระบบการไหลต่อเนื่อง (Continuous flow system) ต่อไป

#### 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมวัสดุรูพรุน K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ขึ้นรูปบนเม็ดเซรามิก

2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในการบำบัด สารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง

#### 1.3 สมมติฐานการวิจัย

วัสดุรูพรุนสังเคราะห์ K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธีการเคลือบโดยใช้ เทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกลมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนูในระบบการไหลต่อเนื่อง (Continuous flow system)

#### 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการ ณ ห้อง 309 ชั้น 3 อาคารสถาบัน 2 สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยมีขอบเขตของการวิจัย ดังนี้

 สังเคราะห์วัสดุรูพรุน 2 ชนิด ได้แก่ K-OMS2 และ Fe-BTC ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์ มอล (Hydrothermal treatment process)

 ศึกษาการขึ้นรูปของ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิก ด้วยเทคนิคการเขย่า หมุนรอบเชิงกล (Mechanical orbital shaking technique) ด้วยอัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 ที่ความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ด้วย เทคนิค

- X-ray diffraction (XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุ

- Nitrogen adsorption-desorption isoterm เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่าง

 Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) เพื่อศึกษาสัณฐานทางจุลภาคของวัสดุ

- Micro x-ray fluorescence (Micro-XRF) เพื่อศึกษาองค์ประกอบและการกระจายตัวของ ธาตุ

- pH of point of zero charge (pH<sub>pzc</sub>) เพื่อศึกษาประจุที่ผิว

4. ทดสอบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ที่ปนเปื้อนในน้ำแบบกะ (Batch system) โดยศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics models) ได้แก่ Pseudo first order kinetics Pseudo second order kinetics และ Intra-particular diffusion

5. การทดสอบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ที่ปนเปื้อนในน้ำในระบบการไหล ต่อเนื่อง ณ อุณหภูมิห้อง

 6. ปัจจัยที่ใช้ศึกษาในระบบการไหลต่อเนื่อง ได้แก่ สภาวะการทดสอบ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ที่เหมาะสม จำนวนรอบของการใช้ซ้ำ และการชะละลายของธาตุ Mn K และ Fe

 สารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำ ที่ใช้ในการวิจัยมาจากการเตรียมสารละลาย Sodium arsenite (NaAsO<sub>2</sub>) ความเข้มข้นในช่วง 1-5 mg/L ด้วยน้ำปราศจากไอออนในห้องปฏิบัติการ และปรับ pH ให้ อยู่ในช่วง 5-8 ซึ่งเป็นค่าที่อ้างอิงจาก pH ของน้ำใต้ดิน

8. วิเคราะห์ความเข้มข้น As(III) และ As(V) ด้วยเครื่อง Inductively couple plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) และวิเคราะห์การชะละลายของธาตุ ด้วยเครื่อง Atomic absorption spectroscopy (AAS)

9. วิเคราะห์กระบวนการดูดซับ โดยศึกษาการดูดซับจากความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) ด้วยความจุทะลุ (Breakthrough capacity) และศึกษาจลพลศาสตร์การดูดซับ (Sorption kinetics) โดยใช้แบบจำลอง Thomas และแบบจำลอง Yoon-Nelson

ขอบเขตการวิจัยทั้งหมด แสดงในรูปที่ 1.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University





# 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้การขึ้นรูป K-OMS2 และ Fe-BTC และสภาวะการบำบัดที่เหมาะสมในการ เพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารหนูในระบบการไหลต่อเนื่อง

2. ผลการวิจัยที่เป็นแนวทางประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำใต้ดิน มีการปนเปื้อนของสารหนู

# บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

## 2.1 หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1.1 การจำแนกสาร (Identification)

สารหนูมีคุณสมบัติเป็นทั้งโลหะและอโลหะ พบในรูปธาตุหรือโลหะ (Element or metallic arsenic) และในรูปของสารประกอบ (Arsenic compounds) ซึ่งแบ่งเป็น 3 ประเภท คือ สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic arsenic) สารประกอบอินทรีย์ (Organic arsenic) และก้าซอาร์ ซีน (กรมควบคุมมลพิษ, 2541, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007)

#### 2.1.2 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี (Physical and chemical properties)

สารหนูเป็นธาตุหมู่ 5 ในตารางธาตุ จัดเป็นกลุ่ม transition มีน้ำหนักอะตอม 74.92 เลข อะตอม 33 ระเหยเป็นไอที่อุณหภูมิ 100°C และระเหยได้เร็วมากที่อุณหภูมิ 450°C สามารถระเหิด ได้ที่อุณหภูมิ 615°C ไม่ละลายน้ำ มีลักษณะเป็นผลึกโลหะมันเงามีสีเงินแกมเทาหรือสีดำได้ สารหนู จัดอยู่ใน Class 6.1 คือเป็นสารพิษตามระบบ United Nations Classification System (UN Class)

สารหนูในรูปอิสระเป็นสารที่พบได้ยากในธรรมชาติ ส่วนใหญ่พบเห็นส่วนประกอบของแร่ ต่างๆ ในรูป Arsenide ของโลหะ เช่น ทองแดง นิเกิล เหล็ก และโคบอลท์ เป็นต้น และพบในรูป Arsenic sulfide ได้แก่ Realgar (Tetraarsenic tetrasulfide, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) และ Orpiment (Arsenic trisulfide; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) หรืออาจพบในรูปออกไซด์ สำหรับในน้ำมันพบในรูป Arsenate หรือ Arsenite ส่วนสารประกอบ Methylated arsenic ที่พบได้ทั้งไปในธรรมชาตินั้นเกิดจากปฏิกิริยาการ เปลี่ยนแปลงทางชีวะและสารประกอบของสารหนูที่สำคัญทางอุตสาหกรรม คือ Arsenic trioxide ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (By-product) จากการถลุงแร่ทองแดงและตะกั่ว

### 2.1.3 ชนิดของสารหนูในธรรมชาติ

สารหนูพบได้ทั้งในรูปธาตุอิสระและสารประกอบ มีเลขออกซิเดชัน -3 0 +3 และ +5 (Begerow, Dunemann and Sur, 2012) ทั้งในสถานะของแข็ง สารละลาย และก๊าซ ในแหล่งน้ำ ธรรมชาติ เลขออกซิเดชันและสปีชีส์ของสารหนูขึ้นอยู่กับค่าศักย์รีดอกซ์โพเทนเชียล (Redox Potential; Eh) และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยโลหะอาร์เซนิกที่มีเลข ออกซิเดชัน 0 (As<sup>0</sup>) พบได้ยากตามธรรมชาติและเสถียรเมื่อมีค่ารีดอกซ์โพเทนเชียล (Redox potential; Eh) ต่ำ อาร์เซนิกที่มีเลขออกซิเดชัน -3 สามารถพบได้ในสภาพที่รีดิวซ์รุนแรงในสถานะ ก๊าซ คือ Arsine (AsH<sub>3</sub>) ในธรรมชาติพบสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 และ +5 โดยเลขออกซิเดชัน +3 ได้แก่ H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> และ HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> เป็นต้น และ As(V) มีเลขออกซิเดชัน +5 ได้แก่ H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> และ AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> เป็นต้น As(III) ส่วนใหญ่จะคงรูปอยู่ในสภาวะรีดิวซ์หรือในสภาวะ แวดล้อมแบบไร้ออกซิเจนพบได้ในแหล่งน้ำใต้ดิน ในขณะที่ As(V) จะคงรูปอยู่ได้ในสภาวะแวดล้อมที่ มีออกซิเจนอยู่อย่างสมบูรณ์พบได้ในแหล่งน้ำผิวดิน

As(III) และ As(V) พบอยู่ในรูปของออกซิแอนไอออน (Oxyanion) ที่แตกตัวได้หลายไอออน ขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) โดย As(III) เป็นกรดอ่อนที่แตกตัวได้ต่ำพบไอออนของ H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> หรือ H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> ได้มากกว่าสปีชีส์อื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ก) ในช่วง pH 5-9 และ As(V) ปรากฏใน รูปกรดแก่และแตกตัวได้ดี พบ H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> หรือ HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ได้มากกว่าสปีชีส์อื่นๆ ในช่วง pH 7-11 ดัง แสดงในรูปที่ 2.2 (ข)



**รูปที่ 2.1** Eh-pH stability ของสารหนู ที่อุณหภูมิ 25℃ และความดัน 1 bar (Lu and Zhu, 2010)



รูปที่ 2.2 การกระจายของ (ก) As(III) และ (ข) As(V) ที่ค่า pH ต่างๆ(Sharma and Sohn, 2009)

#### 2.1.4 การใช้ประโยชน์

สารประกอบสารหนูส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้ทางด้านเกษตรกรรม นอกจากนั้นใช้ในอุตสาหกรรม แก้วและเซรามิค ยารักษาโรค และเติมในอาหารสัตว์ จากรายงานของอุตสาหกรรมพบว่ามีการ นำไปใช้ในการผลิตสารเคมีทางเกษตร (Pesticides) 82% อุตสาหกรรมแก้ว 8% และอุตสาหกรรม เคมีโลหะผสมทองแดงตะกั่วและอุตสาหกรรมยาประมาณ 10% (สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อม แห่งชาติ, 2541) สารประกอบสารหนูที่นำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ คือ

#### 2.1.4.1 ทางด้านเกษตร

1. สารเคมีป้องกันและกำจัดแมลง (Insecticides) ที่สำคัญ คือ

- Paris green (Copper acetoarsenite) แต่เดิมเคยใช้กันแพร่หลายเป็นสารเคมี ป้องกันและกำจัดแมลงในสวนผลไม้ แต่ปัจจุบันใช้กันน้อยเช่นเดียวกับ Lead arsenate และ Calcium arsenate ซึ่งเคยใช้กันแพร่หลายเพื่อทำลายแมลงศัตรูของผลไม้ ยาสูบ ฝ้าย และผักบาง ชนิด

- Lead arsenate เริ่มนำมาใช้ครั้งแรกประมาณปี ค.ศ. 1892 เป็นสารเคมีป้องกัน และ กำจัดแมลงชนิดกินตาย (Stomach poison) สำหรับทำลายด้วง ตั๊กแตน แมลงปีกแข็ง หนอน ผีเสื้อ หนอนกินใบ เป็นต้น ยาฆ่าแมลงที่จัดอยู่ในประเภทเดียวกับ Lead arsenate คือ Lead arsenite ซึ่งเป็นทั้งยาฆ่าแมลงและสารกำจัดเชื้อรา (Fungicide)

- Magnesium arsenate นำมาใช้ครั้งแรกประมาณปี ค.ศ. 1920-1930 เป็นยาฆ่า แมลงชนิดกินตาย แต่ปัจจุบันมีการใช้น้อยลง

- Zinc arsenate ใช้เป็นยาฆ่าแมลง ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1920 เพื่อทำลายแมลงศัตรูพืช ต่างๆ เช่นเดียวกับ Lead arsenate และใช้แทน Lead arsenate เพื่อไม่ให้มีปัญหาตะกั่วตกค้างอยู่ - Sodium arsenite นำมาใช้เป็นยาฆ่าแมลง ระหว่างปี ค.ศ. 1920-1930 ส่วนใหญ่ ใช้เป็นเหยื่อล่อและใช้กำจัดหมัด เห็บ ไร และเหาของปศุสัตว์ ถ้าใช้เป็นสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช ต้องใช้อย่าง ระมัดระวัง เนื่องจากเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่อพืชมาก

- Calcium arsenate นำมาใช้ในไร่ฝ้าย สวนผลไม้ สวนผัก

 สารกำจัดวัชพืช (Herbicides) สารประกอบอนินทรีย์สารหนูที่ใช้เป็นสารกำจัด วัชพืช ในระยะเริ่มแรกคือ Sodium arsenite ซึ่งใช้กันแพร่หลายมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1890 เพื่อเป็นสาร กำจัดเชื้อโรคในดินไม่จำกัดชนิด ส่วนการนำไปใช้เป็นสารกำจัดวัชพืชนั้น เพื่อกำจัดหญ้าตีนนก (Crabgrass)

สารประกอบอินทรีย์สารหนูที่ใช้เป็นสารกำจัดวัชพืช ได้แก่ Monosodium methanearsonate (MSMA) Disodium methanearsonate (DSMA) และ Cacodylic acid

3. สาร Desiccants สารที่ใช้กันแพร่หลาย คือ Arsenic acid เป็น Cotton desiccant ก่อนการเก็บฝ้ายเพื่อให้ใบฝ้ายร่วง ง่ายต่อการเก็บ และป้องกันการเปลี่ยนแปลงคุณภาพ ของฝ้ายจากการที่มีใบฝ้ายปนอยู่ด้วย

 น้ำยารักษาสภาพเนื้อไม้ (Wood preservatives) ใช้ป้องกันเชื้อราและแมลงที่มา ทำลายเนื้อไม้ สารที่นำมาใช้ได้แก่ Choromate copper arsenate และ Pentavalent arsenic compounds ซึ่งใช้เดี่ยวๆ หรือผสมกับสารอื่นได้ และสารที่นำมาใช้มีชื่อทางการค้าต่างๆ เช่น Wolman salts Osmosalts และ Bolidensalt BIS

5. ผสมในอาหารสัตว์ (Feed additives) สารประกอบอินทรีย์ของสารหนูที่ใช้อยู่มี 4 ชนิด คือ 4- Aminophenyl arsenic acid 3- Nitro- 4- hydroxyphenyl-arsonic acid 4-Nitrophenyl-arsonic acid และ 4-Ureidophenylarsonic acid

2.1.4.2 ทางด้านอุตสาหกรรม

 ใช้ผสมกับโลหะอื่น เช่น ตะกั่ว ทองแดง เป็นโลหะอัลลอยด์หรือโลหะผสมเพื่อให้ ทนต่อการกัดกร่อน สารหนูที่ใช้คือ Metallic arsenic

 2. ใช้เป็นวัตถุกึ่งตัวนำ (Semi-conductor) ในเครื่องมือทางด้านอิเลคทรอนิค เช่น ทรานซิสเตอร์ ดีเทคเตอร์ โซล่าแบตเตอรี่ และไดโอด สารหนูที่ใช้คือ Gallium และ Indium arsenides

3. ใช้เป็นสารให้สีแดงหรือไม่มีสีในผลิตภัณฑ์แก้ว และทำให้แก้วหลอมละลาย

4. ใช้เป็น Silver reducer ในอุตสาหกรรมกระจกเงา ได้แก่ Potassiumarsenite

5. ใช้ Heterocyclic arsenic compounds เป็น Antifouling paints สำหรับทา ใต้ท้องเรือเพื่อป้องกันตะไคร่น้ำจับ ได้นานประมาณ 2 ปี

6. ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง สำหรับรักษาสภาพหนังสัตว์

7. ใช้ Phenildichlorarsine Phenilarsinoxide และ Heterocyclic arsenic compounds ในการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ที่ทำมาจาก Polyvinylchloride Polybenzimidazole และสารประกอบอินทรีย์สารหนูยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตพลาสติก

#### 2.1.4.3 ทางการแพทย์

ใช้เป็นส่วนประกอบของยารักษาโรคทั้งในคนและสัตว์ สำหรับใช้รักษาโรคที่เกิดจาก โปรโตซัว ได้แก่ Tripanosomosis Amebiasis โรคที่เกิดจากพยาธิบางชนิด ได้แก่ Schistosomiasis Filariasis และ Frambesis รวมทั้งโรคที่เกิดจากพวกสไปโรขีด

# 2.1.4.4 ทางด้านทหาร

ใช้สารประกอบสารหนูเป็นสารพิษในการทำสงคราม หรือยับยั้งการก่อจลาจล สารพิษพวกนี้จะก่อให้ เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังและเยื่อเมือก สารพิษที่นำมาใช้ทางด้านนี้ ได้แก่ Ethyldichloroarsine (ED) Lewisite (Ml) Phenyldichloroarsine (PD) Diphenylchloroarsine (DA) Phenylarsazine chloride (DM) Diphenylcyanoarsine (DC) และ Diphenylaminocyanoarsine

#### 2.1.5 ความเป็นพิษ

## 2.1.5.1 ความเป็นพิษต่อสัตว์

จากการศึกษาในสัตว์ทดลองพบว่า Trivalent inorganic arsenic มีความเป็นพิษ มากกว่า Pentavalent และสารประกอบที่มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ จะมีความเป็นพิษมากกว่า สารประกอบที่ไม่ละลาย ทั้งนี้อาจเนื่องจากสารประกอบที่ละลายน้ำได้จะทำให้เกิดการดูดซึมเข้าไปใน ร่างกายได้ดี

การเกิดพิษเกิดขึ้นเนื่องจากสารหนูไปยับยั้งการทำงานของ SH-group ในเอนไซม์ เช่น Pyruvate dehydrogenase ปริมาณต่ำสุดของสารหนูที่ทำให้หนู (Rat) ตายเมื่อฉีดเข้ากล้ามเนื้อ คือ 25 mg/kg และปริมาณต่ำสุด ของสารหนูที่ทำให้กระตายตายเมื่อฉีดเข้าใต้ผิวหนังคือ 300 mg/kg

# 2.1.5.2 ความเป็นพิษต่อมนุษย์

ลักษณะการเกิดพิษเนื่องจากสารหนูส่วนใหญ่เป็นการเกิดพิษแบบเรื้อรังจากการ สัมผัสสารหนูเข้าสู่ ร่างกายนานติดต่อกัน ซึ่งอาการที่แสดงออกทางระบบต่างๆ อาจแยกเป็น

 บริเวณผิวหนัง ผิวหนังส่วนที่สัมผัสกับสารหนูจะเกิดการระคายเคือง เกิดเป็นโรค ผิวหนัง โดยเฉาะ ผิวหนังที่อยู่ตามซอกมุมต่างๆ เช่น รักแร้ ซอกคอ หู หนังตา มุมปาก ซึ่งบางทีจะ เป็นตุ่มแข็งใสพองหรือผิวหนัง แข็งด้าน โดยเฉพาะที่ฝ่าเท้า ฝ่ามือ ผิวหนังอาจหลุดออกมาคล้ายกับ ใบไม้ผลัดใบหรือ บริเวณที่สัมผัสจะเป็นจุด สีๆ คล้ายกับเม็ดฝนเกิดเป็นหูด และต่อไปอาจจะเป็น สาเหตุของมะเร็งที่ผิวหนัง  2. บริเวณเยื่อเมือก เมื่อสัมผัสกับฝุ่นผงหรือก๊าซ จะทำให้เกิดการระคายเคืองส่วน นั้น และฝุ่นผงบางส่วนจะลงไปในปอด มีอาการคล้ายกับเป็นหวัดคัดจมูก

3. บริเวณตาจะเกิดอาการตาแดง ตาอักเสบ

ระบบหายใจ สารหนูจะไปสะสมที่ปอด ทำให้หลอดลมเกิดการอักเสบอาจมีผลทำ
 ให้เกิดมะเร็งปอด

5. ระบบประสาท สารหนูเมื่อเข้าสู่ระบบการไหลเวียนของโลหิต ทำให้มีผลต่อ น้ำย่อยที่ช่วยในกระบวนการเมตาบอลิซึม ทำให้หน้าที่ในการทำงานเสียไป เกิดการเบื่ออาหาร ปลาย ประสาทอักเสบ

6. บริเวณสมอง ทำให้เกิดการระคายเคืองต่อสมอง กระสับกระส่าย ความจำเสื่อม

7. อื่นๆ เช่น โลหิตจาง อาการทางตับ ไต

# 2.1.6 มาตรฐานสารหนูในน้ำใต้ดิน

ตามประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่องกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดิน พ.ศ. 2535 ได้กำหนดมาตรฐานสารหนูไม่เกิน 0.01 mg/L (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543)

# 2.1.7 มาตรฐานสารหนูในน้ำใต้ดินเพื่อการบริโภค

ตามประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดหลักเกณฑ์และ มาตรการในทางวิชาการสำหรับการป้องกัน ด้านสาธารณสุขและการป้องกันในเรื่องสิ่งแวดล้อมเป็น พิษ พ.ศ. 2551 ได้กำหนดมาตรฐานสารหนูไม่เกิน 0.05 mg/L (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและ สิ่งแวดล้อม, 2551)

# 2.1.8 แหล่งกำเนิดสารหนูในสิ่งแวดล้อม

2.1.8.1 แหล่งธรรมชาติ

 หิน ดิน และตะกอน สารหนูจะพบกระจายในแร่ธาตุต่างๆ ที่พบมาคือ รูป Arsenides ของทองแดง ตะกั่ว เงิน หรือทอง หรือในรูปซัลไฟด์ สินแร่ที่มีสารหนูอยู่ได้แก่ Arsenopyrite (FeAsS) Realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) หรือ Orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)

นอกจากนี้ สารหนูยังพบอยู่ในดิน ถ่านหิน ตะกอน และพบปริมาณมากขึ้นในเขต แหล่งของสินแร่ซัลไฟด์ แม้ในดินที่ไม่มีการปนเปื้อนด้วยสารหนูมาก่อนก็จะพบได้ในปริมาณ 0.2-40 mg/kg ในขณะที่ดินที่เคยมีการใช้สารหนูจะพบความเข้มข้นสารหนูสูงถึง 550 mg/kg สำหรับใน ตะกอนตามธรรมชาติจะน้อยกว่า 10 mg/kg (น้ำหนักแห้ง)

2. อากาศและน้ำ ฝุ่นละอองในอากาศและน้ำจะมีทั้งสารประกอบอนินทรีย์และ อินทรีย์ สารหนูในน้ำจะพบในรูปอินทรีย์ ได้แก่ Methyl arsenic acid และ Dimethyl arsenic acid  พืชและสัตว์ เหล็กอลูมิเนียมในดินจะจับกับ Arsenate ion ซึ่งจะมีผลต่อการดูด สารหนูของต้นพืช โดยทั่วไปจะพบสารหนูประมาณ 0.1-5 mg/kg (น้ำหนักแห้ง) ในพืชที่ไม่เคยได้รับ สารหนูเลย นอกจากนี้ยังพบสารหนูในสาหร่ายทะเลด้วยเช่นกัน

# 2.1.8.2 การใช้สารพิษป้องกันกำจัดศัตรูพืชทางการเกษตร

การใช้ปุ๋ยซุปเปอร์ฟอสเฟต ซึ่งในปุ๋ยจะมีสารประกอบสารหนูประมาณ 0.1% ส่วน การใช้ยาฆ่าแมลงที่สำคัญคือ Lead arsenate และสารประกอบสารหนูชนิดอื่นๆ ทำให้สารหนูเข้าไป ปนเปื้อนในดินโดยเฉพาะดินสวนผลไม้ที่มีการใช้ Lead arsenate มาก นอกจากนั้นสารหนูบางส่วน จะถูกพูดดูดซับเข้าไป บางส่วนเข้าไปปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน และในสัตว์ที่อาศัยอยู่ในบริเวณพื้นที่ที่ได้รับ การปนเปื้อนจากสารหนู

# 2.1.8.3 กิจกรรมทางด้านอุตสาหกรรม

การปล่อยน้ำทิ้งที่มีการปนเปื้อนสารหนูจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น การเผาถ่านหิน โรงงานฟอกหนังสัตว์ โรงงานถลุงโลหะต่างๆ เป็นต้น ดังในตารางที่ 2.1

ประเภทกิจกรรม	ความเข้มข้นสารหนู (mg/L)	ที่มา	
โรงงานฟอกหนังสัตว์	0-3000		
โรงงานปุ๋ยไนโตรเจน	0.1-0.8		
โรงงานโลหะผสมตะกั่ว-สังกะสี	ลหะผสมตะกั่ว-สังกะสี 0.15-0.22		
โรงงานโลหะผสมทั้งสเตน-โมลิบดินัม	เหาวิทยาอัย	Science (1977)	
โรงงานนิเกิล GHULALONGKOP	0.04-1.4		
โรงงานถลุงตะกั่ว	0.02-0.06		
โรงงานถลุง	2.3-430	BalaSubramanian and Madhavan (2001)	
โรงงานถลุงทองแดง	0.04-0.1 Dziubek (201		

# ตารางที่ 2.1 ปริมาณความเข้มข้นของสารหนูในน้ำทิ้งจากกิจกรรมประเภทต่างๆ

# 2.1.9 การปนเปื้อนสารหนูของประเทศไทย

การปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย มีการรายงานจากผลการศึกษาในพื้นที่หลายจังหวัด ได้แก่ จังหวัดนครศรีธรรมราช พิจิตร เพชรบูรณ์ และเลย ผลการตรวจวัดสรุปไว้ดังตารางที่ 2.2

# 2.1.9.1 จังหวัดนครศรีธรรมราช

Williams et al. (1996) ศึกษาการปนเปื้อนสารหนูพื้นที่ในอำเภอร่อนพิบูลย์จังหวัด นครศรีธรรมราช บริเวณน้ำใต้ดินที่ระยะการเก็บตัวอย่าง 2-5 เมตร pH 6.04-7.41 จำนวน 23 ตัวอย่าง พบการปนเปื้อนสารหนู 0.00125-5.114 mg/L ที่ระยะการเก็บตัวอย่างน้ำใต้ดิน 10-45 เมตร pH 6.44-7.11 จำนวน 13 ตัวอย่าง พบสารหนู 0.00125-1.032 mg/L และบริเวณน้ำผิวดิน พบสารหนู 0.00048-0.583 mg/L ซึ่งเกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดินเพื่อการบริโภคกำหนดให้ไม่ เกิน 0.05 mg/L (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2551)

กรมควบคุมมลพิษ (2541) ศึกษาโครงการสำรวจและวิเคราะห์เพื่อจัดทำแผนปฏิบัติ การฟื้นฟูสภาพการปนเปื้อนของสารหนูที่อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช พ.ศ. 2531 ทำ การสำรวจความเข้มข้นสารหนูในบริเวณต่างๆ ได้แก่ บ่อน้ำตื้น น้ำผิวดิน ตะกอนท้องน้ำของลำน้ำ และดิน โดยในบ่อน้ำตื้นพบร้อยละ การปนเปื้อนของสารหนู 27.8% ของบ่อน้ำตื้นทั้งหมด หรือ มากกว่า 0.05 mg/L โดยคิดเป็น 13.5% เป็นบ่อน้ำบาดาลเพื่อการบริโภค พบสารหนูเกินมาตรฐาน เฉลี่ยสูงสุด 1.167 mg/L ในแหล่งน้ำผิวดิน ตั้งแต่ปีพ.ศ. 2535-2540 จำนวน 560 ตัวอย่าง กรม ทรัพยากรธรณีเก็บตัวอย่างน้ำ พบการปนเปื้อนสารหนูมีค่าอยู่ระหว่าง 0.002-1.005 mg/L โดย 82% พบค่าสารหนูเกินค่ามาตรฐานน้ำผิวดิน นอกจากนี้ในตะกอนท้องน้ำของลำน้ำในเขตพื้นที่ตำบลร่อน พิบูลย์ ปีพ.ศ. 2537-2538 มีการเก็บตัวอย่างจำนวนทั้งสิ้น 44 ตัวอย่าง โดยกรมทรัพยากรธรณี ตำบล ที่มีการปนเปื้อนสูงสุดเท่ากับ 1,000 mg/kg ส่วนการปนเปื้อนสารหนูในดิน พบความเข้มข้นสารหนู ในดินมีค่าตั้งแต่ 0.0-466.7 mg/kg โดย 72% ของตัวอย่างที่สำรวจทั้งหมดมีการปนเปื้อนของสารหนู เกินค่ามาตรฐานในดินซึ่งได้กำหนดไว้ไม่เกิน 3.9 mg/kg (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2547)

Visoottiviseth, Francesconi and Sridokchan (2002) ศึกษาปริมาณสารหนูใน อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช และ จังหวัดยะลา พบว่าในตัวอย่างดินมีการปนเปื้อนสาร หนู 810-1,400 µg/g และ 200-3,000 µg/g ตามลำดับ และบริเวณหางแร่ พบสาร หนู 9,780-14,200 µg/g และจากการตรวจวัดสารหนูบริเวณผิวหน้าดินและลึกลงไป 20-25 cm บริเวณที่มีการ กักเก็บดินในเขตร่อนพิบูลย์พบสารหนู 7,510-8,800 และ 2,560-3,710 µg/g ตามลำดับ และบริเวณ หางแร่ในเขตบันนังสตา พบสารหนู 3,530-4,810 และ 8,800-1,560 µg/g ตามลำดับ

Chintakovid et al. (2008) ศึกษาประสิทธิภาพในการใช้ดอกดาวเรืองพันธุ์ผสมใน การบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในพื้นที่อำเภอร่อนพิบูลย์ โดยทำการสุ่มตัวอย่างดิน 5 ตัวอย่าง พบค่า สารหนูเท่ากับ 500 470 390 367 และ 362 µg/g

# 2.1.9.2 จังหวัดพิจิตร และจังหวัดเพชรบูรณ์

กรมทรัพยากรน้ำบาดาล (2554) โครงการศึกษาการปนเปื้อนและการวางเครือข่าย เฝ้าระวังการปนเปื้อนของสารพิษในแหล่งน้ำใต้ดินในพื้นที่อำเภอทับคล้อ อำเภอวังทรายพูน จังหวัด พิจิตร และ อำเภอวังโป่ง จังหวัดเพชรบูรณ์ บริเวณสำรวจ ได้แก่ ดิน น้ำผิวดิน และน้ำใต้ดิน โดย พบว่าในตัวอย่างดินตัวอย่าง 50 ตัวอย่าง พบว่ามีตัวอย่างจำนวน 12 ตัวอย่าง ที่มีค่าสารหนูเกิน มาตรฐานกรมควบคุมมลพิษ ซึ่งได้กำหนดไว้ไม่เกิน 3.9 mg/kg โดยมีค่าตั้งแต่ 4.6-73 mg/kg บริเวณ น้ำผิวดิน พบว่าความเข้มข้นสารหนูมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานทุกสถานี ยกเว้นสถานีอ่างเก็บน้ำเขาหม้อ ในช่วงปลายฤดูฝน (ตุลาคม พ.ศ. 2553) มีการปนเปื้อนสารหนูในน้ำผิวดินสูงสุดเท่ากับ 0.0190 mg/L ซึ่งเกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน ประเภทที่ 3 และกระทรวงอุตสาหกรรมที่กำหนด มาตรฐานคุณภาพผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมน้ำบริโภคให้มีความเข้มข้นสารหนูสูงสุด 0.01 mg/L และ บริเวณน้ำใต้ดิน ผลการวิเคราะห์คุณภาพน้ำใต้ดินครั้งที่ 1 2 และ 3 ค่า pH 5.80-7.39 พบปริมาณ สารหนูเกินค่ามาตรฐานในสถานีเก็บตัวอย่างที่อยู่นอกพื้นที่เหมืองสูงสุดเท่ากับ 0.0136 0.038 และ 0.039 mg/L ตามลำดับ ซึ่งเกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ใช้เพื่อการบริโภค 0.01 mg/L แต่ไม่ เกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำบาดาลที่ใช้บริโภคเกณฑ์อนุโลมสูงสุด 0.05 mg/L

สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2559) ติดตามปริมาณสาร หนูในตัวอย่างดิน ตะกอนท้องน้ำ น้ำผิวดิน และน้ำใต้ดิน พื้นที่ในจังหวัดพิจิตร จังหวัดเพชรบูรณ์ และ จังหวัดพิษณุโลก พบว่าตัวอย่างดินมีสารหนู 1.66-49.00 mg/kg โดยเกินค่ามาตรฐาน 6 สถานี ตัวอย่างตะกอนดินมีสารหนูเกินมาตรฐานในช่วง 7.64-30.1 mg/kg ตัวอย่างน้ำผิวดินทั้ง 2 ฤดูกาล ได้แก่ ฤดูแล้ง และฤดูฝน พบว่า น้ำผิวดินครั้งที่ 1 (ฤดูแล้ง) น้อยกว่า 0.0001-0.004 mg/L ในขณะที่ ตัวอย่างน้ำผิวดินครั้งที่ 2 (ฤดูฝน) มีค่าอยู่ในช่วง 0.0002-0.009 mg/L และตัวอย่างน้ำใต้ดินระดับตื้น และลึกทั้ง 2 ฤดูกาล ได้แก่ ฤดูแล้ง และฤดูฝน พบว่าน้ำใต้ดินระดับตื้น ครั้งที่ 1 (ฤดูแล้ง) pH 4.88-7.02 มีปริมาณสารหนู 0.0007-0.01 mg/L และน้ำใต้ดินระดับตื้น ครั้งที่ 1 (ฤดูแล้ง) pH 6.36-7.14 มี ปริมาณสารหนู 0.002-0.12 mg/L และน้ำใต้ดินระดับลึก ครั้งที่ 2 (ฤดูฝน) มีปริมาณน้อยกว่า 0.0001-0.01 mg/L

#### 2.1.9.3 จังหวัดเลย

สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2555) ศึกษาโครงการ ้สำรวจการกระจายตัวและแหล่งที่มาการปนเปื้อนโลหะหนักในเขตพื้นที่ภูทับฟ้า ตำบลเขาหลวง ้อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย ติดตามปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน ตะกอนท้องน้ำ น้ำผิวดิน และน้ำใต้ ดิน พบว่าปริมาณสารหนูในดินเกินค่ามาตรฐานเท่ากับ 61.33% ของสถานีทั้งหมด (ค่ามาตรฐานของ สารหนูในดินไม่เกิน 3.9 mg/kg) เมื่อหาความถี่สะสมสัมพัทธ์ พบว่าช่วงความเข้มข้นที่พบจำนวน ้ตัวอย่างมากที่สุดอยู่ในช่วง 0.0-13.5 mg/kg จำนวน 63 ตัวอย่าง หรือคิดเป็น 84% ในตะกอนท้อง น้ำพบปริมาณสารหนูสูงกว่ามาตรฐานจำนวน 23 สถานี คิดเป็น 76.67% ของสถานีเก็บตัวอย่าง ทั้งหมด สถานีเก็บตัวอย่างที่พบความเข้มข้นเกินกว่าค่ามาตรฐานอยู่บริเวณที่มีลักษณะการใช้ ประโยชน์ที่ดินในการทำการเกษตร ประเภทนาข้าว ยางพารา ข้าวโพด และอื่นๆ เมื่อหาความถี่สะสม สัมพัทธ์ พบว่าช่วงความเข้มข้นที่พบจำนวนตัวอย่างมากที่สุดอยู่ในช่วง 0.0-23.9 mg/kg จำนวน 24 ตัวอย่าง หรือคิดเป็น 80% บริเวณน้ำผิวดินทั้ง 2 ฤดูกาล ได้แก่ ฤดูแล้ง และฤดูฝน ในบริเวณน้ำผิว ดิน ครั้งที่ 1 (ฤดูแล้ง) พบว่ามีค่า 0.0343 0.0149 และ 0.0133 mg/L (มาตรฐานของสารหนูในน้ำผิว ดินไม่เกิน 0.01 mg/L) ครั้งที่ 2 (ฤดูฝน) พบว่าสารหนูมีค่าเกินมาตรฐาน 0.0136 mg/L เมื่อหา ความถี่สะสมสัมพัทธ์ พบว่าช่วงความเข้มข้นที่พบจำนวนตัวอย่างมากที่สุดอยู่ในช่วง 0.0-0.008 mg/L ้จำนวน 63 ตัวอย่าง หรือคิดเป็น 84% และบริเวณน้ำใต้ดิน ครั้งที่ 1 พบสถานีเก็บตัวอย่างมีค่าความ เข้มข้นอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานทุกสถานี (มาตรฐานของสารหนูในน้ำบาดาลไม่เกิน 0.05 mg/L) และ ครั้งที่ 2 พบว่าการตรวจวัดมีค่าต่ำกว่าค่าจำกัดการวิเคราะห์ในทุกสถานี

นอกจากนี้ได้มีการติดตามปริมาณสารหนูจากหน่วยงานอื่น ได้แก่ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และหน่วยงานราชการ (กรมควบคุมมลพิษ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการ เหมืองแร่ และกรมทรัพยากรน้ำบาดาล) โดยการศึกษาของมหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2549-2555 จากตัวอย่างน้ำผิวดินและน้ำใต้ดิน พบว่าบริเวณน้ำผิวดินเมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นของจำนวนครั้งที่ พบสารหนูเกินค่ามาตรฐาน เท่ากับ 99% ในขณะที่บริเวณน้ำใต้ดิน เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นของ จำนวนครั้งที่พบสารหนูเกินค่ามาตรฐาน เท่ากับ 52%

ในขณะที่การติดตามคุณภาพสิ่งแวดล้อมของหน่วยราชการ ได้แก่ กรมควบคุม มลพิษ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ และกรมทรัพยากรน้ำบาดาล พ.ศ. 2552-2555 จากตัวอย่างน้ำผิวดินและน้ำใต้ดิน พบว่าบริเวณน้ำผิวดินมีค่าสารหนูเกินมาตรฐาน ช่วงความเข้มข้น 0.0158-0.1238 mg/L ในขณะที่บริเวณน้ำใต้ดินมีค่าสารหนูเกินมาตรฐาน ช่วงความเข้มข้น 0.1081-0.1698 mg/L

ความ	จังหวัดนครศรีธรรมราช			จังหวัดพิจิตร และ		จังหวัดเลย	
เข้มข้นของ				เพชรบูรณ์			
สารหนูที่	Williams	กรมควบคุม	Visootticiseth,	Chintakovid	มหาวิทยาลัย	สถาบันวิจัย	สถาบันวิจัย
ตรวจวัด	et al.	มลพิษ	Francesconi,	et al. (2008)	ขอนแก่น	สภาวะ	สภาวะ
	(1996)	(2541)	and		(2554)	แวดล้อม	แวดล้อม
			Sridokchan			จุฬาลงกรณ์	จุฬาลงกรณ์
			(2002)			มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัย
						(2559)	(2555)
1. น้ำผิวดิน (	(mg/L)						
- ฤดูแล้ง	0.00048	0.002-	h lines		<มาตรฐาน	<0.0001-	เกิน
	-0.583	1.005		1122		0.004	มาตรฐาน
							0.0133-
		4					0.0343
- ฤดูฝน					0.019	0.0002-	มากสุดช่วง
						0.009	0.0-0.008
2. น้ำใต้ดิน	0.00125	>0.05	AO	8 11 1-11	0.0136-	0.002-0.12	เกิน
(mg/L)	-5.114				0.039		มาตรฐาน
3. ดิน	-	0-466.7	200-14,000	362-500	4.6-73	1.66-49.00	มากสุดช่วง
(mg/kg)							0.0-13.5
4. ตะกอน	-	1,000	-and	and a	-	7.64-30.01	มากสุดช่วง
ท้องน้ำ		2S		10			0.0-23.9
(mg/L)		(m)		-			

ตารางที่ 2.2 การปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย

#### หมายเหตุ

#### าลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- มาตรฐานสารหนูในน้ำผิวดินไม่เกิน 0.01 mg/L (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2537)

- มาตรฐานสารหนูน้ำใต้ดินไม่เกิน 0.01 mg/L (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543)
- มาตรฐานสารหนูในดินไม่เกิน 3.9 mg/L (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2547)

## 2.1.10 เทคโนโลยีการกำจัดสารหนู

จากการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมของประเทศไทยที่มีการปนเปื้อนตั้งแต่อดีตจนถึง ปัจจุบันส่งผลกระทบต่อคุณภาพสิ่งแวดล้อมและประชาชนในพื้นที่ ทำให้มีการนำเทคโนโลยีต่างๆ มา แก้ปัญหาเหล่านี้ กระบวนการบำบัดทางเคมี (Chemical processes) เป็นวิธีที่มีการใช้อย่างพร่หลาย ในด้านอุตสาหกรรม เนื่องจากมีความรวดเร็วและสามารถควบคุมแต่ละขั้นในกระบวนการได้ดี ซึ่งแต่
ละวิธีล้วนมีข้อดี-เสียที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3 โดยเลือกวิธีบำบัดให้เหมาะสมกับ วัตถุประสงค์การนำไปใช้ในการกำจัดสารหนูในแต่ละพื้นที่

เทคโนโลยี	ข้อดี	ข้อเสีย					
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน/การตกตะกอน							
การทำปฏิกิริยากับอากาศ	- เป็นวิธีที่ค่อนข้างง่าย ค่าใช้จ่ายต่ำ	- เป็นการกำจัดสารหนูเบื้องต้นเท่านั้น					
	- เหมาะกับการกำจัดสารหนูในพื้นที่	As(V) และต้องอาศัยการเร่งปฏิกิริยา					
	5 mill # 2 4	ในกระบวนการออกซิเดชัน					
การออกซิเดชันทางเคมี	- ตัวออกซิไดซ์มีความบริสุทธิ์และ	- ต้องมีการควบคุมค่า pH เพื่อให้มี					
	สามารถทำลายจุลินทรีย์ได้	ประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนู ซึ่ง					
	- เป็นวิธีที่ทำได้ง่ายและมีความรวดเร็ว	ทำให้ไม่มีความเสถียรในการกำจัด					
กระบวนการโคแอกกูเลชัน(การรวมตะกอน)/ การตกตะกอนร่วม							
การรวมตะกอนด้วยสารส้ม	- เป็นสารเคมีที่มีความทนทาน	- กากตะกอนที่ได้มีความเป็นพิษ					
	หาได้ง่าย	- มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนูต่ำ 					
	- มีค่าใช้จ่ายต่ำและทำได้ง่าย	- ในบางครั้งอาจต้องใช้กระบวนการ					
	- มีประสิทธิภาพเนื่องจากใช้ได้กับค่า	ออกซิเดชันก่อน					
	pH ที่หลากหลาย						
การตกตะกอนด้วยน้ำปูนใส	- สารเคมีสามารถหาได้ทั่วไป	- ต้องมีการปรับค่า pH					
การดูดซับ/การแลกเปลี่ยนไอออน ลงกรณ์มหาวิทยาลัย							
ถ่านกัมมันต์ GH	- เป็นวิธีที่รู้จักกันโดยทั่วไป	- ต้องเปลี่ยนถ่านกัมมันต์หรือปรับ					
	- มีการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์และ	สภาพใหม่เมื่อใช้หลายครั้ง					
	อุตสาหกรรมต่างๆ						
ผงเหล็กเคลือบบนทราย	- มีค่าใช้จ่ายต่ำและไม่มีการนำกลับมา	- วิธีไม่เป็นมาตรฐาน					
	ใช้ใหม่หรือการปรับสภาพ	- ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของเสียที่มีความ					
	- กำจัดได้ทั้ง As(III) และ As(V)	เป็นพิษ					

ตารางที่ 2.3 เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสารหนู (Mohan and Pittman, 2007)

การดูดซับ/การแลกเปลี่ยนไอออน (ต่อ)						
การแลกเปลี่ยนอิออน โดย	- มีการกำหนดองค์ประกอบและความ	- มีค่าใช้จ่ายสูง ใช้เทคโนโลยีสูงใน				
ใช้เรซิน	ประสิทธิภาพอย่างชัดเจน	การทำงานและซ่อมแซมระบบ				
	- ไม่ขึ้นกับค่า pH	- การนำกากตะกอนกลับมาใช้				
	- สามารถใช้เรซินที่มีอิออนจำเพาะใน	หรือปรับสภาพใหม่ยังเป็นปัญหา				
	การกำจัดสารหนู	- กำจัด As(III) ได้ยาก				
		- ข้อจำกัดเรื่องอายุการใช้งานของ				
	which it a	เรซิน				
การใช้แผ่นเมมเบรน						
นาโนฟิลเตรชัน	- มีการระบุขั้นตอนและองค์ประกอบ	- ต้นทุนและค่าใช้จ่ายสูง				
	ชัดเจน	- หากมีน้ำปริมาณมากจะทำให้ไม่				
	- มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด	สามารถใช้งานได้				
ออสโมซิสผันกลับ	- ของเสียที่ได้ไม่มีความเป็นพิษ	- ใช้เทคโนโลยีสูงในการทำงาน				
		และซ่อมแซมระบบ				
อิเล็กโตรไดอะไลซิส	- สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนอื่นๆได้	- น้ำเสียที่ได้มีความเป็นพิษ				

ตารางที่ 2.3(ต่อ) เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสารหนู (Mohan and Pittman, 2007)

### 2.1.10.1 กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation process)

การเกิดออกซิเดชันทางเคมีเป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสูญเสีย อิเล็กตรอนของอะตอม ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Reduction) ซึ่งจะเกิดคู่กัน โดยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้และรับอิเล็กตรอน เรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และตัว ออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ตามลำดับ และนำหลักการนี้มาใช้ในการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของ สารหนู โดยทั่วไปพบสารหนูมีเลขออกซิเดชัน +3 และ +5 คือ As(III) และ As(V) ตามลำดับ ซึ่ง As(V) มีความเป็นพิษมากกว่า As(III) ทำให้มีการนำกระบวนการนี้มาทำให้สารหนูเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก As(III) ให้เป็น As(V) จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการนำสารออกซิแดนต์มาใช้ในการกำจัดสารหนูมากมาย เช่น H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> TiO /UV systems เป็นต้น หลังจากกระบวนการนี้จะใช้กระบวนการดูดซับ As(V) ในขั้นตอนต่อไป

### 2.1.10.2 กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)

การดูดซับเกิดขึ้นที่ผิวของอนุภาคของของแข็ง โดยสารถูกดูดซับ (Adsorbate) อยู่ ในรูปสารละลายหรือก๊าซ การดูดซับเกิดขึ้นบนผิว โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะถูกดึงเข้ามาติด ผิวของสารดูดซับ (Adsorbent) ดังนั้นวัสดุดูดซับจะมีคุณสมบัติมีความเป็นรูพรุนสูง และมีขนาด อนุภาคขนาดเล็ก ทำให้ความสามารถในการดูดซับสารประกอบต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1 ประเภทการดูดซับ แบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่

- การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) เป็นการดูดซับทางกายภาพเป็น การดูดซับสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับด้วยแรงที่อ่อน (Van der Waals) ไม่มีการให้ อิเล็กตรอนหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน และไม่มีพันธะเกิดขึ้น การยึดเหนี่ยวระหว่างตัวดูดซับกับสารที่ ถูกดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้ (Reversible) ตำแหน่งที่ดูดซับไม่เฉพาะเจาะจง (Specific site) และมีค่าพลังงานการคายความร้อนต่ำกว่า 25 KJ/mol

- การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) เป็นการดูดซับที่เกิดพันธะเคมี (Covalent bond) ระหว่างวัสดุดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ หรือมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่าง โมเลกุลของวัสดุดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ พันธะที่สร้างค่อนข้างแข็งแรงไม่สามารถเกิดการ เปลี่ยนแปลงย้อนกลับได้ (Irreversible) ตำแหน่งที่ดูดซับเฉพาะเจาะจง ไม่เกิดทั่วบริเวณผิวของตัวดูด ซับทั้งหมด และมีค่าพลังงานการคายความร้อน 60-85 KJ/mol

2 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

- ขนาดและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ (Size and surface area) โดยอัตราเร็วในการดูด ซับเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของสารดูดซับ ดังนั้น สารดูดซับชนิดผง (Powder) จึงมีอัตราเร็วในการ ดูดซับสูงกว่าชนิดเกล็ด (Granular) ส่วนพื้นที่ผิวของสารดูดซับจะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการ ดูดซับ โดยพื้นที่ผิวมากย่อมดูดโมเลกุลได้มากกว่าชนิดที่มีพื้นที่ผิวน้อย

- ความสามารถในการละลายและขนาดของสารที่ถูกดูดติด (Solute solubility and size) โดยขนาดของสารหรือโมเลกุลที่อยู่ในสารละลายมีความสำคัญมากต่อการดูดซับ ส่วนใหญ่ จะเกิดขึ้นภายในโพรงของสารดูดซับ การดูดซับเกิดขึ้นได้ดีเมื่อสารถูกดูดซับมีขนาดเล็กกว่าโพรงของ สารดูดซับ

- อุณหภูมิ (Temperature) การดูดซับโดยทั่วไปเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic reaction) ดังนั้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง แต่อัตราเร็ว ในการดูดซับจะสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสมดุลของปฏิกิริยา นอกจากนี้ อุณหภูมิจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยเปลี่ยนความสามารถในการละลาย เช่น เมื่อเพิ่ม อุณหภูมิซึ่งโดยปกติจะทำให้ความสามารถในการละลายสูงขึ้น มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับ ลดลงอีกทางหนึ่งด้วย

- ความปั่นป่วน (Turbulence or mixing) อัตราเร็วในการดูดซับเกิดขึ้นกับการแพร่ ภายนอก (ฟิล์ม) และการแพร่ภายในรูพรุนของสารดูดซับ ถ้าระบบมีความปั่นป่วนต่ำ ฟิล์มน้ำ (ของ ไหล) ที่อยู่รอบสารดูดซับจะมีความหนาแน่นและเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาผิว ของสารดูดซับ

 - ค่าพีเอช (pH value) ค่าพีเอชมีอิทธิพลต่อการดูดซับเนื่องจากไฮโดรเจนไอออน และไฮดรอกไซด์ไอออนสามารถถูกดูดซับได้ค่อนข้างแข็งแรง เมื่อเปรียบเทียบกับการดูดซับไอออน อื่นๆนอกจากนี้ค่าพีเอชยังมีผลต่อการแตกตัวเป็นไอออนแล้วยังมีผลต่อการละลายน้ำของสารต่างๆ ด้วย

### 2.1.11 แมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide octahedral molecular sieve ชนิด K-OMS2): ลักษณะและสมบัติ

สาร Oxidized agent ที่ใช้ในการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ As(III) เช่น Manganese oxides (MnO<sub>2</sub>) (Driehaus, Seith and Jekel, 1995) O<sub>2</sub> และ/หรือ Ozone (O<sub>3</sub>) (Kim and Nriagu, 2000) Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Pettine, Campanella and Millero, 1999) และTiO<sub>2</sub>/UV systems (Bissen et al., 2001) เป็นต้น แต่เนื่องจากสารดังกล่าวยังมีข้อเสีย คือ ความสามารถในการกำจัดอาร์เซไนต์น้อย มีพื้นที่ผิวมีในการกำจัดสารอาร์เซไนต์อย่างจำกัด ดังนั้น จึงเลือกใช้แมงกานีสออกไซด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่าย ใช้ต้นทุน สังเคราะห์ต่ำ มีความหลายหลายของโครงสร้าง มีความเป็นพิษต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Qiu et al., 2011) และยังมีพื้นที่ผิวสูงถึง 134.76 m<sup>2</sup>/g (Phanthasri et al., 2018) ทำให้มีประสิทธิภาพ ในการกำจัดสารอาร์เซไนต์ได้สูง อีกทั้งมีงานวิจัยที่สามารถนำแมงกานีสออกไซด์มาใช้ในการกำจัดทั้ง As(III) และ As(V) (Babaeivelni and Khodadoust, 2016) พบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดต่อ พื้นที่ผิวของ As(III) และ As(V) เท่ากับ 188 และ 121 µg/m<sup>2</sup> ตามลำดับ และเนื่องจากแมงกานีสมี เลขออกซิเดชั่นหลายค่า ได้แก่ +2 +3 +4 +6 +7 จึงมีโครงสร้างที่หลากหลายในสิ่งแวดล้อม เช่น MnO MnO<sub>2</sub> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Saputra et al., 2013)

K-OMS2 มีสูตรโมเลกุล KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>.nH<sub>2</sub>O โดยประกอบด้วยการทำพันธะที่ขอบ 2 × 2 ของ MnO<sub>6</sub> octahedral chains ในหนึ่งมิติมีโครงสร้าง 4.6 Å × 4.6 Å นำมาใข้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ สารออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากโครงสร้างเสถียร มีความแข็งแรง ขนาดรูพรุนสูง และพื้นที่ ผิวสูง (Yodsa-nga et al., 2015) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



ร**ูปที่ 2.**3 โครงสร้างของ K-OMS2 (lyer et al., 2010)

## 2.1.12 โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Iron-based metal-organic framework ชนิด Fe-BTC): ลักษณะและสมบัติ

โครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ (Metal-organic frameworks; MOFs) เป็นโครงข่ายที่มี การศึกษาในปัจจุบันเป็นจำนวนมาก ประกอบด้วยส่วนที่เป็นโลหะและส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ที่ต่อกัน เป็นโครงสร้างจนเกิดเป็นโครงข่าย (Framework) โดยรูปแบบของโครงสร้างสามารถปรับเปลี่ยนให้มี ความหลากหลาย ทำให้มีการนำ MOFs มาประยุกต์ใช้ในงานสิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก เช่น การทำ ให้แก๊สบริสุทธิ์ การแยกแก๊ส การกักเก็บแก๊ส การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis) (Zhu et al., 2012) ของไหลนาโน (Nanofluids) เซนเซอร์ การดูดซับน้ำ การกำจัดแก๊สพิษ และการ กักเก็บพลังงาน (Nandasiri et al., 2016) เป็นต้น

สารโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Iron(III) trimesic; Fe-BTC) จัดอยู่ในกลุ่มของ MOFs ชนิดหนึ่ง ที่เริ่มมีการศึกษามากขึ้นในปัจจุบันและนำมาใช้ประโยชน์มากขึ้น เช่น การเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้า การ เป็นเซนเซอร์ (Babu et al., 2010) การดูดซับ (Garcia et al., 2014, Zukal et al., 2015, Zhu et al., 2012) โดยมีพื้นที่ผิวสูงถึง 1,500 m²/g และมีขนาดรูพรุน 4.6 Å (Du et al., 2016) แสดง แบบจำลองในรูปที่ 2.4 โดยนำมาเป็นตัวดูดซับ เนื่องจากโครงสร้างเสถียร มีความแข็งแรง ขนาดรู พรุนสูง พื้นที่ผิวสูงและง่ายต่อการสังเคราะห์ (Zhu et al., 2012)



ร**ูปที่ 2.4** โครงสร้างของโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Fe-BTC) (อะตอมสีเทา เป็นของคาร์บอน, อะตอมสี แดง เป็นของออกซิเจน และอะตอมสีฟ้าเป็นเหล็ก) (Shahid and Nijmeijer, 2014)

### 2.1.13 การขึ้นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวดูดซับในปัจจุบันนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในด้านอุตสาหกรรมเป็นจำนวน มาก เนื่องจากสามารถนำมาทำการขึ้นรูปและเลือกกระบวนการขึ้นรูปให้เหมาะสมกับงานที่ต้องการ ได้ อีกทั้ง สามารถเลือกขนาดรูปร่างที่หลากหลาย การขึ้นรูปสารแต่ละแบบให้ประสิทธิภาพของการ ใช้งานที่แตกต่างกัน ตัวอย่างวิธีการขึ้นรูปแบบต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เช่น การเคลือบ (Coating) แม่แบบ (Templating) การเทหล่อ (Slip casting) การทำแกรนูล (Granulation) การอัดเป็นแท่ง (Extrusion) และการอัดเม็ด (Tableting) เป็นต้น การขึ้นรูปด้วยเทคนิคต่างๆ สามารถนำไป ประยุกต์ใช้ในการที่หลากหลาย เช่น การกัก เก็บแก๊ส การแยกแก๊สให้บริสุทธิ์ การแยกอากาศ การดูด ซับและการออกซิเดชันสารพิษ และการทำให้แห้ง เป็นต้น



**รูปที่ 2.5** การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับแบบต่างๆ (Akhtar et al., 2014)

### 2.1.13.1 การอัดเม็ด (Tableting)

เป็นการขึ้นรูปที่ใช้กันอย่างแพร่หลายของตัวเร่งปฏิกิริยา (Stillwell, 1957, Rotaru et al., 2005, Baldovino-Medrano et al., 2015) ในอุตสาหกรรมยา ได้ขนาดและรูปร่างที่แน่นอน มีความรวดเร็ว และเป็นวิธีขึ้นรูปที่ทำให้ลักษณะอนุภาคและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรง เกิดการแพร่ (Diffusion) ได้ดี (Rotaru et al., 2005) ตัวอย่างการนำมาใช้ เช่น การขึ้นรูปของ Trichloroisocyanuric acid (TCCA) เพื่อใช้ฆ่าเชื้อในสระว่ายน้ำ (Paseta et al., 2016) การขึ้นรูป ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง VAIOH VAIO และ BiMO เพื่อเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Baldovino-Medrano et al., 2015) เป็นต้น แต่เนื่องจากการอัดเม็ดใช้ต้นทุนในกระบวนการที่ค่อนข้างสูง มี ราคาเครื่องอัดที่แพง จึงเหมาะสมในการขึ้นรูปในปริมาณที่มากพอและมีอุปกรณ์ครบครัน

### 2.1.13.2 การอัดแท่ง (Extrusion)

เป็นเทคนิคขึ้นรูปที่ใช้กันแพร่หลายที่สุดในการขึ้นรูปของโลหะ โพลิเมอร์ และเซรา มิก โดยการขึ้นรูปด้วยเทคนิคนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความคงทน แข็งแรง (Akhtar et al., 2014) นิยมนำมาใช้ในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม อีกทั้งนำมาประยุกต์ใช้ในการขึ้นรูปของตัวเร่ง ปฏิกิริยา เช่น การอัดแท่งของตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนออกไซด์ในกระบวนการ Dehydrogenation (Addiego, Liu and Boger, 2001) การอัดแท่งของตัวเร่งปฏิกิริยา Ts-1/SiO<sub>2</sub> ในกระบวนการ Epoxidation ของโพรไพลีน (Song et al., 2015) และการอัดแท่งของซีโอไลต์ในการเร่งปฏิกิริยา ของการสังเคราะห์ AlPO4 (Freiding, Patcas and Kraushaar-Czarnetzki, 2007) เป็นต้น ถึงแม้ เทคนิคนี้จะให้อัตราการผลิตที่สูง เป็นกระบวนการอัตโนมัติ และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาด รูปร่างที่ แน่นอนและหลากหลาย แต่เนื่องจากค่าใช้จ่ายในกระบวนการสูง เครื่องมือในการอัดมีต้นทุนสูง จึง เหมาะกับการขึ้นรูปของอุตสาหกรรมขนาดใหญ่มากกว่านำมาใช้ในการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาและตัว ดูดซับ

จากงานวิจัยของ (Baldovino-Medrano et al., 2015) อธิบายถึงการอัดแท่งที่เป็น เทคนิคขึ้นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากที่สุด ต้องมีการควบคุมลักษณะทางเคมีฟิสิกส์องตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ทำการอัดแท่งให้มีประสิทธิภาพอยู่เสมอ โดยงานวิจัยของ (Akhtar et al., 2014) แสดง กระบวนการอัดแท่งของตัวดูดซับชนิดซีโอไลต์ (Zeolites) ให้เป็นแท่งรังผึ้ง (Honeycombs) ดังแสดง ในรูปที่ 2.6



**รูปที่ 2.6** กระบวนการอัดแท่งของซีโอไลต์ (Zeolites) ให้เป็นแท่งรังผึ้ง (Honeycombs) (Akhtar et al., 2014)

### 2.1.13.3 การเคลือบ (Coating)

การเคลือบเป็นเทคนิคที่นิยมและมีความสำคัญในการสร้างผลิตภัณฑ์ที่เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาและตัวดูดซับ เป็นเทคนิคที่มีกระบวนการไม่ยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายต่ำ มีความเสถียรของผลิตภัณฑ์ มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิน้อย (Akhtar et al., 2014) งานวิจัยก่อนหน้าได้ทำเทคนิคนี้มาขึ้นรูป พบว่ามีประสิทธิภาพที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับการขึ้นรูปแบบอื่น (Khamdahsag et al., 2012) และ คุณสมบัติสำคัญที่มักนำมาประยุกต์ใช้ในการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ เนื่องจากช่วยเพิ่ม พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา ทำให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มี การศึกษาการขึ้นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับอื่นๆ ที่ใช้ในการกำจัดสารหนู ดังแสดงในตาราง ที่ 2.4

CHULALONGKORN UNIVERSITY

วัสดุที่	ชนิดของสารที่	ขนาดของสาร	พื้นที่ผิว	ช่วงความ	ประสิเ	1ธิภาพ	ที่มา
เคลือบ	ถูกเคลือบ	ที่ถูกเคลือบ	(m²/g)	เข้มข้น	กำจัด		
		(mm)		(mg/L)	(mg/g)		
					As(III)	As(V)	
<b>E</b> -MnO <sub>2</sub>	Waste	0.25-1	232	1-100	8.03	28.25	Shih, Huang
	goethite						and Huang
			2.1				(2015)
МНСМР	Macroporous	<0.001	35	1	82.3	49.6	Kumar et al.
	polymers						(2016)
		- Contraction	1.2				
Zirconiu	Sand	0.106-0.125		0.2-1	0.137	-	Chaudhry,
m oxide			ãa 🛝				Zaidi and
			o (a	No.			Siddiqui
							(2017)
Iron-	Sand		80-5	0.2	-	0.037	Rahman et
oxide		Meccee		V			al. (2013)
		Ed 12					

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการกำจัด As(III) และ As(V) ด้วยเทคนิคการเคลือบบนวัสดุที่ แตกต่างกัน

2.1.14 การออกแบบคอลัมน์ ในการออกแบบระบบคอลัมน์ ใช้เกณฑ์ต่อไปนี้
 1. การควบคุมทิศทางน้ำไหลจากด้านบนลงล่าง หรือด้านล่างขึ้นด้านบน

 2. เลือกทิศทางของน้ำที่ไหลผ่าน หากเป็นการไหลจากด้านบนลงด้านล่าง จะให้ไหลด้วย แรงดัน (Pressure) หรือไหลตามแรงโน้มถ่วง (Gravity) หากเป็นการไหลจากด้านล่างขึ้นด้านบนจะให้ ชั้นของวัสดุดูดซับอัดกันแน่น (Packed bed) หรือขยายตัวได้ (Expanded bed) มากน้อยเมื่อมีน้ำ ไหลผ่าน

3. ลักษณะของคอลัมน์ที่บรรจุ รวมถึงชนิดและขนาดของวัสดุที่ใช้ทำคอลัมน์

# 2.1.15 การวิเคราะห์กลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันและดูดซับที่ใช้ในการศึกษา แบบกะ (Batch system)

2.1.15.1 ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) ดังในสมการ 2.1

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W}$$
(2.1)

เมื่อ q<sub>t</sub> คือ ความจุการดูดซับเมื่อเวลา t (mg/g)

- C<sub>t</sub> คือ ความเข้มข้นสารหนูเมื่อเวลา t (mg/L)
- V คือ ปริมาตรสารละลายสารหนู (L)
- W คือ น้ำหนักตัวดูดซับ (g)

### 2.1.15.2 จลนพลศาสตร์ (Kinetics models)

จลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราความเร็วของกระบวนการทางเคมีโดย การวัดสภาวะที่ส่งผลต่อความไวของปฏิกิริยาเคมีและช่วยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลในช่วงเวลาที่ เหมาะสม กลไกที่เป็นไปได้ในการดูดซับ และสภาวะต่างๆ ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจนเข้าสู่ช่วงสมดุล ของสารที่ทำปฏิกิริยาหรือวัสดุดูดซับและสารที่ถูกดูดซับนั้นจะถูกอธิบายด้วยแบบจำลองทาง คณิตศาสตร์ได้แก่ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first order Kinetics) ปฏิกิริยาอันดับสอง เสมือน (Pseudo second order Kinetics) และการแพร่ภายในอนุภาค (Intra-particle diffusion model) เป็นต้น (Akpomie and Dawodu, 2016)

 Pseudo first order kinetics คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของ สารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะแปรผันไปตามเวลาของปฏิกิริยาหรือการ ดูดซับ สามารถเขียนสมการ Pseudo first order ให้อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นจะได้ดังสมการ 2.2

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{2.2}$$

- เมื่อ q<sub>e</sub> คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mg/g)
  - q<sub>t</sub> คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g)
  - k<sub>1</sub> คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (1/min)
  - t คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาหรือดูดซับ (min)

2. Pseudo second order kinetics คือ การดูดซับบนวัสดุนั้นคงที่เมื่อเวลาผ่านไป และจำนวนตำแหน่งบนพื้นผิวของวัสดุที่ทำปฏิกิริยาหรือดูดซับที่เกิดพันธะทั้งหมดขึ้นอยู่กับปริมาณ ของสารที่ถูกทำปฏิกิริยาหรือดูดซับเมื่อเข้าสู่สมดุล สามารถเขียนสมการ Pseudo second order ให้ อยู่ในรูปสมการเชิงเส้นจะได้ดังสมการ 2.3

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$
(2.3)

อ q<sub>e</sub> คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mg/g)

q<sub>t</sub> คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g)

k<sub>2</sub> คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (1/min)

t คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาหรือดูดซับ (min)

3. การแพร่ภายในอนุภาค (Intra-particular diffusion model) ในการพิจารณาว่า ปฏิกิริยาใดในกระบวนการดูดซับเกิดปฏิกิริยาช้าที่สุด (Rate limiting step) ซึ่งมีความสำคัญเพื่อทำ ให้เข้าใจถึงกลไกของการดูดซับ จากงานวิจัยของ (Rajaković, 1992) ในการดูดซับสาร As(V) โดยใช้ แมงกานีสออกไซด์ เกิดกระบวนการดูดซับบนบริเวณพื้นผิวภายในของรูพรุนอย่างรวดเร็ว ดังนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดการแพร่บนพื้นผิวจึงไม่ใช้ปฏิกิริยาที่ช้าที่สุด ดังนั้นในการอธิบายว่าในขั้นตอนใดของ การเกิดกระบวนการดูดซับเป็น Rate controlling step จึงใช้สมการ Intra-particle diffusion ดัง สมการ 2.4 เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q<sub>t</sub> และ t<sup>1/2</sup> ถ้าเส้นกราฟผ่านจุดกำเนิด (C = 0) แสดงถึง การแพร่ภายในอนุภาค เป็นปฏิกิริยาที่เกิดช้าที่สุดในกระบวนการดูดซับ แสดงในสมการเชิงเส้นที่ 2.4

$$q_t = \kappa_{id} t^{1/2} + C \tag{2.4}$$

เมื่อ q<sub>t</sub> คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mg/g)

k<sub>id</sub> คือ ค่าอัตราคงที่ของการแพร่ภายในอนุภาค (mg/g⋅min<sup>¹-2</sup>)

t คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาหรือดูดซับ (min)

เมื่อ

### 2.1.16 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) ภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง

**2.1.16.1 ความจุทะลุ (Breakthrough capacity)** กราฟเบรคทรู (Breakthrough curves) เป็นการศึกษาคุณลักษณะของระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง (Fixed-Bed Adsorption) จะเริ่ม จากการพิจารณาการไหลของของไหล ผ่านชั้นดูดซับของแข็งภายใต้สภาวะอุดมคติ ดังนี้

1. ของไหลประกอบด้วยสารถูกดูดซับเพียงหนึ่งชนิดเท่านั้น

- 2. ไม่มีความต้านทานต่อการถ่ายโอนมวลทั้งภายในและภายนอกอนุภาค
- 3).การไหลเป็นแบบปลั๊ก (Plug flow) ทำให้อนุภาคของไหลใช้เวลาอยู่ในเบดเท่ากัน
- 4. ไม่มีการผสมของอนุภาคของไหลตามแนวแกน (Dz=0)
- 5. ที่เวลาเริ่มต้นไม่มีสารถูกดูดซับตกค้างอยู่ภายในอนุภาคดูดซับ
- 6. ระบบดูดซับอยู่ที่อุณหภูมิคงที่

กราฟเบรคทรู เป็นการติดตามความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่ตำแหน่งทางออกของ คอลัมน์โดยพล็อต C<sub>t</sub>/C<sub>o</sub> เทียบกับเวลา เมื่อ C<sub>t</sub> และ C<sub>o</sub> คือค่าความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในสาย ออกและสายเข้า ตามลำดับ กราฟที่ได้ซึ่งเป็นรูปตัวเอสนี้ จะเรียกว่า กราฟเบรคทรู (Breakthrough curve) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ในทางปฏิบัติการกำหนดเวลาเบรคทรู จะพิจารณาที่ระดับความเข้มข้น สูงสุดในของไหลขาออกที่สามารถยอมรับได้ ดังนั้นระบบระซับจะสามารถทำงานได้ ตั้งแต่เวลาที่เริ่ม ป้อนสารเข้าสู่คอลัมน์จนถึงเวลาเบรคทรู จากนั้นต้องทำการคืนสภาพให้กับสารดูดซับหรืออาจเลือกที่ จะทิ้งสารดูดซับ

การนำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียโดยใช้คอลัมน์ จำเป็นต้องหาประสิทธิภาพของสาร ดูดซับภายในคอลัมน์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง โดยประสิทธิภาพจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไป หรือความเข้มข้นของสารปนเปื้อนจะเพิ่มมากขึ้นตามเวลาจนกระทั้งมีค่าสูงสุดที่สามารถยอมรับได้ แสดงว่าคอลัมน์หมดประสิทธิภาพการดูดซับ เรียกจุดนี้ว่า จุดยุติ (Breakthrough point) โดยอายุ การใช้งานคอลัมน์คือ เวลาที่นับจากเริ่มต้นการดูดซับจนถึงจุดยุตินั่นเอง โดยหาความสามารถของเบด ในการดูดซับบำบัดสารหนู (Breakthrough capacity) ดังสมการที่ 2.5



**รูปที่ 2.7** รูปแบบของกราฟเบรคทรูของถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เพื่อดูการเคลื่อนที่บริเวณ โซนถ่ายโอนมวล (Mass transfer zone; MTZ) (Taty-Costodes et al., 2005)



### 2.1.16.2 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Sorption kinetics)

1. แบบจำลอง Thomas เป็นแบบจำลองจลพลศาสตร์ที่ได้รับความนิยมและใช้กัน ้อย่างแพร่หลาย ในการอธิบายประสิทธิภาพการทำงานของคอลัมน์ แบบจำลองนี้ประกอบด้วย กระบวนการตามจลนพลศาสตร์การดูดซับและการคายซับของแลงเมียร์ที่ไม่มีการกระจายตาม แนวแกนและแรงขับตามจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาผันกลับอันดันสอง แบบจำลอง Thomas มี สมมติฐานที่สามารถใช้ได้กับทั้งไอโซเทอมที่มีการดูดซับดีและไม่ดี ค่าคงที่อัตราการดูดซับสำหรับ กระบวนการดูดซับในคอลัมน์และความเข้มข้นสูงสุดของเฟสของแข็งของตัวถูกละลายบนตัวดูดซับ สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของโทมัส (Yagub et al., 2015) ดังในสมการเส้นตรงที่ 2.6

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \left(\frac{K_T q_0 m}{Q}\right) - \left(\frac{K_T C_0 V}{V}\right)$$
(2.6)

คือ ค่าคงที่อัตราโทมัส (mL/mg min) เมื่อ K<sub>T</sub>

> คือ ปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับที่ภาวะสมดุล (mg/g)  $q_0$

คือ ปริมาณตัวดูดซับในคอลัมน์ (mg/g) m

คือ ความเข้มข้นสารหนูเริ่มต้นหรือความเข้มข้นสารหนูขาเข้า (mg/L)  $C_0$ 

- คือ ความเข้มข้นสารหนูสุดท้ายหรือความเข้มข้นสารหนูขาออก (mg/L) С
- คือ อัตราการไหล (mL/min) Ο
- คือ ปริมาตรของสารละลายสารหนูที่ออกจากคอลัมน์ (mL) V

2. แบบจำลอง Yoon-Nelson ถูกกล่าวว่าเป็นแบบจำลองของคอลัมน์ที่มีความ ซับซ้อนน้อย เนื่องจากไม่ใช้ข้อมูลที่เกี่ยวกับลักษณะของตัวถูกดูดซับ ชนิดของตัวถูกดูดซับ และสมบัติ ทางกายภาพของเบดดูดซับ สมมติฐานของแบบจำลองนี้มีพื้นฐานมาจากอัตราการลดลงของความ เป็นไปได้ในการดูดซับของตัวถูกดูดซับต่อตัวถูกดูดซับที่เบรคทรูบนตัวดูดซับ (Yagub et al., 2015) แบบจำลอง Yoon-Nelson อธิบายระบบที่มีองค์ประกอบเดียว ดังในสมการเส้นตรงที่ 2.7

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = \kappa_{\rm YN} - \kappa_{\rm YN}\tau$$
(2.7)

- เมื่อ K<sub>YN</sub> คือ ค่าคงที่อัตรายุน-เนลสัน (1/min)
  - C<sub>0</sub> คือ ความเข้มข้นสารหนูเริ่มต้นความเข้มข้นสารหนูขาเข้า (mg/L)
  - C คือ ความเข้มข้นสารหนูสุดท้ายหรือความเข้มข้นสารหนูขาออก (mg/L)
  - t คือ เวลาเบรคทรู (เก็บตัวอย่าง) (min)
  - τ คือ เวลาที่ใช้เมื่อสารหนูเบรคทรู 50% (min)

### 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.2.1 การประยุกต์ใช้ K-OMS2

มีการนำ K-OMS2 มาใช้ในการบำบัดสารพิษอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้มี ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น โดยจากงานวิจัยของ (Schurz et al., 2009) ทำการศึกษา ขนาดและชนิดต่างๆ ของ K-OMS2 และนำมากำจัดปริมาณเบนซิลแอลกอฮอล์ (Benzyl alcohol) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าการสังเคราะห์ K-OMS2 จากกระบวนการต่างๆ ได้แก่ Solid-state reaction Reflux method และ Oxidation ในรูปแบบของแมงกานีสออกไซด์รูปของผลึก ไม่มีผลึก หรือมิโครงสร้างไม่แน่นอน (Amorphous) มีเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกตั้งแต่ 9-152 nm และมีพื้นที่ ผิวของวัสดุตั้งแต่ 20-135 m²/g โดยสารที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดและน้อยที่สุดคือ MnO<sub>2</sub> (Amorphous) และ K-OMS2 ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจน ตามลำดับ โดยเมื่อนำไปทดสอบการ ลดลงของปริมาณเบนซิลแอลกอฮอล์ พบว่า MnO<sub>2</sub> (Amorphous) สามารถลดปริมาณเบนซิล แอลกอฮอล์หมด ภายในไม่ถึง 150 นาที และประสิทธิภาพต่ำสุดคือ β-MnO<sub>2</sub> โดยลดปริมาณเบนซิล แอลกอฮอล์ได้น้อยกว่า 10% เมื่อใช้เวลา 240 นาที

Iyer et al. (2010) ศึกษากระบวนการ Photo oxidation โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ K-OMS2 เพื่อ เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-โพรพานอล (2-Propanol) ซึ่งทำการศึกษา K-OMS2 ที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ Reflux (K-OMS-2R) Hydrothermal (K-OMS-2HY) และ solvent free (K-OMS-2SF) พบว่ามีขนาดของ ผลึก 18 17 และ 9.8 nm ตามลำดับ เมื่อทดสอบประสิทธิภาพ ในการเร่งปฏิกิริยา photocatalysis ของ 2-โพรพานอล โดยเปลี่ยนเป็นอะซิโตน ที่อุณหภูมิ 0°C อัตราการไหลของ O<sub>2</sub> 10 mL/min และหลอดไฟ 520 W พบว่า K-OMS-2SF มีประสิทธิภาพมาก ที่สุดในการเปลี่ยน 2-โพรพานอลเป็นอะซิโตนได้มากถึง 50% ในขณะที่ K-OMS-2R และ K-OMS-2HY) มีประสิทธิภาพเพียง 5-6%

Tian et al. (2011) ศึกษาการออกซิเดชันของฟอร์มาลดีไฮด์ (Formaldehyde) โดยใช้ K-OMS2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน Fixed-bed reactor ที่ความเข้มข้นฟอร์มาลดีไฮด์ 460 ppm อัตรา การไหลของก๊าซ 50 mL/min ปัจจัยที่ใช้ศึกษาคือ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ K-OMS2 ได้แก่ 25 80

31

100 และ 120°C เมื่อทดสอบ SEM พบว่าที่ 25°C มีลักษณะเป็น Nanoparticles ในขณะที่ 80 และ 100°C เริ่มมีลักษณะเป็น Nanorods และที่ 120°C มีลักษณะเป็น Nanowires และเมื่อทดสอบการ ออกซิเดชันของฟอร์มาลดีไฮด์ โดยดูค่า CO<sub>2</sub> yield (%) พบว่าที่ 25°C มี CO<sub>2</sub> yield ถึง 64% เมื่อ เทียบกับ 100°C ที่มีเพียงประมาณ 15% ดังนั้นการเพิ่ม อุณหภูมิทำให้ประสิทธิภาพการออกซิเดชัน ของฟอร์มาลดีไฮด์ลดลง

อีกทั้งงานวิจัยของ Yodsa-nga et al. (2015) ได้มีการศึกษา K-OMS2 ในสภาวะอุณหภูมิ และเวลาต่างๆ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดน้ำมันเบนซิน โดยใช้การออกแบบด้วย Central composite design (CCD) พบว่าเมื่อทำการทดลองทั้งหมด 13 ครั้ง อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม ที่สุดในการกำจัดเบนซีนคือ อุณหภูมิ 75°C ใช้เวลา 12 ชั่วโมง และเมื่อทดสอบด้วย Linear combination fit (LCF) พบว่าที่อุณหภูมิ 75°C ใช้เวลา 21 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการ กำจัดเบนซิน โดยอัตราส่วน Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> จะมีค่าต่ำสุดคือ 0.09 ซึ่งการลดลงของระยะเวลาในการ ทดสอบ จะทำให้อัตราส่วน Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> เพิ่มมากขึ้น และส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มปริมาณการเกิด ออกซิเดขันเบนซินด้วยเช่นกัน และการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ K-OMS2 ยังมีผลทำให้เกิดการ เปลี่ยนแปลงกลายเป็น K-OMS7 แต่เนื่องจากมีอัตราส่วน Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> ที่ต่ำ ทำให้การนำมาใช้ใน ประโยชน์น้อยกว่า K-OMS2

นอกจากจะมีการนำ K-OMS2 มาบำบัดสารพิษต่างๆ แล้ว ปัจจุบันมีการนำแมงกานีส ออกไซด์มาใช้ในการกำจัดสารหนูมาก งานวิจัยของ Babaeivelni and Khodadoust (2016) ศึกษา การกำจัดทั้ง As(III) และ As(V) พบว่ามีพื้นที่ผิว 2.20 m<sup>2</sup>/g มีประสิทธิภาพในการกำจัดต่อพื้นที่ผิว ของ As(III) และ As(V) เท่ากับ 188 และ 121 µg/m<sup>2</sup> ตามลำดับ เมื่อทดสอบการกำจัดสารหนูผ่านไป 24 ชั่วโมง พบว่า สามารถกำจัด As(III) และ As(V) ความเข้มข้น 1 mg/L เท่ากับ 94% และ 87% ตามลำดับ เมื่อทดสอบ pH 2-10 พบว่ากำจัด As(III) ได้ดีที่ pH<9 ประมาณ 91-95% และ As(V) กำจัดได้ที่สุดที่ pH 2 และลดลงเมื่อ pH มากขึ้น ในขณะที่จลพลศาสตร์การดูดซับพบว่าเป็นปฏิกิริยา อันดับสอง (Pseudo-second order) และไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบแลงเมียร์ (Langmuir) ทั้ง As(III) และ As(V)

นอกจากนี้ Driehaus, Seith and Jekel (1995) ศึกษาการเกิดออกซิเดชันของ As(III) ด้วย MnO<sub>2</sub> โดยทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน As(III) เพื่อดูผลกระทบของค่า pH และ แคลเซียม อีกทั้งประยุกต์ใน Coated filter โดยผลการดูดซับ As(III) และ As(V) ที่ค่า pH 5.5 7.5 และ 9.8 จากแบบจำลองการดูดซับของ Freundlich พบว่าค่าที่ pH 9.8 มีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.93 ซึ่ง เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ As(III) และเกิดการดูดซับ As(V) ที่สภาวะ สมดุลจลนพลศาสตร์ของการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation kinetics) ที่ As (III+V) พบว่ามีปริมาณสาร หนูคงที่หลังจากผ่านไป 2 นาที และเมื่อเวลาผ่านไป ปริมาณ As(III) ลดลงเรื่อยๆ และ As(V) มี ปริมาณมากขึ้น โดยการลดลงของ As(III) เป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับสอง มีค่า R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.95 และ พบว่าที่ pH < 5 มีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาทำให้ปริมาณแมงกานีสลดลง และไม่มีอิทธิพลที่ pH 5-10 ทำให้ไม่มีการคายของ Mn<sup>2+</sup> ในขณะทำการทดสอบเมื่อมีปริมาณอัตราส่วน MnO<sub>2</sub>/As(III) ที่สูง โดยการลดลงของการเกิดออกซิเดชัน As(III) เกิดครั้งแรกเมื่อผ่านไป 60 ชั่วโมง หลังจากนั้นเกิดการ ออกซิเดชันมากขึ้นอีกครั้งเมื่อผ่านไป 10 วัน ขณะที่มีการออกซิเดชันของ As(III) จากการทดลอง พบว่า ความสามารถในการดูดซับของ Mn<sup>2+</sup>/&MnO<sub>2</sub> มากกว่า 0.55 mol/mol ที่ pH 6.7 โดย ปริมาณสารละลายแมงกานีสลดลงในขณะที่เกิดการออกซิเดชัน As(III) ดังนั้นปริมาณ Mn<sup>2+</sup> ลดลง ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเป็นคุณสมบัติสำคัญที่ทำให้เกิดการดูดซับบริเวณผิวหน้าของวัสดุ ซึ่ง สอดคล้องกับงานวิจัย Yodsa-nga et al. (2015)

อีกทั้งงานวิจัยของ Lenoble et al. (2004) ทำการกำจัด As(III) และ As(V) โดยใช้แมงกานีส ไดออกไซด์ที่เคลือบบนเรซิน เรียกว่า R-MnO<sub>2</sub> เปรียบเทียบกับเรซินชนิดต่างๆ ได้แก่ R-Cl R-Ac และ XAD พบว่า MnO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอาเซไนต์มากที่สุด เวลาสมดุล (Equilibrium time) เกิดขึ้นภายใน 2 ชั่วโมง โดยความสามารถในการกักเก็บของเรซินเกิดขึ้นได้ดีกับ As(III) มากกว่า As(V) เมื่อดูไอโซเทอมการดูดชับเปรียบเทียบระหว่าง R-MnO<sub>2</sub> และ MnO<sub>2</sub> ปริมาณตัวดูด ซับที่ใช้คือ 1.6 g/L พบว่า R-MnO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพในการกำจัดทั้งAs(III) และ As(V) ได้ดีกว่า MnO<sub>2</sub> สอดคล้องกับค่า pH<sub>zpt</sub> R-MnO<sub>2</sub> และ MnO<sub>2</sub> เท่ากับ 7.8 และ 3.6 ตามลำดับ ความสามารถในการ กำจัด As(III) และ As(V) ของ R-MnO<sub>2</sub> สูงสุด เท่ากับ 0.7 และ 0.3 mmol As/g โดยพบว่าปริมาณ แมงกานีสที่ออกมามากที่สุดเมื่อมี As(III) 30 mg/L และจากนั้นค่อยๆ ลดลง และเมื่อ As(V) ความ เข้มข้นต่างๆ พบว่าปริมาณแมงกานีสที่ออกมาคงที่ และจากตารางที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบ ประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) และ As(V) โดยสารดูดซับชนิดต่างๆ

วัสดุดูดซับ	ช่วงความ เข้มข้น	ประสิทธิภาท (mg	งในการกำจัด :/kg)	ปริมาณตัว ดูดซับ	ที่มา	
	(mg/L)	As(III)	As(V)	(g/L)		
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	413	267	5	Babaeivelni and Khodadoust (2016)	
R-MnO <sub>2</sub>	60	90,937	93,603	1.6	Lenoble et al.	
MnO <sub>2</sub>	60	16,888	31,201	1.6	(2004)	
Amorphous iron oxide	1-80	46,768	29,641	1.6	Lenoble et al. (2002)	
Geothite	1-80	33,777	12,480	1.6		
Iron oxide coated sand	0.177	22,994	1,776	0.0075	Thirunavukkarasu, Viraraghavan and Subramanian (2003)	
Fe(III)-loaded resin	1000	19,487 เงกรณ์มห	249,608 กวิทยาลัย	0.134	Rau, Gonzalo and Valiente (2003)	
Zeolite	0.2ULA	ON 0.014 RN	43.68	<b>ry</b> 15	Elizalde-González, Mattusch and Wennrich (2001)	

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดสาร As(III) และ As(V) โดยสารดูดซับชนิดต่างๆ

### 2.2.2 การประยุกต์ใช้ Fe-BTC

ปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้โครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์เป็นจำนวนมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ สำคัญคือ มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามาก มีรูพรุนที่สูง (Zhu et al., 2012) ความหนาแน่นต่ำ และมี กระบวนการผลิตในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า (Low-temperature processability) เป็นต้น (Khan, Hasan and Jhung, 2013)

Garcia et al. (2014) ศึกษาการดูดซับสีย้อม Azo-Dye Orange II โดยใช้ Fe-BTC เป็นวัสดุ ดูดซับ พบว่าจากไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir) มีค่า R<sup>2</sup> > 0.997 สามารถดูดซับสี ย้อมได้ถึง 435 mg/g ที่อุณหภูมิ 25°C และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับสี ย้อมลดลง

Du et al. (2016) ศึกษาโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ชนิด Fe-BTC Cu-BTC และ ZIF-8 และ นำมาดูดซับ CO<sub>2</sub> พบว่า มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1,009 1,390 และ 1,522 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ และมี ประสิทธิภาพในการดูดซับ CO<sub>2</sub> เท่ากับ 73.2 15.9 และ 10.4 ตามลำดับ โดยจากการทดลองนี้พบว่า CU-BTC มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการดูดซับ CO<sub>2</sub> เนื่องจากเกิดการโคออร์ดิเนชันระหว่างอะตอม ของคอปเปอร์และลิแกนด์ของออกซิเจนที่ทำพันธะกันอย่างแข็งแรง

ปัจจุบันการนำโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์มาใช้ในการกำจัดสารหนูยังไม่แพร่หลาย โดย งานวิจัยของ Zhu et al. (2012) สังเคราะห์โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Iron(III) trimesic; Fe-BTC) โดย ใช้กระบวนการ Solvothermal method จากนั้นนำมาดูดซับ As(V) พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับ As(V) เปรียบเทียบระหว่าง Fe-BTC Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder พบว่า Fe-BTC และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder สามารถดูดซับ As(V) ได้ 100 % และเข้าสู่สภาวะสมดุลภายใน 10 นาทีแรก ในขณะที่ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle สามารถดูดซับ As(V) ได้เพียง 60 % และใช้เวลาในการเข้าสู่สภาวะ สมดุลถึง 60 นาที และเมื่อดูไอโซเทอมการดูดซับพบว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับสาร As(V) พบว่าได้ เท่ากับ 12.287, 6.365 และ 1.098 mg/g ตามลำดับ แบบจำลองการดูดซับการดูดซับ As(V) ของ Fe-BTC Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder ดังแสดงในรูปที่ 2.8 จะเห็นได้ว่า Fe-BTC มี ประสิทธิภาพในการดูดซับ As(V) สูงสุด เนื่องจากสามารถดูดซับ As(V) ไว้ในโครงสร้างวัสดุได้ทั้งหมด และเมื่อนำ Fe-BTC มาทดสอบอิทธิพลของค่า pH โดยปริมาณเริ่มต้นของ As(V) 5 mg/L พบว่าที่ pH 2-10 สามารถดูดซับ As(V) ได้มากกว่า 96% และที่ pH 4 มีประสิทธิภาพในการดูดซับ As (V) ได้ มากที่สุดถึง 98.2% ซึ่งข้อดีของการนำ Fe-BTC มาบำบัดสารหนู เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง สารหนูและไอรอนออกไซด์สูง และไม่มีการเปลี่ยนแปลง



**รูปที่ 2.8** แบบจำลองการดูดซับ As (V) ของ Fe-BTC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (Zhu et al., 2012)

### 2.2.3 การประยุกต์ใช้ K-OMS2 และ Fe-BTC ในการกำจัดสารหนู

ปัจจุบันงานวิจัยที่นำ K-OMS2 และ Fe-BTC มากำจัด As(III) และ As(V) ยังไม่แพร่หลาย งานวิจัยของ Phanthasri et al. (2018) ศึกษาการกำจัดสารหนูโดยใช้ K-OMS2 ด้วยปฏิกิริยา ออกซิเดซันเปลี่ยน As(III) เป็น As(V) และใช้ Fe-BTC ในการดูดซับ As(V) โดยเป็นการศึกษาแบบกะ (batch experiment) ที่ความเข้มข้นสารหนูเริ่มต้น 5 mg/L ปัจจัยที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ อัตราส่วน ของ K-OMS2:Fe-BTC ไอออนต่างๆ ไอโซเทอมการดูดซับ จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ และทดสอบ แบบเดี่ยวและแบบผสม พบว่าการออกซิเดซัน As(III) โดย K-OMS2 ที่อุณหภูมิ 30-60°C พบว่าเมื่อ อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ระยะเวลาในการเกิดออกซิเดซัน As(III) โดย K-OMS2 ที่อุณหภูมิ 30-60°C พบว่าเมื่อ อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ระยะเวลาในการเกิดออกซิเดซัน As(III) โดย Fe-BTC พบว่า เมื่อเวลาผ่านไป 90 นาที Fe-BTC สามารถกำจัด As(V) ได้ประมาณ 70% ในขณะที่ไม่สามารกำจัด As(III) เป็นไปตามปฏิกิริยา อันดับสอง และเป็นการดูดซับแบบแลงเมียร์ ในขณะที่ทำการผสมระหว่าง K-OMS2 และ Fe-BTC ใน การกำจัด As(III) โดยแบ่งเป็น 3 การทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 2.9 พบว่าการทดลองที่ 1 เมื่อใส่เพียง Fe-BTC ไม่สามารถดูดซับ As(III) ได้ ในขณะที่การทดลองที่ 2 ใส่วัสดุทีละตัว พบว่า K-OMS2 สามารถกำจัด As(III) ประมาณ 60% เมื่อผ่านไป 90 นาที และจากนั้นสารหนูถูกดูดซับด้วย Fe-BTC ได้ถึง 95% และการทดลองที่ 3 เป็นการใส่วัสดุทั้งสองพร้อมกัน พบว่าใช้เวลาในการกำจัดสารหนูสั้น ลงเมื่อเทียบกับการใส่วัสดุทีละตัว เมื่อดูผลของอัตราส่วน K-OMS2:Fe-BTC ที่มีผลต่อการกำจัด As(III) ได้แก่ 1:0.50 0.50:0.50 และ 0.25:0.50 g พบว่าเมื่อให้ปริมาณ Fe-BTC 0.5 g และเพิ่ม ปริมาณ K-OMS2 ทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) มากขึ้น และเพื่อดูผลของไอออนลบที่มีต่อ ประสิทธิภาพการกำจัด As(II) ได้แก่ ไบคาร์บอเนต (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ฟอสเฟต (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ซัลเฟต (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) และ คลอไรด์ (Cl<sup>-</sup>) พบว่า ไอออนลบที่ศึกษาทุกชนิดทำให้ลดประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) โดยเฉพาะ ฟอสเฟตที่ความเข้มข้นสูง เนื่องจากมีค่าการสลายตัวที่ใกล้เคียงกัน ทำให้เกิดการแข่งขันในการดูดซับ บนพื้นผิวของ Fe-BTC



ร**ูปที่ 2.9** การกำจัด As(III) โดยใช้ K-OMS2 ร่วมกับ Fe-BTC (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(III) = 5 mg/L K-OMS2:Fe-BTC = 0.5:0.5 g pH เริ่มต้น = 8.46) (Phanthasri et al., 2018)

# บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

### 3.1 พื้นที่ศึกษาวิจัย

ห้องปฏิบัติการ 309 อาคารสถาบัน 2 ชั้น 3 สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. ไดโซเดียมไฮโดรเจนอาร์เซเนตเฮปตะไฮเดรต (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; AS(V), 98%, Sigma-Aldrich)

2. โซเดียมอาร์เซไนต์ (NaAsO2; As(III), 98%, Sigma-Aldrich)

3. แมงกานีส(II) อะซิเตท เตตระไฮเดรต (Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99%, ACROS Organics)

4. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO4, 99%, CARLO ERBA)

5. กรดอะซิติก (CH₃COOH, 99.8%, Merck)

6. ไอรอน(III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99%, QRëC)

7. กรดไตรเมซิก (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>; BTC, 95%, Sigma-Aldrich)

8. เอทานอล (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 99.9%, QRëC)

9. เม็ดเซรามิกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 mm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 68.50% SiO<sub>2</sub> 28% อื่นๆ 3.5%, Fine Abrasive Media, BPF 05)

10. กรดไฮโดรคลอริก (HCl, 37%, QRëC)

11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, 98.7%, Mallinckrodt)

12. สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 7 และ 10 (Buffer Solution, Laboratory Chemical)

13. เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดด่างแก่ (Amberjet 4200 chloride form, Sigma-Aldrich)

### 3.3 การสังเคราะห์วัสดุ

แมงกานีสออกไซด์ (K-OMS2) และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Fe-BTC) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย อ้างอิงตามวิธีการสังเคราะห์ของ Phanthasri et al. (2018)

### 3.3.1 การสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ (K-OMS2)

1. เตรียมสารละลาย Mn(CH₃COO)₂⋅4H₂O ความเข้มข้น 0.33 M ปริมาตร 40 mL

2. เตรียมสารละลาย KMnO₄ ความเข้มข้น 0.25 M ปริมาตร 40 mL

3. หยดสารละลาย KMnO₄ ลงในสารละลาย Mn(CH₃COO)₂·4H₂O ช้าๆ พร้อมกับปั่นกวน สารผสมทั้งสอง

4. กวนหลังการผสมต่อเนื่องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

5. ปรับ pH ของสารผสมให้มีค่า pH<3.5 ด้วย CH₃COOH

6. กวนต่อเนื่องอีก 1 ชั่วโมง จะได้สารที่มีสีน้ำตาลเข้ม

7. นำสารดังกล่าวเทลงในหม้ออัดความดัน (Autoclave) และอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal treatment process)

8. นำหม้ออัดความดันออกจากเตาอบและทิ้งไว้ให้เย็น สารที่ได้จะเป็นของผสมสีน้ำตาลเข้ม ระหว่างของแข็งที่เป็นอนุภาคและของเหลว

9. ล้างอนุภาคของแข็งด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) และแยกอนุภาค ของแข็งออกจากน้ำล้างด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงหลายๆ ครั้ง จนน้ำที่ใช้ล้างมี pH=7

10. เทสารผสมลงในถ้วยระเหย และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สาร ที่มีลักษณะเป็นผงสีดำ

### 3.3.2 การสังเคราะห์โครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Fe-BTC)

1. เตรียมสารละลาย FeCl₃⋅6H₂O ความเข้มข้น 1 M ปริมาตร 75 mL

2. เตรียมสารละลาย BTC ความเข้มข้น 1 M ปริมาตร 75 mL

3. ผสมสารละลายทั้ง 2 ชนิด แล้วกวนสารผสมให้เข้ากัน เป็นเวลา 30-60 นาที

 4. ได้สารผสมมีสีส้มลักษณะคล้ายวุ้น เทสารดังกล่าวลงในหม้ออัดความดัน และตกผลึกที่ อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

5. นำหม้ออัดความดันออกจากเตาอบและตั้งทิ้งไว้ให้เย็น จะได้ของผสมสีส้มระหว่างของแข็ง ที่เป็นอนุภาคและของเหลว

6. ล้างอนุภาคของแข็งออกด้วยน้ำปราศจากไอออน และแยกอนุภาคของแข็งออกจากน้ำล้าง
 ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงหลายๆ ครั้ง จนน้ำที่ใช้ล้างมี pH=7

7. เทสารผสมลงในถ้วยระเหย และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สาร ที่มีลักษณะเป็นผงสีส้ม

### 3.4 การเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิก

 1. ชั่ง K-OMS2 Fe-BTC และเม็ดเซรามิก โดยใช้อัตราส่วน K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิกโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:10 1:50 และ 1:100

 2. นำไปเหวี่ยงด้วยเทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกล (Mechanical orbital shaking technique) ความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 3.นำเม็ดเซรามิกที่เคลือบด้วย K-OMS2 และ Fe-BTC อบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ขึ้นรูปแล้วมีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลมสีดำและสีส้ม ซึ่งจะ เรียกว่า K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ตามลำดับ

### 3.5 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)

# 3.5.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับและการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ ด้วยเทคนิด Scanning electron microscopy with Energy dispersive x-ray spectrometry (SEM-EDS)

ลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning electron microscopes (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-IT300, Tokyo, Japan เริ่มต้นตัวอย่างจะถูกอบให้แห้งที่ 100°C เป็น เวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำไปติดบนแท่งเหล็กกลมที่มีเทปกาวคาร์บอนติดอยู่ การวิเคราะห์นี้ตัวอย่าง จะถูกเคลือบด้วยทองหรือแพลตตินัม เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า ในที่สุดแท่งเหล็กกลมจะถูกนำเข้าไปใน เครื่อง SEM เพื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบ ในตัวอย่าง การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเครื่อง Energy dispersive x-ray spectrometer (EDS) ใช้ยี่ห้อ Oxford รุ่น X-Max<sup>№</sup> 20, UK

# 3.5.2 การศึกษาองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค Micro-X-ray fluorescence (Micro-XRF)

Micro-XRF เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในตัวอย่าง โดยอาศัย ปรากฏการณ์การเรืองรังสีเอกซ์เป็นความแตกต่างของชั้นพลังงานแต่ละธาตุ เมื่อเรากระตุ้นอะตอม ด้วยการให้พลังงานที่มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในทำให้เกิดที่ว่าง และเมื่อ อิเล็กตรอนในชั้นนอกลงมาแทนที่ อะตอมจะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ การ เตรียมตัวอย่างทำโดยนำตัวอย่างไปอบที่ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น จากนั้น นำไปวางบนแผ่นรองรับตัวอย่างที่ทำด้วยดินน้ำมันสังเคราะห์ เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวอย่างเคลื่อนที่ขณะ ทำการวิเคราะห์ และสุดท้ายนำตัวอย่างเข้าไปในเครื่อง Micro-x-ray fluorescence spectrometry (Micro-XRF) (M4 TORNADO, BRUKER, GERMANY) เพื่อทำการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุ บน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) และใช้โปรแกรม Auto-Point ในการคำนวนหา ความหนาของการเคลือบ

### 3.5.3 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD ถูกใช้เพื่อระบุลักษณะของโครงสร้างผลึก โดยการนำสารตัวอย่างมาอบในเตา อบเพื่อไล่ความชื้นแล้ววิเคราะห์ภายใต้ตัวกลางที่เป็นอากาศ ณ อุณหภูมิห้อง และเปรียบเทียบข้อมูล กระเจิงแสงกับค่า Standards in the International Centre for Diffraction Data (JCPDS file) การวิเคราะห์ K-OMS2 และ Fe-BTC ด้วยเครื่อง XRD ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น Model D8 Discover นั้นศึกษาทั้งแบบผงและแบบที่ผ่านการขึ้นรูป โดยใช้แหล่งกำเนิด Cu K**Q** ด้วย VÅNTEC-1 detector ตัวอย่างถูกสแกนในช่วง 5–80° ของ 2 Theta Accelerating voltage เท่ากับ 40 kV Emission current เท่ากับ 40 mA Time เท่ากับ 0.3 วินาที Increment เท่ากับ 0.02° และ Effective time เท่ากับ 240.5 วินาที

# 3.5.4 การหาพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนของตัวดูดซับโดยเทคนิค Nitrogen adsorption desorption isoterm

พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) การกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) อาศัยการใช้สมการจากทฤษฎีที่เหมาะสมมา คำนวณ ซึ่งได้มาจากข้อมูลดิบของกราฟไอโซเทอม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/P<sub>0</sub>) กับปริมาตรหรือน้ำหนักของก๊าซที่ถูกดูดซับคายซับของตัวอย่าง โดยในการวิเคราะห์จะใช้ เครื่อง Nitrogen adsorption-desorption ยี่ห้อ Quantachrome Instrument Autosorb-1ก่อน การทดลอง ตัวอย่างปริมาณ 0.1000-0.3000 g จะถูกกำจัดก๊าซ ความชื้น และสารระเหยต่างๆ ที่ เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวอย่างด้วย Degasser ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 3-6 ชั่วโมง (Sultana et al., 2017) จากนั้นตัวอย่างถูกทดสอบการดูดซับก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -196°C ข้อมูลที่ได้ถูก คำนวณด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) เพื่อให้ได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และวิธี Barrett-Joyner-Halenda (BJH) เพื่อหาค่าการกระจายขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด

### 3.5.5 การศึกษาประจุที่ผิวและ pH of point of zero charge (pH $_{\rm pzc}$ )

pH<sub>pzc</sub> เป็นการศึกษาเพื่อดูความสัมพันธ์ระหว่าง pH ที่เปลี่ยนแปลง (Delta pH) จาก pH เริ่มต้น โดยนำน้ำปราศจากไอออนและสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> และ Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O มาปรับ pH 5-8 ด้วยสารละลาย HCl และ NaOH ความเข้มข้น 1 และ 0.1 M แล้วเติมตัวอย่างปริมาณ 0.5 g/L แช่ ตัวอย่างทิ้งไว้ในสารละลายและกวนเบาๆ จากนั้นวัดหา pH สุดท้ายตามเวลาจนครบ 72 ชั่วโมง จากนั้นนำค่า pH ที่ได้พลอตกราฟระหว่าง Delta pH และ pH เริ่มต้น

### 3.6 การทดสอบความเป็นไปได้ของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในการกำจัด As(III) และ As(V) แบบกะ (Batch system)

#### 3.6.1 การทดสอบเรซิน

การศึกษาประสิทธิภาพของเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดด่างแก่ ยี่ห้อ Amberjet 4200 เพื่อ ยืนยันการแลกเปลี่ยนประจุ As(V) และแยก As(III) ออกมา ใช้ปริมาณเรซิน 0.5 1 และ 2 g เตรียม สารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O และ NaAsO<sub>2</sub> ปริมาตร 5 mg/L จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลายแต่ละ ชนิดผ่านเรซินโดยแยกเรซินของแต่ละสารละลาย จากนั้นวิเคราะห์ความเข้มข้น As(III) และ As(V) ด้วยเครื่อง Inductively couple plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) การ ทดสอบเรซินแสดงในรูปที่ 3.1



**รูปที่ 3.1** การทดสอบประสิทธิภาพเรซินที่ปริมาณ 0.5 1 และ 2 g

### 3.6.2 K-OMS2 (coated) กับการเปลี่ยน As(III) ให้เป็น As(V)

เตรียมสารละลาย NaAsO<sub>2</sub> ความเข้มข้น 5 mg/L ปริมาตร 100 mL นำมาปรับให้ได้ pH 4 ค่า ได้แก่ 5 6 7 และ 8 ด้วยสารละลาย HCl และ NaOH ความเข้มข้น 1 และ 0.1 M แล้วเติม K-OMS2 (coated) ปริมาณ 0.5 g/L ลงไปในสารละลายและกวนเบาๆ ทำการเก็บตัวอย่างตามเวลา นำ ตัวอย่างที่ได้ไปกรองผ่านเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดด่างแก่ เพื่อดักจับ As(V) ที่เกิดขึ้น และวิเคราะห์ ความเข้มข้นของ As(III) ที่เปลี่ยนแปลงด้วยเครื่อง ICP-OES

### 3.6.3 Fe-BTC (coated) กับการดูดซับ As(V)

เตรียมสารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ความเข้มข้น 5 mg/L ปริมาตร 100 mL นำมาปรับให้ ได้ pH 4 ค่า ได้แก่ 5 6 7 และ 8 ด้วยสารละลาย HCl และ NaOH ความเข้มข้น 1 และ 0.1 M แล้ว เติม Fe-BTC (coated) ปริมาณ 0.5 g/L ลงไปในสารละลายและกวนเบาๆ จากนั้นเก็บตัวอย่างตาม เวลา แล้วนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้น As(V) ด้วยเครื่อง ICP-OES

### 3.7 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) ภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง

### 3.7.1 การบรรจุ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ลงในคอลัมน์

1. นำ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

2. นำ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) มาชั่งหาน้ำหนักเริ่มต้น

3. บรรจุสำลี (Cotton wool) เม็ดแก้ว (Glass beads) และสำลีความหนาชั้นละ 2 cm ตามลำดับด้านล่าง และบรรจุ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ลงในคอลัมน์ที่ทำมาจาก แก้วโบโรซิลิเกต ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 2 cm ชนิดละ 1 คอลัมน์ โดยปริมาณ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) จะขึ้นอยู่กับความยาวเบดที่ต้องการ

4. บรรจุสำลี เม็ดแก้ว และสำลี ความหนาชั้นละ 2 cm ตามลำดับ เพื่อปิดการบรรจุด้านบน

5. ชั่งน้ำหนัก K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ที่เหลือหลังจากการบรรจุลงใน คอลัมน์ จากนั้นคำนวณหาน้ำหนักที่ใช้ในการบรรจุ

6. นำคอลัมน์ที่บรรจุเสร็จแล้วไปอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

 หาคอลัมน์ที่ผ่านการอบต่อเข้ากับระบบการไหลต่อเนื่อง เพื่อทำการทดสอบต่อไป แผนผัง การบรรจุแสดงในรูปที่ 3.2



**รูปที่ 3.2** แผนผังวิธีการบรรจุ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ลงในคอลัมน์

### 3.7.2 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated)

เตรียมสารละลาย NaAsO<sub>2</sub> ความเข้มข้นในช่วง 1-5 mg/L ทำการทดสอบแบบการไหล ต่อเนื่องใน Packed-bed column ณ อุณหภูมิห้อง โดยบรรจุ K-OMS2 (coated) ลงในคอลัมน์ที่มี สำลีและเม็ดแก้วปิดหัวและท้ายเพื่อป้องกันวัสดุเกิดการเลื่อนไหล จากนั้นต่อสายซิลิโคนเชื่อมต่อ คอลัมน์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3(ก) ทำการเก็บตัวอย่างตามเวลา และติดตามความเข้มข้นของ As(III) ที่ เปลี่ยนแปลงโดยใช้เรซิน แลกเปลี่ยนประจุชนิดด่างแก่ เพื่อดักจับ As(V) ที่เกิดขึ้น แล้ววิเคราะห์ด้วย เครื่อง ICP-OES

### 3.7.3 การทดสอบประสิทธิภาพ Fe-BTC (coated)

เตรียมสารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ความเข้มข้นในช่วง 1-5 mg/L ทำการทดสอบแบบการ ไหลต่อเนื่องใน Packed-bed column ณ อุณหภูมิห้อง โดยบรรจุ Fe-BTC (coated) ลงในคอลัมน์ที่ มีสำลีและเม็ดแก้วปิดหัวและท้ายเพื่อป้องกันวัสดุดูดซับเกิดการเลื่อนไหล จากนั้นต่อสายซิลิโคน เชื่อมต่อคอลัมน์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3(ข) ทำการเก็บตัวอย่างตามเวลา และวิเคราะห์ความเข้มข้นของ As(V) ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง ICP-OES

### 3.7.4 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) พร้อมกัน ในระบบการไหลต่อเนื่อง

เตรียมสารละลาย NaAsO<sub>2</sub> ความเข้มข้นในช่วง 1-5 mg/L ทำการทดสอบแบบการไหล ต่อเนื่องใน Packed-bed column ณ อุณหภูมิห้อง โดยบรรจุ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ชนิดละ 1 คอลัมน์ โดยมีสำลีและเม็ดแก้วปิดหัวและท้ายเพื่อป้องกันวัสดุเกิดการเลื่อนไหล จากนั้นต่อสายซิลิโคนเชื่อมต่อคอลัมน์ทั้งสองโดยให้คอลัมน์ของ K-OMS2 (coated) เป็นคอลัมน์ที่ 1 และ Fe-BTC (coated) เป็นคอลัมน์ที่ 2 ทำการเก็บตัวอย่างตามเวลา และวิเคราะห์ความเข้มข้น As(III) ที่เปลี่ยนแปลงในคอลัมน์ที่ 1 และความเข้มข้น As(V) ที่เหลืออยู่ในคอลัมน์ที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 3.3-3.4

### 3.7.5 ปัจจัยที่ใช้ศึกษา ได้แก่

1) สภาวะการทดสอบ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ที่เหมาะสม

- ความยาวเบด ได้แก่ 5 10 15 และ 20 cm

- อัตราการไหล ได้แก่ 5 10 และ 20 mL/min

- ความเข้มข้นเริ่มต้น ได้แก่ 1 และ 5 mg/L

2) จำนวนรอบของการใช้ซ้ำ (Reuse cycle number) ศึกษาในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ที่มีภาวะทดสอบเหมาะสมจากปัจจัยข้อ 1) โดยศึกษาจำนวนรอบของการใช้ซ้ำทั้งหมด 3 ซ้ำ

3) การชะละลายของ Mn K และ Fe ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ที่มีภาวะทดสอบที่เหมาะสมจากปัจจัยข้อ 1) - การชะละลายของ Mn และ K ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ทดสอบการชะละลายของ ธาตุจากการใช้งานซ้ำจำนวน 3 รอบ

- การซะละลายของ Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ทดสอบการซะละลายของธาตุ 1 จาก การใช้งานจำนวน 1 รอบ



**รูปที่ 3.3** ระบบการไหลต่อเนื่องของ (ก) K-OMS2 (coated) และ (ข) Fe-BTC (coated) แบบแยก ทดสอบทีละคอลัมน์



**รูปที่ 3.4** ระบบการไหลต่อเนื่องของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ที่ทดสอบพร้อมกัน ทั้ง 2 คอลัมน์

# 3.8 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของ As(III) และ As(V) ด้วยเครื่อง Inductively couple plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)

เครื่อง ICP-OES ยี่ห้อ Analyticjena รุ่น PlasmaQuant PQ 9000 Elite เป็นเครื่อง วิเคราะห์ปริมาณธาตุและโลหะในปริมาณความเข้มข้นต่ำได้ถึงในระดับ ppb และยังสามารถวิเคราะห์ หลายธาตุได้ในเวลาเดียวกัน โดยอาศัยหลักการเผาตัวอย่างที่ฉีดเป็นละอองฝอยในเปลวอาร์กอน พลาสมาเพื่อให้แตกตัวเป็นไอออนที่มีประจุ +1 จากนั้นส่งไปทำการแยกและตรวจวัดมวลสารตามค่า มวลต่อประจุ (M/Z) ด้วย Mass Spectrometer การวัดตัวอย่างทำโดยนำตัวอย่างจำนวน 20 mL มาปรับให้ pH<2 ด้วย สารละลาย HCl เข้มข้น ก่อนทำการเข้าเครื่องตรวจวัด

# 3.9 การวิเคราะห์การชะละลายของ Mn K และ Fe ด้วยเครื่อง Atomic absorption spectroscopy (AAS)

เครื่อง AAS ยี่ห้อ Analyticjena รุ่น ContrAA 800 อาศัยหลักการเมื่อแสงจากแหล่งกำเนิด ชนอะตอมอิสระที่เปลี่ยนจากสภาวะพื้นเป็นสภาวะกระตุ้น โดยอาศัยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น แต่ละธาตุที่เฉพาะเจาะจง ซึ่งปริมาณการดูดกลืนแสงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่เรา สนใจ การวัดตัวอย่างทำโดยนำตัวอย่างจำนวน 5 mL มาปรับให้ pH < 2 ด้วย สารละลาย HCl เข้มข้น ก่อนทำการเข้าเครื่องตรวจวัด 3.10 การวิเคราะห์กลไกที่เกิดขึ้นจากกระบวนการออกซิเดชันและการดูดซับในระบบการทดสอบ แบบกะ

3.10.1 ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) ดังในสมการที่ 3.1

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W}$$
(3.1)

- เมื่อ q<sub>t</sub> คือ ความจุการดูดซับเมื่อเวลา t (mg/g)
  - C<sub>0</sub> คือ ความเข้มข้นสารนหนูเริ่มต้น (mg/L)
  - C<sub>t</sub> คือ ความเข้มข้นสารหนูเมื่อเวลา t (mg/L)
  - V คือ ปริมาตรสารละลายสารหนู (L)
  - W คือ น้ำหนักตัวดูดซับ (g)
  - 3.10.2 จลนพลศาสตร์ (Kinetics models)
    - 3.10.2.1 Pseudo first order kinetics ดังในสมการ 3.2

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$
 (3.2)

เมื่อ q<sub>e</sub> คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mg/g)

- qt คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g)
- k<sub>1</sub> คือ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (1/min)
- t คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาหรือดูดซับ (min)

3.10.2.2 Pseudo second order kinetics ดังในสมการ 3.3

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$
(3.3)

- ้คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mg/g) เมื่อ qe
  - ้คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่เวลาใดๆ (mg/g) qt
  - คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (1/min)  $k_2$
  - ้ คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาหรือดูดซับ (min) t

### 3.10.2.3 การแพร่ภายในอนุภาค (Intra-particular diffusion model) ดังใน

สมการ 3.4

$$q_t = \kappa_{id} t^{1/2} + C \tag{3.4}$$

คือ ปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาหรือถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mg/g) เมื่อ qt

- คือ ค่าอัตราคงที่ของการแพร่ภายในอนุภาค (mg/g·min <sup>1-2</sup>)  $k_{id}$
- คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาหรือดูดซับ (min) t

# 3.11 การวิเคราะห์กลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันและดูดซับระบบการไหลต่อเนื่อง

### 3.11.1 ความจุทะลุ (Breakthrough capacity) ดังในสมการเส้นตรงที่ 3.5

 $\frac{C_0 \cdot \text{breakthrough time} \cdot \text{flow rate} \cdot 10^{-3}}{\text{Breakthrough capacity}}$ (3.5)

awaawaa adsorbent weight

Breakthrough capacity คือ ความสามารถเบดในการดูดซับสารหนู (mg/g) เมื่อ

-	a	עע	ຊັ້	/ / \
(*			59891155916391	$(m\sigma/l)$
$C_0$	rie	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 11 12 13 13 14 14 14	(IIIg/L)
0			91	. 5

คือ เวลาที่ยอมรับให้สารหนูออกจากคอลัมน์ได้ (min) Breakthrough time

คือ อัตราการไหล (mL/min) Flow rate

คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (g) Adsorbent weight

### 3.11.2 จลพลศาสตร์การดูดซับ (Sorption kinetics)

1. แบบจำลอง Thomas ดังในสมการเส้นตรงทที่ 3.6

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \left(\frac{K_T q_0 m}{Q}\right) - \left(\frac{K_T C_0 V}{V}\right)$$
(3.6)

- เมื่อ K<sub>T</sub> คือ ค่าคงที่อัตราโทมัส (mL/mg min)
  - qo คือ ปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับที่ภาวะสมดุล (mg/g)
  - m คือ ปริมาณตัวดูดซับในคอลัมน์ (mg/g)
  - C<sub>0</sub> คือ ความเข้มข้นสารหนูเริ่มต้นหรือความเข้มข้นสารหนูขาเข้า (mg/L)
  - C คือ ความเข้มข้นสารหนูสุดท้ายหรือความเข้มข้นสารหนูขาออก (mg/L)
  - Q คือ อัตราการไหล (mL/min)
  - V คือ ปริมาตรของสารละลายสารหนูที่ออกจากคอลัมน์ (mL)

2. แบบจำลอง Yoon-Nelson ดังในสมการเส้นตรงที่ 3.7

$$ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN} - K_{YN}\tau$$

(3.7)

- เมื่อ K<sub>YN</sub> คือ ค่าคงที่อัตรายุน-เนลสัน (1/min)
  - C<sub>0</sub> คือ ความเข้มข้นสารหนูเริ่มต้นความเข้มข้นสารหนูขาเข้า (mg/L)
  - C คือ ความเข้มข้นสารหนูสุดท้ายหรือความเข้มข้นสารหนูขาออก (mg/L)
  - t คือ เวลาเบรคทรู (เก็บตัวอย่าง) (min)
  - τ คือ เวลาที่ใช้เมื่อสารหนูเบรคทรู 50% (min)

### 3.12 การวิเคราะห์ข้อมูล

1. ใช้การคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation; SD) เพื่อใช้วัดการ กระจายของข้อมูล (Luekittisup et al., 2015) ดังในสมการที่ 3.8

S.D.(%) = 100x 
$$\left\{ \sum \frac{\left[ (Y_e - Y_p) / Y_e \right]^2}{N - 1} \right\}^{1/2}$$
 (3.8)

- เมื่อ Y<sub>e</sub> คือ ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง
  - Y<sub>p</sub> คือ ข้อมูลที่ได้จากการคาดการณ์
  - N คือ จำนวนชุดข้อมูล
  - 2. การหาค่า R<sup>2</sup>



# บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล

### 4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)

### 4.1.1 ลักษณะของ K-OMS2 และ Fe-BTC ที่สังเคราะห์ได้

ผลการสังเคราะห์ K-OMS2 และ Fe-BTC เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วล้างอนุภาคของแข็งที่เกิดขึ้นด้วยน้ำปราศจากไอออน จนน้ำที่ใช้ล้าง มี pH = 7 จะได้สารผสมสีน้ำตาลเข้มและสีส้ม ดังแสดงในรูปที่ 4.1(ก) และ 4.1(ข) ตามลำดับ และ เมื่อนำสารผสมสีน้ำตาลเข้มไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ K-OMS2 ที่มีลักษณะ เป็นผงสีดำ ดังแสดงในรูปที่ 4.2(ก) ในขณะที่เมื่อนำสารผสมสีส้มไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ Fe-BTC ที่มีลักษณะเป็นผงส้ม ดังแสดงในรูปที่ 4.2(ข)



### จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**รูปที่ 4.1** (ก) ลักษณะสารผสมสีน้ำตาลเข้มขณะสังเคราะห์ K-OMS2 และ (ข) ลักษณะสารผสมสีส้ม ขณะสังเคราะห์ Fe-BTC หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน



**รูปที่ 4.2** (ก) ลักษณะของ K-OMS2 และ (ข) Fe-BTC ที่สังเคราะห์ได้

### 4.1.2 การเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิก

ผลการเคลือบผง K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิกด้วยเทคนิคการเขย่าหมุนรอบ เชิงกล พบว่า K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ขึ้นรูปแล้ว ซึ่งเรียกว่า K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ตามลำดับ มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลมสีดำและสีส้ม เมื่อเทียบกับเม็ดเซรามิกเปล่าที่ใช้เป็น วัสดุรองรับซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งทรงกลมสีขาวและมีผิวเรียบ ดังแสดงในรูปที่ 4.3



**รูปที่ 4.3** ลักษณะที่ปรากฏของ (ก) เม็ดเซรามิกเปล่าที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ (ข) K-OMS2 (coated) และ (ค) Fe-BTC (coated)

ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณผงที่ใช้ และ เปอร์เซ็นต์การเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ด เซรามิก ด้วยอัตราส่วน K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก เท่ากับ 1:10 1:50 และ 1:100 แสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อสังเกตลักษณะพื้นผิวที่เคลือบด้วย K-OMS2 และ Fe-BTC พบว่าที่ อัตราส่วน 1:10 มีลักษณะไม่เรียบ ขรุขระอย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเนื่องจากมีปริมาณผง K-OMS2 และ Fe-BTC มากเกินพอ โดยอัตราส่วน 1:50 และ 1:100 ของ K-OMS2 (coated) ไม่สามารถระบุ ลักษณะพื้นผิวที่เคลือบได้มากนัก เนื่องจากพื้นผิวมีสีเข้ม ในขณะที่อัตราส่วน 1:50 และ 1:100 ของ Fe-BTC (coated) มีลักษณะพื้นผิวไม่ขรุขระมาก และมีความเรียบมากกว่าอัตราส่วน 1:10 เมื่อ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ที่เคลือบอยู่บนเม็ดเซรามิกที่เตรียมด้วยอัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 พบว่า K-OMS2 (coated) มีการเคลือบติดบนเม็ดเซรามิก 0.55 0.61 และ 0.45% ตามลำดับ ในขณะที่ Fe-BTC (coated) มีการเคลือบติดบนเม็ดเซรามิก 2.32 0.95 และ 0.53% ตามลำดับ ดังนั้นในภาพรวม สามารถกล่าวได้ว่า ปริมาณผง K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ใช้ในการเคลือบบนเม็ดเซรามิกน้อยลง เปอร์เซ็นต์การเคลือบจะมีแนวโน้มลดลงตามอัตราส่วน 1:10>1:50>1:100 บ่งบอกถึงความหนาและ ลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างกันจากการเคลือบด้วยอัตราส่วนที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามการศึกษาในขั้นตอน นี้ยังไม่สามารถระบุอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด
K-OMS2 or	K-OMS	2 (coated)		Fe-BTC (coated)				
Fe-BTC: Ceramic ball	Appearance	Powder weight	%	Annearance	Powder weight	%		
ratio	трреаннее	(g)	coating	Appearance	(g)	coating		
1:10		0.0055	0.55	CE.	0.0237	2.32		
1:50	-	0.0061	0.61	-	0.0096	0.95		
1:100	-	0.0045	0.45		0.0053	0.53		
		ETIQUIN .	Languer					

**ตารางที่ 4.1** ลักษณะที่ปรากฏ ปริมาณผงที่ใช้ และเปอร์เซ็นต์การเคลือบของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)

4.1.3 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectrometry (SEM-EDS)

# 4.1.3.1 ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิว K-OMS2 และ Fe-BTC ด้วยเทคนิค SEM

การศึกษาสัณฐานบริเวณพื้นผิวของ K-OMS2 จากการใช้เทคนิค SEM แสดงในรูปที่ 4.4(ก) ซึ่งพบลักษณะเป็นแท่งและมีการเกาะกลุ่มรวมตัว (Feng et al., 2014, Iyer et al., 2012, Millanar et al., 2014, Phanthasri et al., 2018, Wang et al., 2015, Wei et al., 2015) ในขณะ ที่ลักษณะสัณฐานบริเวณพื้นผิวของ Fe-BTC ดังแสดงในรูปที่ 4.4(ข) พบว่ามีลักษณะเป็นอนุภาคกลม ขนาดเล็กเกาะกลุ่มและมีโพรงขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วพื้นผิว (Majano et al., 2013)



**รูปที่ 4.4** ภาพ SEM ของ (ก) K-OMS2 และ (ข) Fe-BTC

# 4.1.3.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิคของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ด้วยเทคนิค SEM-EDS

ลักษณะสัณฐานบริเวณพื้นผิวของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) อัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงในรูปที่ 4.5 จากลักษณะ พื้นผิวโดยรวมของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) อัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 ใน รูปที่ 4.5 (ก-ค) และ (ง-ฉ) ตามลำดับ เปรียบเทียบกับเม็ดเชรามิกแม่แบบ ในรูปที่ 4.5(ซ) พบว่าพื้นผิว ของอัตราส่วน 1:10 มีลักษณะไม่เรียบ ขรุขระ เป็นแผ่นใหญ่หนาและร่องลึกอย่างชัดเจน เนื่องจาก ปริมาณผงของ K-OMS2 และ Fe-BTC มีมากเกินพอ แสดงถึงความไม่สม่ำเสมอในการเคลือบ ในขณะ ที่อัตราส่วน 1:50 และ 1:100 พบลักษณะดังกล่าวน้อยลง โดยพบว่าพื้นผิวที่อัตราส่วน 1:100 มีความ เรียบมากกว่า 1:50 ดังนั้นอัตราส่วนที่ทำให้พื้นผิววัสดุ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เรียบสม่ำเสมอจากมากไปน้อย คือ 1:100 1:50 และ 1:10 ตามลำดับ ในรูปที่ 4.5 (ซ) K-OMS2 (coated) อัตราส่วน 1:10 พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นแท่งที่มีการหักเป็นขนาดต่างๆ และมีการเกาะ กลุ่มรวมกัน เนื่องจากผ่านการเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลานานถึง 24 ชั่วโมง แต่ ยังคงโครงสร้างพื้นฐานของ K-OMS2 ที่มีลักษณะเป็นแท่ง (จักรภพ พันธศรี, 2560) ในขณะที่ลักษณะ พื้นผิวของวัสดุ Fe-BTC (coated) อัตราส่วน 1:10 ทั้งจาก K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ดังนั้นลามารถระบุได้ว่าอัตราส่วน 1:100 ทั้งจาก K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ทำให้



#### **Chulalongkorn University**

รูปที่ 4.5 ภาพ SEM (SEM images) กำลังขยาย 20 เท่า ของ K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก) 1:10 (ข) 1:50 (ค) 1:100 Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ง) 1:10 (จ) 1:50 (ฉ) 1:100 (ซ) เม็ดเซรา มิก และกำลังขยาย 15,000 เท่า ของ (ซ) K-OMS2 (coated) อัตราส่วน 1:10 และ (ฌ) Fe-BTC (coated)

ผลการศึกษาการกระจายตัวของธาตุและปริมาณธาตุใน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) อัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS ดัง แสดงในตารางที่ 4.2-4.4 พบว่าพบว่า K-OMS2 (coated) มีแมงกานีส (Mn) และออกซิเจน (O) กระจายตัวในทุกอัตราส่วนการเคลือบ โดยมีปริมาณ Mn 46.19-47.78% และ O ปริมาณ 36.35-37.79% ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของ K-OMS2 (จักรภพ พันธศรี, 2560) นอกจากนี้ยังพบการ กระจายตัวของธาตุอลูมิเนียม (Al) และซิลิคอน (Si) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเม็ดเซรามิก จึงพบ Al (3.97%) Si (5.17%) กระจายตัวเป็นกลุ่มๆ โดยจะเห็นว่าจะพบการกระจายตัวมากในอัตราส่วน 1:10 เนื่องจากพื้นผิวหนา แต่ขรุขระ เป็นร่องลึก ทำให้เกิดช่องว่าง และพบมากขึ้นในอัตราส่วน 1:100 โดย อัตราส่วน 1:100 พบการกระจายของ Al (4.01%) Si (5.89%) ทั่วทุกพื้นที่ของภาพ ซึ่งอาจเป็นผล เนื่องมาจากการเคลือบบาง สำหรับ K-OMS2 (coated) อัตราส่วน 1:50 พบการกระจายตัวของธาตุ Al (3.11%) Si (3.97%) เบาบางเพียงเล็กน้อย บ่งบอกถึงลักษณะพื้นผิวที่เคลือบด้วย K-OMS2 มี ความสม่ำเสมอ สมบูรณ์ และมีความหนาที่ค่อนข้างเหมาะสมที่สุด

สำหรับการกระจายตัวของธาตุใน Fe-BTC (coated) ทั้ง 3 อัตราส่วน พบการ กระจายตัวของเหล็ก (Fe) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของ Fe-BTC น้อย และมีปริมาณธาตุ Fe ประมาณ 0.17-1.27% ผลดังกล่าวไม่สอดคล้องกับการศึกษา Fe-BTC ก่อนหน้านี้ในลักษณะผง ซึ่ง พบปริมาณธาตุ Fe สูงถึง 12.17% (จักรภพ พันธศรี, 2560) อย่างไรก็ตาม Fe-BTC (coated) ยังคง พบการกระจายตัวของธาตุคาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ใน ส่วนของ BTC โดยมีปริมาณธาตุ C 42.82-45.36% และ O 53.37-54.73% สำหรับการกระจายตัว ของธาตุ Al และ Si พบในอัตราส่วนเดียวคือ 1:100 แสดงถึงการเคลือบที่น้อยและบางเกินไปจน สามารถพบการกระจายตัวของธาตุ Al และ Si ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเม็ดเซรามิกที่ใช้เป็นวัสดุ รองรับ ดังนั้นอัตราส่วนการเคลือบที่เหมาะสมของ Fe-BTC (coated) จากผลการศึกษาพื้นผิวด้วย เทคนิค SEM-EDS คือ 1:10 และ 1:50 และเนื่องจากการใช้เทคนิคนี้ไม่สามารถยืนยันการมีอยู่ของ ธาตุ Fe ใน Fe-BTC (coated) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องศึกษาการมีอยู่ของธาตุ Fe ด้วยเทคนิค Micro-XRF ต่อไป

> จุฬาลงกรณิมหาวิทยาลัย Chulalongkorn University



ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) อัตราส่วน (ก-ง) 1:10 (จ-ซ) 1:50 และ (ฌ-ฏ) 1:100

**ตารางที่ 4.3** การกระจายตัวของธาตุบน Fe-BTC (coated) อัตราส่วน (ก-จ) 1:10 (ฉ-ญ) 1:50 และ

(ฏ-ต) 1:100	จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย										
Ratio of	Chulalongkorn University										
Fe-BTC:		Mapping of element									
Ceramic											
ball	Fe	С	0	Al	Si						
1:10	(n)	(1)	(A)	(4)	(ຈ)						
1:50	(ລ)	(1)	(જ)	(ฌ)້	(ຄູ)						
1:100	(ച്ച)	(ฏ)	(ត្រូ (ត្រូ	(ŋ)	(ŋ)						

Patio				Weight	of elen	nent (%)				
Natio	Al	Si	0	Mn	К	С	Fe	Others	Total	
K-OMS2:ceramic ball										
1: 10	3.97	5.17	37.64	46.19	3.68	3.34	-	-	100	
1: 50	3.11	3.97	37.79	47.74	3.87	3.53	-	-	100	
1: 100	4.01	5.89	36.35	47.78	3.84	4.14	-	-	100	
Fe-BTC:ceramic	ball									
1: 10	-	-	53.37	-	-	45.36	1.27	-	100	
1: 50	-	-	54.73	11700	-	45.10	0.17	-	100	
1: 100	1.58	2.03	53.46		) )	42.82	0.11	-	100	
Ceramic ball	14.55	20.46	55.44	ANN IN	1.14	5.28	-	1.52	100	

ตารางที่ 4.4 ปริมาณธาตุของ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิก

4.1.4 การศึกษาองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค Micro-X-ray fluorescence (Micro-XRF)

การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ด้วย เทคนิค Micro-XRF กำหนดให้สภาวะของเครื่องที่ใช้ทดสอบตัวอย่างมีรายละเอียด ดังแสดงในรูปที่

4.6

CHULALONGKORN UNIVERSIT

Map information		
Manning navameters		
Width:	500	nivel
widen.	10.2	pixei
Hoight	10.5	nin
neight.	13.5	mm
Divel Size:	21	
Total number of nivel:	327500	nivel
rotal number of pixel.	527500	pixer
Acquisition parameters		
Frame count:	2	
Pixel time:	1	ms/pixel
Measure time:	4:08 min	
Overall time:	20 min	
Stage speed:	21.0	mm/s
Stage position (X,Y,Z):	106.295;77.627;120.111	mm
Tube parameter		
High voltage:	50	kV
Anode current:	600	μA
Filter:	Empty	
Optic:	Lens	
SpotSize:	20	
Chamber at:	Air 20	mbar
Anode:	Rh	
Detector parameters		
Selected detectors:	1,2	
Max. pulse throughput:	130000	cps

ร**ูปที่ 4.6** สภาวะของเครื่อง Micro-XRF ที่ใช้วิเคราะห์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)

เมื่อทำการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุในตัวอย่าง K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ด้วยเทคนิค Micro-XRF ลักษณะของตัวอย่างที่เตรียมและถูกรองรับด้วยดินน้ำมัน สังเคราะห์ก่อนนำไปวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.7 โดย K-OMS2 (coated) ที่เคลือบด้วยอัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 ในรูปที่ 4.7(ก-ค) ตามลำดับ มีลักษณะเป็นผงสีดำเคลือบบนเม็ดเซรามิก ในขณะที่ Fe-BTC (coated) ที่เคลือบด้วยอัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 ในรูปที่ 4.7(ง-ฉ) ตามลำดับ มีลักษณะเป็นผงสีส้มที่เคลือบบนเม็ดเซรามิก เปรียบเทียบกับเม็ดเซรามิกแม่แบบ ในรูปที่ 4.7(ช) สำหรับตัวอย่าง Fe-BTC (coated) อัตราส่วน 1:10 ในรูปที่ 4.7(ง) สังเกตลักษณะผงสีส้มของ Fe-BTC มีการหลุดออกจากเม็ดเซรามิกอย่างชัดเจนและไปติดอยู่รอบๆ หลุมของแผ่นรองรับดินน้ำมัน สังเคราะห์ แสดงถึงการเคลือบของผง Fe-BTC ที่มากเกินไปจนสามารถหลุดร่อนออกมาจากเม็ดเซรา มิกได้



รูปที่ 4.7 ลักษณะ K-OMS2 (coated) ที่เคลือบด้วยอัตราส่วน (ก) 1:10 (ข) 1:50 และ (ค) 1:100 และ Fe-BTC (coated) ที่เคลือบด้วยอัตราส่วน (ง) 1:10 (จ) 1:50 และ (ฉ) 1:100 ที่วางบนแผ่น รองรับชนิดดินน้ำมันสังเคราะห์ก่อนนำไปวิเคราะห์เปรียบเทียบกับ (ช) เม็ดเซรามิก

ภาพแผนที่ (Mapping image) ชนิดซ้อนทับการกระจายตัวของทุกธาตุที่สนใจ ได้แก่ แมงกานีส (Mn) เหล็ก (Fe) และอะลูมิเนียม (Al) จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Micro-XRF ในรูป ที่4.8(ก) แสดงให้เห็นว่า K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) มีธาตุ Mn และ Fe เกาะติดบน เม็ดเซรามิกแม่แบบ ตามลำดับในทุกอัตราส่วนของการเคลือบ จากการศึกษาโดยใช้เทคนิค SEM-EDS ที่พบการกระจายของ Fe น้อยทั้ง 3 อัตราส่วน อีกทั้งปริมาณธาตุ Fe ที่พบบน Fe-BTC (coated) เท่ากับ 0.11-1.27% จึงไม่สามารถยืนยันการมีอยู่ของ Fe ได้ชัดเจน โดยจากผลการวิเคราะห์ด้วย เทคนิค Micro-XRF สามารถพบ Fe เคลือบในทุกอัตราส่วนที่มีการกระจายตัวที่แตกต่างกัน เป็นการ ยืนยันการมีอยู่ของ Fe ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าทั้ง K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เผยให้ เห็น Al ปะปนอยู่บางส่วน ในรูปที่ 4.8(ข-ค) ความหนาแน่นของ Mn ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ K-OMS2 และ Fe ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ Fe-BTC (Phanthasri et al., 2018) กระจายตัวเรียงลำดับ จากมากไปน้อย ได้แก่ การเคลือบด้วยอัตราส่วน 1:10>1:50>1:100 โดยอัตราส่วนอื่น เนื่องจาก มีปริมาณผงที่ใช้มากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ ซึ่งปริมาณผงที่ใช้มากไปหาน้อยสุดคือ อัตราส่วน 1:10 1:50 และ 1:100 ตามลำดับ ทำให้พบการเคลือบหนาไปหาบางสุดตามอัตราส่วนของปริมาณผงที่ใช้ ในขณะที่ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) อัตราส่วน 1:10 สังเกตพบการกระจายตัวของ Mn และ Fe บริเวณขอบของภาพตัวอย่าง เนื่องจากมีปริมาณผง K-OMS2 และ Fe-BTC มากเกินพอ ทำให้เกิดการหลุดร่อนได้ง่าย โดยพบว่าปริมาณผงที่หลุดร่อนบริเวณขอบของตัวอย่าง Fe-BTC (coated) มีมากกว่า K-OMS2 (coated)

เมื่อดูการกระจายตัวของ Al บน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ทั้งสาม อัตราส่วน ในรูปที่ 4.8(ง) พบว่าการกระจายตัวและปริมาณของ Al บนตัวอย่างเป็นไปในแนวทาง เดียวกันคือ พบการกระจายตัวของ Al เรียงจากน้อยไปมากในอัตราส่วน 1:10<1:50<1:100 เนื่องจากมีการใช้ปริมาณผงน้อยลงตามอัตราส่วนดังกล่าว ทำให้การเคลือบบางขึ้นและเห็น Al มาก ขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นอัตราส่วนการเคลือบที่ถูกคาดการณ์ว่าน่าจะมีความเหมาะสมสำหรับนำไปใช้ งาน ได้แก่ อัตราส่วน 1:50 และเมื่อคำนวณหาความหนาของการเคลือบอัตราส่วนดังกล่าวของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ด้วยโปรแกรม Auto-Point พบว่าเท่ากับ 0.99 และ 15.91 µm ตามลำดับ โดย Fe-BTC (coated) มีความหนามากกว่าเนื่องจากเม็ดเซรามิกที่เคลือบด้วยผง Fe-BTC มีลักษณะพื้นผิวขรุขระ เป็นแผ่นหนาอย่างชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับผลลักษณะทางกายภาพและ ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS





รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของธาตุ Mn (สีแดง) Fe (สีเขียว) และ Al (สีน้ำเงิน) บน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) (ก) ธาตุทั้งสามชนิด (ข) เฉพาะธาตุ Mn (ค) เฉพาะธาตุ Fe และ (ง) เฉพาะธาตุ Al

#### 4.1.5 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึกของ K-OMS2 และ Fe-BTC โดยศึกษาทั้งแบบผงและแบบที่ผ่านการขึ้นรูปเปรียบเทียบกัน เพื่อระบุลักษณะโครงสร้างที่อาจมีการ เปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านการขึ้นรูปโดยการเคลือบด้วยเทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกล ที่ความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูป ได้แก่ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ในวิธีที่ต่างออกไป เนื่องจากตัวอย่างมีลักษณะเป็นเม็ด ไม่

สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีพื้นผิวเรียบได้ตลอดพื้นที่รองรับของแท่นใส่ตัวอย่าง จึงต้องใช้แท่นใส่ ตัวอย่างที่สามารถปรับระดับความลึกให้ตัวอย่างอยู่ในระนาบเดียวกันกับแท่นใส่ตัวอย่าง ดังแสดงใน รูปที่ 4.9 จากนั้นจึงจะทำการวิเคราะห์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ได้

รูปแบบ XRD ของ K-OMS2 และ K-OMS2 (coated) แสดงในรูปที่ 4.10 โดยพบว่าผงของ K-OMS2 มีโครงสร้างผลึกตรงกับ Cryptomelane (KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, JCPDS 29-1020) (Chen et al., 2002, Garces et al., 2014, Iyer et al., 2012, Luo et al., 2000, Phanthasri et al., 2018, Sriskandakumar et al., 2009, Wang et al., 2015, Wei et al., 2015, Wu, Shi and Deng, 2018) และ Manganese dioxide ( $\partial$ -MnO<sub>2</sub>, JCPDS 44-0141) (Feng et al., 2014) โดยระนาบ ของผลึกได้แก่ (110) (200) (310) (211) (301) (411) (600) (521) (002) และ (741) อยู่ในตำแหน่ง 2 Theta ที่ 12.6° 18.1° 28.7° 37.5° 41.8° 49.7° 56° 60.2° 65.4° และ 69.5° ตามลำดับ ซึ่ง โครงสร้างผลึกดังกล่าวเริ่มเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Millanar et al., 2014) นอกจากนี้ K-OMS2 ที่ได้ มีรูปแบบ XRD ที่กว้าง (Broad) ซึ่งตรงกับผลรูปแบบ XRD จากการศึกษา อื่น (Chen et al., 2002) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างมีความเป็นผลึกไม่สูงมากนักและส่งผลต่อขนาด ของผลึกที่ใหญ่ขึ้น ในขณะที่รูปแบบ XRD ของ K-OMS2 (coated) พบโครงสร้างผลึกของ Cryptomelane และ Manganese dioxide ที่ไม่ค่อยเด่นชัดที่ระนาบ (200) (211) (411) และ (521) นอกจากนี้ยังพบเฟสของ Corundum ( $\partial$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 83-2080) โดยมีพืคที่ไม่เด่นชัด ซึ่ง เป็นของเม็ดเซรามิกที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ แสดงถึงพื้นที่ของ K-OMS2 (coated) ที่ไม่ถูกเคลือบบางส่วน หรือการเคลือบที่ไม่หนามาก ทำให้รังสีเอกซ์สามารถทะลูไปถึงได้

รูปแบบ XRD ของ Fe-BTC และ Fe-BTC (coated) แสดงในรูปที่ 4.11 โดยพบโครงสร้าง ผลึกของ Fe-BTC ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ 10.7° 23.5° และ 27.4° สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ที่ พบในงานวิจัยที่ผ่านมา (Garcia et al., 2014, Phanthasri et al., 2018) ในขณะที่รูปแบบ XRD ของ Fe-BTC (coated) ไม่สามารถระบุโครงสร้างผลึกของ Fe-BTC ได้ชัดเจน อย่างไรก็ตามรูปแบบ XRD ของ Fe-BTC (coated) ยังพบโครงสร้างผลึกของ (Fe+3O(OH), JCPDS 34-1266) Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 85-0987) และเฟสที่เด่นชัดของ Corundum ( $\partial$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 83-2080) มากกว่า ที่พบในรูปแบบ XRD ของ K-OMS2 (coated) สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Micro-XRF

ดังนั้นจากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD สามารถยืนยันได้ว่าวัสดุ K-OMS2 และ Fe-BTC ที่ สังเคราะห์ขึ้นเป็น K-OMS2 และ Fe-BTC ในขณะที่ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกทั้งของ K-OMS2 และ Fe-BTC ได้บางส่วน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลของ ขั้นตอนการเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิก ผ่านการเขย่าด้วยเทคนิคการเขย่า หมุนรอบเชิงกลที่ความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้โครงสร้างผลึกของ K-OMS2 และ Fe-BTC เปลี่ยนแปลงไป



**รูปที่ 4.9** การเตรียมตัวอย่างในแท่นใส่ตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ XRD ของ (ก) K-OMS2 (coated) และ



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของ K-OMS2 และ K-OMS2 (coated)



รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของ Fe-BTC และ Fe-BTC (coated)

#### 4.1.6 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nitrogen adsorption-desorption isoterm

#### 4.1.6.1 Nitrogen adsorption-desorption isotherm

ไอโซเทอมการดูดซับของ K-OMS2 และ K-OMS2 (coated) แสดงในรูปที่ 4.12-4.13 โดยของ K-OMS2 พบลักษณะไอโซเทอมการดูดซับเป็น Type II ซึ่งตรงกับผลการศึกษาอื่น (Chen et al., 2002, Wang et al., 2015, Wei et al., 2015, Wu, Shi and Deng, 2018) แสดงให้ เห็นว่า เป็นรูปแบบปกติของไอโซเทอมที่เกิดในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) หรือ ตัวดูดซับที่ มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) โดยในแบบนี้จะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุล เพียงชั้นเดียว (Monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึง เกิดเป็นหลายชั้น (Multilayer) ในต่อมา จากไอโซ เทอมตรงบริเวณจุดเปลี่ยนโค้ง หรือจุด B (Break through) จะแสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวนั้น เสร็จสมบูรณ์ ที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูด ชับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูด ชับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูด ชับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูด ชับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ ไอโซเทอมแบบนี้บางครั้งเรียกว่า Sigmoid หรือ S-shape isotherm (Sing, 1985, Gregg and Sing, 1982) อย่างไรก็ตาม ก็ยังคงพบรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) ที่ P/P<sub>0</sub> ต่ำ และการควบแน่นภายในรูพรุนของของแข็ง (Capillary condensation) ที่ P/P<sub>0</sub> สูง เช่นเดียวกัน (Chen et al., 2002, Wang et al., 2015) สำหรับวงฮีสเทอร์รีซิส (Hysteresis loop) ที่พบใน K-OMS2 เป็น Type H3 (Chen et al., 2002) ตามการจัดจำแนกของ IUPAC classification ซึ่งแสดงถึงการดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ดูดซับเป็นสองชั้น และลักษณะของ Type H3 แสดงถึงการรวมตัวกันอย่างหลวมๆ (Aggregation) ของอนุภาคที่มีลักษณะแบน มีช่องว่างแบบ เป็นร่อง และที่ P/P<sub>0</sub> สูง ซึ่งเข้าใกล้การอิ่มตัว บ่งบอกถึงการมีอยู่ของ Slit-shape mesopores ที่เป็น รูพรุนขนาดกลาง 2-50 nm รูปทรงยาว (Chen et al., 2002) ซึ่งผลดังกล่าวตรงกับรูปทรงของ K-OMS2 จากผลการศึกษา SEM

ในส่วนของ K-OMS2 (coated) ซึ่งผ่านขั้นตอนการขึ้นรูปโดยเทคนิคการเขย่า หมุนรอบเชิงกล ความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่งผลให้ไอโซเทอมการดูดซับของ K-OMS2 (coated) เปลี่ยนแปลงไป โดยพบลักษณะไอโซเทอมการดูดซับเป็น Type IV (Wu et al., 2018) ที่หมายถึงไอโซเทอมของการดูดซับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่าน ศูนย์กลาง ของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก จึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของสารดูดซับเป็นสองชั้น (Bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเวิ่มเข้าเติมในรูพรุน อีกครั้ง และการเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเข้าเติมในรูพรุน อีกครั้ง และการเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้น อีกเป็นผลมาจากการควบแน่นภายในรู พรุนของของแข็ง โดยลักษณะของกราฟเมื่อหวงแรกจะเหมือนกับ Type II ซึ่งจุดเปลี่ยนโค้งจะแสดงถึง การดูดซับชั้นแรกอย่างสมบูรณ์ (Gregg and Sing, 1982, Sing, 1985) นอกจากนี้วงฮีสเทอร์รีซิสที่ พบใน K-OMS2 (coated) เป็น Type H1 แสดงการจับตัวเป็นก้อน (Agglomeration) ของอนุภาค ทรงกลม หรืออนุภาคที่มีการเรียงตัวที่ค่อนข้างมีระเบียบ หรือเกิดจากรูพรุนที่มีลักษณะเป็น ทรงกระบอกที่เชื่อมต่อกัน มีความสม่ำเสมอของรูพรุนค่อนข้างสูง (Sing, 1985) สอดคล้องกับความ เป็นได้จากการขึ้นรูปเทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกลและตรงกับผลการศึกษา SEM ที่กล่าวมาข้างต้น



**รูปที่ 4.12** ไอโซเทอมการดูดซับของ K-OMS2



ไอโซเทอมการดูดซับของ Fe-BTC และ Fe-BTC (coated) แสดงในรูปที่ 4.14-4.15 โดยทั้ง Fe-BTC และ Fe-BTC (coated) มีไอโซเทอมการดูดซับที่แทบจะไม่ตรงกับลักษณะไอโซเทอม การดูดซับแบบใดและมีปริมาตรรูพรุนที่เป็นค่าติดลบเมื่อทำการเพิ่มและลด P/P<sub>0</sub> ทั้งที่เกิดจาก ขั้นตอนการไล่ก๊าซก่อนการวิเคราะห์ที่ไม่เหมาะสม อย่างไรก็ตาม Fe-BTC และ Fe-BTC (coated) ยังพอสามารถระบุวงฮีสเทอร์รีซิสได้ โดยอยู่ใน Type H4 แสดงถึงวงที่เกิดจากรูพรุนที่เป็นร่องแคบๆ หรืออนุภาคที่มีช่องว่างภายในแบบไม่สม่ำเสมอ มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ค่อนข้างกว้าง หรือ เป็นอนุภาคกลมกลวงที่มีผนังที่มีรูพรุนอีกชั้นหนึ่ง (Sing, 1985)



**รูปที่ 4.15** ไอโซเทอมการดูดซับของ Fe-BTC (coated)

# 4.1.6.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) และการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution)

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนของวัสดุ และการกระจายขนาดรูพรุน แสดงใน ิตารางที่ 4.5 ซึ่งพบว่า K-OMS2 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาอื่น (Chen et al., 2002, Phanthasri et al., 2018, Wang et al., 2015, Wei et al., 2015, Wu, Shi and Deng, 2018) โดยมีค่าเท่ากับ 270.703 m²/g นอกจากนี้ยังมีปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน เท่ากับ 0.729 cm³/g และ 3.422 nm ตามลำดับ เมื่อทำการขึ้นรูปด้วยเทคนิคการเขย่าหมุนรอบ เชิงกลแล้ว K-OMS2 (coated) มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนของวัสดุ และการกระจายขนาดรู พรุนลดลงเหลือ 0.517 m²/g 0.002 cm³/g และ 3.212 nm ตามลำดับ ในทำนองเดียวกัน Fe-BTC ้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของวัสดุสูงกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบ กับ Fe-BTC (coated) เท่ากับ 0.588 m²/g 0.015 cm³/g และ 5.492 nm ตามลำดับ และเมื่อทำ การขึ้นรูปแล้ว Fe-BTC (coated) มีค่าดังกล่าวลดลงเหลือ 0.000 m²/g 0.0006 cm³/g และ 4.972 nm ตามลำดับ ซึ่งอาจเนื่องมาจากน้ำหนักของ Fe-BTC (coated) ที่ใช้วิเคราะห์ได้รวมกับน้ำหนัก ของเม็ดเซรามิกไปด้วย ซึ่งผลให้ปริมาณ Fe-BTC ที่ใช้ในการวิเคราะห์มีน้อยมาก อย่างไรก็ตามพื้นที่ ้ผิวจำเพาะของ Fe-BTC ที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับการศึกษาอื่นซึ่งได้ค่าพื้นที่ผิว จำเพาะ 356-877 m²/g (Garcia et al., 2014, Majano et al., 2013) และจากการกระจายขนาดรู พรุนที่ได้ของวัสดุรูพรุนทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe-BTC และ Fe-BTC (coated) ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 3.212-5.492 nm แสดงถึงการมีอยู่ของลักษณะรูพรุน Mesopore ที่อยู่ ในช่วง 2-50 mn

> จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

	BET method	BJH m	BJH method		
material	Serface area	Pore volume	Pore size		
	(m²/g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(nm)		
K-OMS2	270.703	0.729	3.422		
K-OMS2 (coated)	0.517	0.002	3.212		
Fe-BTC	0.588	0.015	5.492		
Fe-BTC (coated)	0.000	0.0006	4.972		
	International International				

**ตารางที่ 4.5** พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน K-OMS2 K-OMS2 (coated) Fe-BTC และ Fe-BTC (coated)

4.1.7 การศึกษาประจุที่ผิวของ K-OMS2 Fe-BTC K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)

# 4.1.7.1 K-OMS2 และ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออน

1 เวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุล (Equilibrium time)

รูปที่ 4.16 แสดงผลการศึกษาประจุที่ผิวของผง K-OMS2 ในน้ำปราศจากไอออนที่มี การปรับ pH 5 6 7 และ 8 โดยตรวจวัด pH ที่เปลี่ยนแปลงจาก pH เริ่มต้น (Delta pH = pH สุดท้าย-pH เริ่มต้น) (Dmitrieva et al., 2007, Wu et al., 2006) จนเข้าสู่สภาวะสมดุลและไม่มีการ เปลี่ยนแปลง pH อีก พบว่าประจุที่ผิวของ K-OMS2 ในน้ำปราศจากไอออน pH 5 มีค่าเท่ากับ 0 (เป็น กลาง) ในทุกช่วงเวลา ในขณะที่ pH 6 มีค่าประจุที่ผิวเท่ากับ 0 ที่ 1 ชั่วโมงแรก จากนั้นประจุที่ผิวมี ค่าลดลง (เป็นประจุลบ) มากขึ้นและปรับเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 24 ชั่วโมง สำหรับ pH 7 และ 8 มี การเข้าสู่สภาวะสมดุลในชั่วโมงที่ 2 และ 24 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างประจุที่ผิวของผง K-OMS2 ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 พบว่า ความเป็นประจุลบที่ผิว เรียงลำดับจากสูงสุดไปต่ำสุด คือ pH 8>7>6 >5

ในทำนองเดียวกันผลการศึกษาประจุที่ผิวของผง Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออนที่มี การปรับ pH 5 6 7 และ 8 ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่า ประจุที่ผิวของ Fe-BTC ในน้ำปราศจาก ไอออนpH 5 มีค่าเท่ากับ 0 (เป็นกลาง) ในทุกช่วงเวลา และที่ pH 6 7 และ 8 Fe-BTC มีค่าประจุที่ผิว ค่อยๆ ลดลง (เป็นประจุลบ) มากขึ้นจนเข้าสู่สภาวะสมดุลในชั่วโมงที่ 1 2 และ 24 ตามลำดับ เมื่อ เปรียบเทียบกันระหว่างประจุที่ผิวของผง Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 พบว่า ความเป็นประจุลบที่ผิวเรียงลำดับจากสูงสุดไปต่ำสุด คือ pH 8>7>6>5 ซึ่งเป็นแนวโน้ม เช่นเดียวกันกับของ K-OMS2

ดังนั้น ณ สภาวะสมดุลในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 ผง K-OMS2 และ Fe-BTC จะแสดงประจุที่ผิวเป็นกลาง และเมื่อ pH>5 แสดงประจุที่ผิวเป็นลบ



**รูปที่ 4.16** ประจุที่ผิวของ K-OMS2 ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 72



**รูปที่ 4.17** ประจุที่ผิวของ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 72 ชั่วโมง

2 pH of point of zero charge (pH $_{\rm pzc}$  )

การหาค่า pH<sub>pzc</sub> หมายถึงการหา pH ที่ทำให้ประจุที่ผิวของ K-OMS2 และ Fe-BTC เป็น 0 (เป็นกลาง) ที่สภาวะสมดุล โดยทั่วไปจะทำการปรับ pH ของสารละลายหรือน้ำปราศจาก ไอออนให้ครอบคลุมทุกช่วง pH (Dmitrieva et al., 2007, Lambert et al., 2009, Seredych, Rossin and Bandosz, 2011, Wu et al., 2006, Yang et al., 2010, Zhao and Liu, 2009) pHpzc ของ K-OMS2 และ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออน pH 5 6 7 8 ในรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็น ว่าทั้ง K-OMS2 และ Fe-BTC มีค่า pHpzc ที่ pH 5 ทำให้ทราบว่า เมื่อ K-OMS2 และ Fe-BTC อยู่ ในสารละลายที่มีค่า pH 5 ประจุที่ผิวของ K-OMS2 และ Fe-BTC จะเป็น 0 สอดคล้องกับผล การศึกษาของ Phanthasri et al., 2017 และ จักรภพ พันธศรี, 2560



**รูปที่ 4.18** pH<sub>pzc</sub> ของ K-OMS2 และ Fe-BTC ในน้ำปราศจากไอออนที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ณ เวลา 72 ชั่วโมง

#### 4.1.7.2 K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> และ Na₂HAsO₄·7H₂O ความเข้มข้น 5 mg/L

1. เวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุล (Equilibrium time)

รูปที่ 4.19 แสดงผลการศึกษาประจุที่ผิวของผง K-OMS2 (coated) ในสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 180 นาที โดยตรวจวัด pH ที่เปลี่ยนแปลงจาก pH เริ่มต้นจนเข้าสู่สภาวะสมดุล พบว่าประจุที่ผิวของ K-OMS2 (coated) ในสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> ที่มีการ ปรับ pH 5 มีค่าเท่ากับ 0 (เป็นกลาง) ในทุกช่วงเวลา ในขณะที่ pH 6 มีค่าประจุที่ผิวเท่ากับ 0 ในช่วง แรก จากนั้นประจุที่ผิวมีค่าลดลง (เป็นประจุลบ) มากขึ้นและปรับเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 10 นาที สำหรับ pH 7 และ 8 มีการเข้าสู่สภาวะสมดุลในนาทีที่ 60 และ 120 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกัน ระหว่างประจุที่ผิวของผง K-OMS2 ในสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 พบว่า ความเป็นประจุลบที่ผิวเรียงลำดับจากสูงสุดไปต่ำสุด คือ pH 7>8>6>5

สำหรับผลการศึกษาประจุที่ผิวของผง Fe-BTC (coated) ในสารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 180 นาที ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่า ประจุที่ผิวของ Fe-BTC (coated) ในสารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4'7</sub>H<sub>2</sub>O pH 5 มีค่าเท่ากับ 0 (เป็นกลาง) ในทุกช่วงเวลา และที่ pH 6 และ 8 Fe-BTC (coated) มีค่าประจุที่ผิวค่อยๆ ลดลง (เป็นประจุลบ) มากขึ้นจนเข้าสู่สภาวะสมดุลในนาทีที่ 10 และ 120 ตามลำดับ ในขณะที่ pH 7 ยังไม่เข้าสู่สภาวะ สมดุลภายใน 180 นาที เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างประจุที่ผิวของผง Fe-BTC (coated) ใน สารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 พบว่า ความเป็นประจุลบที่ผิวเรียงลำดับ จากสูงสุดไปต่ำสุด คือ pH 7>8>6>5 ซึ่งเป็นแนวโน้มเช่นเดียวกันกับของ K-OMS2 (coated)

ดังนั้น ณ สภาวะสมดุลในสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> และ Na<sub>2</sub>HAsO₄·7H<sub>2</sub>O ที่มีการปรับ pH 5 K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) จะแสดงประจุที่ผิวเป็นกลาง และเมื่อ pH>5 แสดงประจุที่ผิวเป็นลบ



**รูปที่ 4.19** ประจุที่ผิวของ K-OMS2 (coated) ในสารละลาย NaAsO3 ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8



**รูปที่ 4.20** ประจุที่ผิวของ Fe-BTC (coated) ในสารละลาย Na₂HAsO₄·7H2O ที่มีการปรับ pH 5 6 7 และ 8 ในเวลา 180 นาที

2. pH of point of zero charge (pH $_{\rm pzc}$  )

pH<sub>pzc</sub> ของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในในสารละลาย NaAsO<sub>3</sub> และ Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ตามลำดับ pH 5 6 7 8 ในรูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นว่าทั้ง K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) มีค่า pH<sub>pzc</sub> ที่ pH 5 ทำให้ทราบว่า เมื่อ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) อยู่ในสารละลายที่มีค่า pH 5 ประจุที่ผิวของ K-OMS2 และ Fe-BTC จะเป็น 0





### 4.2. การทดสอบเรซิน GHULALONGKORN UNIVERSITY

การศึกษาประสิทธิภาพของเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดด่างแก่ ในการยืนยันการแลกเปลี่ยน ประจุ As(V) และแยก As(III) ออกมา ซึ่งจากการศึกษาก่อนหน้าพบว่ามีประสิทธิภาพในการ แลกเปลี่ยนไอออนกับ As(V) มากที่สุด (Kołody**ท์**ska et al., 2010) โดยทดสอบที่อุณหภูมิ 28°C ซึ่ง ให้ประสิทธิภาพสูง (Kołody**ท์**ska et al., 2010) และที่ค่า pH 5.2 ซึ่งเป็น pH ที่สามารถพบ As(III) ประจุ 0 มากที่สุด ในขณะที่ As(V) พบประจุ -1 มากที่สุด (Sharma and Sohn, 2009)

การทดสอบใช้ปริมาณเรซิน 0.5 1 และ 2 g กับสารละลาย NaAsO<sub>2</sub> (As(III)) และ Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (As(V)) ความเข้มข้น 2 mg/L ปริมาตร 5 mL ดังแสดงในรูปที่ 4.22 พบว่า เรซิน 0.5 1 และ 2 g สามารถตรวจวัดปริมาณ As(III) เท่ากับ 95 87 และ 73% ตามลำดับ ในทางตรงกัน ข้ามพบปริมาณของ As(V) ที่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนภายในเรซินและหลุดออกมาเท่ากับ 23 11 และ 1 % ตามลำดับ ในขณะที่ทางทฤษฎีเรซินต้องมีประสิทธิภาพในการแยก As(III) 100% และดักจับ As(V) ไว้ได้ทั้งหมด โดยควรพบปริมาณ As(V) ที่ผ่านเรซินเท่ากับ 0% จากผลการศึกษาดังกล่าว ผู้วิจัยจึง เลือกใช้ปริมาณเรซิน 2 g ใช้ในการแยก As(III) ออกจาก As(V) เนื่องจากเป็นปริมาณที่มีการตรวจพบ As(V) น้อยที่สุด



**รูปที่ 4.22** ผลการทดสอบประสิทธิภาพเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ As(III) และ As(V) 5 mg/L ปริมาตร 5 mL ที่ใช้ปริมาณเรซิน 0.5 1 และ 2 g

### 4.3 การทดสอบความเป็นไปได้ของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในการกำจัด As(III) และ As(V) แบบกะ (Batch system)

#### 4.3.1 K-OMS2 (coated) กับปฏิกิริยาออกซิเดชัน As(III) ให้เป็น As(V)

ผลการศึกษาการออกซิเดชันของ As(III) โดยใช้ K-OMS2 (coated) ที่ค่า pH 5 6 7 และ 8 อุณหภูมิ 24.5°C แสดงในรูปที่ 4.23 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณ As(III) ที่ลดลงแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับค่า pH ต่างๆ พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที ที่ pH 5 6 7 และ 8 คงเหลือปริมาณ As(III) ในระบบเท่ากับ 3.56 4.58 3.83 และ 5.26% ตามลำดับ และจากการศึกษาของ Phanthasri et al. (2018) ที่นำผง K-OMS2 มาศึกษาการออกซิเดชันของ As(III) แบบกะ ที่ pH 6.34 อุณหภูมิ 30°C พบว่ามีปริมาณ As(III) ที่หายไปจากระบบประมาณ 58% และคงเหลือ As(III) ที่สามารถ ออกซิไดซ์ As(III) ให้เป็น As(V) ประมาณ 42% แสดงถึงกลไกที่เกิดขึ้นระหว่าง K-OMS2 และ As(III) ที่มีทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ As(III) และการดูดซับของ As(V) ที่เกิดขึ้น รูปที่ 4.24 แสดง As(III) ที่ หายไปจากระบบ เมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที ที่ pH 5 6 7 และ 8 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 9.52 9.41 9.47 และ 9.35 mg/g ตามลำดับ โดยอาจเกิดได้จากทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันของและการดูดซับเช่นกัน ค่าที่ ได้จึงเป็นค่าความจุการออกซิเดชัน-ดูดซับ (Oxidation-adsorption capacity) จากค่าดังกล่าวทำให้ ทราบว่าประสิทธิภาพในการออกซิเดชัน-ดูดซับที่ pH 5 6 7 และ 8 มีความใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ ตามที่ pH 5 มีปริมาณ As(III) ลดลงและมีความจุการออกซิเดชัน-ดูดซับมากที่สุด สอดคล้องกับผล การศึกษา pH<sub>pzc</sub>=5 ของ K-OMS2 ที่ทำให้มีประจุที่ผิวเป็นกลางและเป็นลบที่ pH 6 และ 7 จึงทำ ปฏิกิริยากับ As(III) สปีชีส์ As(OH)<sub>3</sub> ซึ่งเป็นกลางได้ดีด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต ในขณะที่ pH 8 มีค่า ความจุการออกซิเดชัน-ดูดซับน้อยที่สุด เนื่องจากแรงผลักกันระหว่าง K-OMS2 ที่มีประจุที่ผิวเป็นลบ กับ As(III) สปีชีส์ AsO(OH<sub>2</sub>)<sup>-</sup> ซึ่งเป็นลบ (Yin et al., 2017)



**รูปที่ 4.23** C/C<sub>0</sub> ของ As(III) ที่เหลือในระบบจากกระบวนการออกซิเดชันโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(III) 5 mg/L K-OMS2 0.05 g/100 mL และ อุณหภูมิ 24.5°C)



**รูปที่ 4.24** ความจุการออกซิเดชัน-ดูดซับของ K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้น เริ่มต้น As(III) 5 mg/L K-OMS2 0.05 g/100 mL และอุณหภูมิ 24.5°C)

#### 4.3.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-ดูดซับของ As(III) โดย K-OMS2

(coated)

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-ดูดซับโดยอาศัยแบบจำลอง Pseudo first order kinetics Pseudo second order kinetics และ Intra-particular diffusion เพื่ออธิบาย ถึงกลไกการที่เกิดขึ้น รูปที่ 4.25 แสดงการพลอตกราฟสมการเส้นตรงของทั้ง 3 แบบจำลอง เมื่อ เปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R<sup>2</sup>) ในสมการของ Pseudo second order kinetics มีค่า มากกว่าของ Pseudo first order kinetics ในทุก pH ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-ดูด ซับของสาร As(III) และ As(V) ที่เกิดจากการออกซิไดซ์โดย K-OMS2 (coated) เป็นแบบ Pseudo second order kinetics ซึ่งหมายถึงการทำปฏิกิริยาและการดูดซับบนวัสดุคงที่เมื่อเวลาผ่านไป และ จำนวนตำแหน่งบนพื้นผิวของวัสดุพื้นผิวที่ทำปฏิกิริยาและดูดซับที่เกิดพันธะทั้งหมดขึ้นอยู่กับปริมาณ ของสารที่ถูกทำปฏิกิริยาและดูดซับเมื่อเข้าสู่สภาวะสมดุล นอกจากนี้ยังหมายถึงความเร็วในการทำ ปฏิกิริยาและดูดซับถูกควบคุมโดยทางเคมี (El-Kamash, 2008, Yin et al., 2017) โดยที่ pH 5 6 7 และ 8 มีค่าคงที่อัตราการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับสองเสมือน (K<sub>2</sub>) เท่ากับ 0.0050 0.0066 0.0050 และ 0.0060 g/mg·min ตามลำดับ และมีปริมาณสารที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและการดูดซับที่จุด สมดุล (q<sub>e</sub>) เท่ากับ 7.78 6.69 7.36 และ 6.80 mg/g ตามลำดับ ค่า K<sub>2</sub> และ q<sub>e</sub> มีค่าใกล้เคียงกันใน ทุก pH ของการศึกษา อย่างไรก็ตาม K<sub>2</sub> และ q<sub>e</sub> มีค่าสูงสุดที่ pH 5 นอกจากนี้จากแบบจำลอง Intraparticular diffusion ซึ่งอธิบายถึงกลไกของการดูดซับ พบว่ากราฟไม่ตัดไม่ผ่านจุดกำเนิด (c≠0) ซึ่ง บ่งบอกถึงการแพร่ภายในอนุภาคไม่ได้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้าที่สุดในกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Rate controlling step) และไม่ได้เป็นการควบคุมการแพร่บริเวณขอบ (Boundary layer control) (Banerjee and Chattopadhyaya, 2017, Adams et al., 2010, Sadaf and Bhatti, 2013, Sekine and Nakatani, 2002) ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบค่า K<sub>id</sub> ที่ pH 5 6 7 และ 8 เท่ากับ 0.6939 0.6421 0.6828 และ 0.6605 mg/g.min<sup>12</sup> ตามลำดับ ซึ่งพบว่าที่ pH 5 มีอัตราคงที่ของการแพร่ ภายในอนุภาคสูงสุด





	Pseudo first order			Pseudo second order			Intra-particular diffusion			
рН	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k² (g/mg∙min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>id</sub> (mg/g∙min <sup>11/2</sup> )	C (mg/g)	R <sup>2</sup>	
5	0.0229	7.78	0.9827	0.0050	10.38	0.9950	0.6939	1.38	0.9401	
6	0.0200	6.69	0.9479	0.0066	9.95	0.9938	0.6421	1.82	0.8906	
7	0.0196	7.36	0.9780	0.0050	10.27	0.9941	0.6828	1.34	0.9446	
8	0.0191	6.80	0.9632	0.0060	9.95	0.9967	0.6605	1.57	0.9189	

**ตารางที่ 4.6** จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8

#### 4.3.3 Fe-BTC (coated) กับการดูดซับ As(V)

ผลการศึกษาการดูดซับของ As(V) โดยใช้ Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 อุณหภูมิ 25°C แสดงในรูปที่ 4.26 ซึ่งพบความสัมพันธ์ของปริมาณ As(V) ที่ลดลงแตกต่างกัน เปรียบเทียบกับค่า pH ต่างๆ โดยพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที ที่ pH 5 6 7 และ 8 คงเหลือ ปริมาณ As(V) ในระบบเท่ากับ 54.16 9.79 4.74 และ 2.30% ตามลำดับ รูปที่ 4.27 แสดงปริมาณ ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) As(V) บน Fe-BTC (coated) โดยเมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที ที่ pH 5 6 7 และ 8 มีค่าเท่ากับ 4.88 9.64 10.18 และ 10.42 mg/g ตามลำดับ จากค่าดังกล่าว ทำให้ทราบว่าเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับ As(V) ของ Fe-BTC (coated) เพิ่ม มากขึ้นด้วยซึ่งสอดคล้องกับการวิจัยก่อนหน้าที่พบว่าเมื่อค่า pH สารละลายลดลง จะทำให้ ประสิทธิภาพในการทำงานของ Fe-BTC ลดลง เนื่องจากเกิดการแตกตัวเป็น Fe<sup>2+</sup> และ Fe<sup>3+</sup> มากขึ้น (Townsend, 1970, Cook and Olive, 2012) ทำให้ Fe-BTC เสียสภาพ ที่ pH 5 ในขณะที่ pH 8 จะมี As(V) สปีซีส์ AsO<sub>3</sub>(OH)<sup>2-</sup> เพิ่มมากขึ้น 90% จึงยึดเหนี่ยวกับ Fe-BTC ได้ดีด้วยแรงโคออร์ดิเนต โคเวเลนต์ (Corum, Abbaspour Tamijani and Mason, 2018, O'Day, 2006)



**รูปที่ 4.26** การดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) ) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(V) 5 mg/L Fe-BTC 0.05 g/100 mL และอุณหภูมิ 25°C)



**รูปที่ 4.27** ความจุการดูดซับ (Adsorption capacity) ของ Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8 (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(V) 5 mg/L Fe-BTC 0.05 g/100 mL และอุณหภูมิ 25°C)

#### 4.3.4 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated)

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดขับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) ดังแสดงในที่ 4.28 และตารางที่ 4.6 พบว่าค่า R<sup>2</sup> ของแบบจำลอง Pseudo first order kinetics มีค่ามากกว่า Pseudo second order kinetics ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร As(V) ที่ถูกดูดขับโดย Fe-BTC (coated) จึงเป็นแบบ Pseudo first order kinetics ซึ่งหมายถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับ ความเข้มข้นของสารตั้งตั้งที่เข้าทำปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะแปรผันไปตามเวลาของ การดูดซับ โดยที่ pH 5 6 7 และ 8 มีค่าคงที่อัตราการดูดซับของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (K<sub>1</sub>) เท่ากับ 0.0134 0.0216 0.0169 และ 0.0311 1/min ตามลำดับ และมีปริมาณสารที่ทำการดูดซับที่ จุดสมดุล (q<sub>e</sub>) เท่ากับ 5.10 9.53 10.44 และ 10.47 mg/g ตามลำดับ โดย K<sub>1</sub> และ q<sub>e</sub> มีค่าสูงสุดที่ pH 8 ซึ่งเกิดจากการดูดซับด้วยแรงโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ (Corum, Abbaspour Tamijani and Mason, 2018, O'Day, 2006) และนอกจากนี้จากแบบจำลอง Intra-particular diffusion ของ As(V) บนพื้นผิว Fe-BTC (coated) ในรูปที่ 4.28(ค) ซึ่งอธิบายถึงกลไกของการดูดซับ พบว่ากราฟไม่ ตัดไม่ผ่านจุดกำเนิด ซึ่งบ่งบอกถึงการแพร่ภายในอนุภาคไม่ได้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้าที่สุดในกลไก การเกิดปฏิกิริยา และไม่ได้เป็นการควบคุมการแพร่บริเวณขอบ ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบค่า K<sub>id</sub> ที่ค่า pH 5 6 7 8 เท่ากับ 0.3993 0.8195 0.8531 และ 0.8559 mg/g.min <sup>1/2</sup>ตามลำดับ ซึ่งที่ pH 8 มี อัตราคงที่ของการแพร่ภายในอนุภาคสูงสุด

CHULALONGKORN UNIVERSITY



#### **CHULALONGKORN UNIVERSITY**

**รูปที่ 4.28** จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ As(V) ที่ pH 5-8 โดย Fe-BTC (coated) ด้วยแบบจำลอง (ก) Pseudo first order kinetics (ข) Pseudo second order kinetics และ (ค) Intra-particle diffusion

	Pse	udo first oi	rder	Pseudo	second ord	ler	Intra-particular diffusion		
рН	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k² (g/mg∙min)	q <sup>e</sup> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>id</sub> (mg/g∙min <sup>11/2</sup> )	C (mg/g)	R <sup>2</sup>
5	0.0134	5.10	0.9936	0.0002	15.77	0.4776	0.3993	-0.58	0.9782
6	0.0216	9.53	0.9985	0.0012	13.33	0.9772	0.8195	-0.22	0.9600
7	0.0169	10.44	0.9993	0.0003	20.28	0.7365	0.8631	-0.85	0.9769
8	0.0311	10.47	0.9984	0.0023	12.85	0.9916	0.8859	-0.38	0.9289
				Clour and the	11/2				

ตารางที่ 4.7 จลนพลศาสตร์ของ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) ที่ pH 5 6 7 และ 8

# 4.4 การทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด As(III) ภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง

# 4.4.1 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated)4.4.1.1 การศึกษาเบื้องต้น (Preliminary test)

ผลการศึกษาการออกซิเดชัน-ดูดซับ As(III) ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) จากการ ใช้ภาวะทดสอบ ได้แก่ สารละลาย NaAsO<sub>2</sub> 5 mg/L อัตราการไหล 20 mL/min ความยาวเบด 6 cm และเส้นผ่านศูนย์กลางภายในคอลัมน์ 2 cm แสดงในรูปที่ 4.29 ซึ่งตรวจพบปริมาณ As(III) ตั้งแต่ ในช่วงนาทีแรกที่เก็บตัวอย่าง และเมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที ยังพบว่ามีปริมาณ As(III) เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนมีค่าเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้น เนื่องจากระบบไม่สามารถทำหน้าที่ออกซิไดซ์ As(III) ได้หมด ดังนั้น ภาวะทดสอบดังกล่าวจึงยังไม่มีประสิทธิภาพในการนำไปใช้ในระบบการไหลต่อเนื่อง

**CHULALONGKORN UNIVERSITY** 



**รูปที่ 4.29** กราฟเบรคทรูในหน่วย C/C₀ ของ As(III) ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) (ความเข้มข้น เริ่มต้น As(III) 5 mg/L อัตราการไหล 20 mL/min ความยาวเบด 5 cm และเส้นผ่านศูนย์กลาง ภายในคอลัมน์ 2 cm)

จากข้อมูลเปอร์เซ็นต์การเคลือบและน้ำหนัก K-OMS2 (coated) ที่ใช้; ฉะนั้น จะได้ปริมาณผง K-OMS2 ที่ใช้ = (1.2927×45.5038)/100 = 0.5882 g

#### าหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากผลการทดสอบแบบกะที่ pH 7 ปริมาณความจุการออกซิเดชัน-ดูดซับ เท่ากับ 9.4692 mg/g จาก ปริมาณผง K-OMS2 ที่มีในระบบ 0.5882 g;

ฉะนั้น ปริมาณการออกซิไดซ์-ดูดซับ As(III) ที่จะสามารถเกิดขึ้นได้ = (9.4692×0.5882)/1 = 5.5802 mg

K-OMS2 (coated) ความยาวเบด 10 cm ที่ pH 7 สามารถเปลี่ยน As(III) ให้เป็น As(V) และดูดซับ As(V) ไว้บางส่วน ได้เท่ากับ 5.5802 mg หากกำหนดให้ระบบมีอัตราการไหล 10 mL/min และใช้ ความเข้มข้น As(III) เริ่มต้น 1 mg/L หรือเท่ากับ 0.01 mg As(III)/min;

ฉะนั้น จะใช้เวลาในการออกซิไดซ์-ดูดซับ As(III) ได้สูงสุด = (1×5.5802)/0.01 = 558.02 นาที

**ดังนั้น** เวลาที่ K-OMS2 (coated) ใช้ในการออกซิไดซ์-ดูดซับ As(III) สูงสุดเท่ากับ 558.02 นาที หรือ 9.30 ชั่วโมง การคำนวณดังกล่าวถูกใช้ในการคาดการณ์เวลาที่ใช้ในการทดสอบ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในระบบการไหลต่อเนื่องของ K-OMS2 (coated) โดยภาวะทดสอบที่ใช้ใน การศึกษาครั้งนี้แสดงในตารางที่ 4.8

Condition	Preliminary test	Ι	II	III
Flow rate (mL/min)	20	10	5	5
As(III) initial concentration (mg/L)	5	1	1	1
Inner diameter (cm)	2	2	2	2
Bed length (cm)	6	10	15	20
Bead weight (g)	30.4593	45.5038	72.3216	94.9543
% coating	1.35	1.29	0.98	0.97
Powder weight (g)	0.4112	0.5882	0.7096	0.9247
Residence time-calculated (min)	0.79	3.14	9.43	12.57
Residence time-measured (min)		1.90	4.50	5.75
Initial pH	5.2	7.0	7.0	7.0
Solution temperature (°C)		26.5	28.5	26.5

#### ตารางที่ 4.8 ภาวะทดสอบของคอลัมน์ K-OMS2 (coated)

#### 4.4.1.2 การศึกษาปัจจัยอื่นๆ ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated)

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่องของคอลัมน์ K-OMS2 (coated) แสดงในตารางที่ 4.8 จากการศึกษาการออกซิชัน-ดูดซับของ As(III) ที่ pH 7 ในภาวะ ทดสอบ I (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min) ภาวะทดสอบ II (ความยาวเบด 15 cm อัตราการไหล 5 mL/min) และภาวะทดสอบ III (ความยาวเบด 20 cm อัตราการไหล 5 mL/min) ดังแสดงในรูปที่ 4.30(ก-ค) ตามลำดับ พบว่าในช่วงแรกของการทดสอบพบ As(III) ออกมาจากระบบ เล็กน้อย แต่ไม่พบปริมาณ As<sub>total</sub> As(V) และ As(III) จากนั้นปริมาณ As(III) ค่อยๆ สูง และมีความ แปรปรวนในช่วง 120 นาทีแรก แล้วเริ่มคงที่ โดยปริมาณ As(III) ที่ตรวจพบมีความสัมพันธ์กับปริมาณ As(V) ที่เกิดขึ้นตามเวลา เมื่อเปรียบเทียบปริมาณ As(III) ที่ไม่ถูกออกซิไดซ์ในคอลัมน์และหลุดออกมา พร้อมกับสารขาออก พบว่าภาวะทดสอบที่ I มีปริมาณ As(III) ออกมาสูงกว่าภาวะทดสอบที่ II และ III โดยภาวะทดสอบที่ II และ III จะมีปริมาณ As(III) ให้เป็น As(V) ไม่แตกต่างกันในช่วง 600 นาทีที่ทำการเก็บ ตัวอย่าง อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การออกซิเดชัน-ดูดซับของภาวะทดสอบทั้งสาม พบว่าภาวะทดสอบ I II และ III มีประสิทธิภาพการออกซิเดชัน-ดูดซับสูงสุดเท่ากับ 88.51 130.40 และ 114.91% ภายในเวลา 60 120 และ 200 นาที ตามลำดับ ซึ่งค่าที่มากกว่า 100% นั้นอาจเกิด จาก As(V) ที่เกิดจากการออกซิไดซ์ As(III) ถูกดูดซับสะสมไว้บนพื้นผิวของ K-OMS2 (coated) ดัง กลไกที่อธิบายโดย (Phanthasri et al., 2018) จากนั้น As(V) จึงหลุดออกในเวลา 120 และ 200 นาที ของภาวะทดสอบ II และ III ตามลำดับ ดังนั้น จากผลการศึกษาครั้งนี้จึงเลือกใช้ภาวะทดสอบ II เป็นภาวะที่จะใช้งานต่อไป โดยภาวะทดสอบ II ใช้ความยาวเบดและปริมาณ K-OMS2 (coated) น้อย กว่าภาวะทดสอบ III แต่ให้ประสิทธิภาพการออกซิเดชัน-ดูดซับที่ไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.30 กราฟเบรคทรูของ As(III) ที่คงเหลืออยู่ในระบบจากการออกซิเดชัน-ดูดซับโดย K-OMS2 (coated) และปริมาณ As(V) ที่เกิดขึ้น ที่ภาวะทดสอบ (ก) ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min (ข) ความยาวเบด 15 cm อัตราการไหล 5 mL/min (ค) ความยาวเบด 20 cm อัตราการ ไหล 5 mL/min

#### 4.4.2 การทดสอบประสิทธิภาพ Fe-BTC (coated) 4.4.2.1 การศึกษาเบื้องต้น

ผลการศึกษาการดูดซับ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) โดยใช้สารละลาย Na<sub>2</sub>HAsO₄·7H<sub>2</sub>O 3 mg/L อัตราการไหล 20 mL/min ความยาวเบด 6 cm และเส้นผ่านศูนย์กลาง ภายในคอลัมน์ 2 cm แสดงในรูปที่ 4.31 ซึ่งตรวจพบปริมาณ As(V) มากตั้งแต่ในช่วงนาทีแรกที่เก็บ ตัวอย่าง และเมื่อเวลาผ่านไป 180 นาที ยังคงพบปริมาณ As(V) มีค่าค่อนข้างคงที่จากช่วงเวลาเริ่มต้น แสดงถึง As(V) ที่เข้าไปในระบบไม่สามารถถูกดูดซับไว้ได้โดย Fe-BTC (coated) และหลุดออกมากับ สารขาออกในที่สุด ดังนั้นภาวะทดสอบนี้ไม่มีความเหมาะสมในการใช้งาน



ร**ูปที่ 4.31** กราฟเบรคทรูในหน่วย C/C₀ ของ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) (ความเข้มข้น เริ่มต้น As(V) 3 mg/L อัตราการไหล 20 mL/min ความยาวเบด 5 cm และเส้นผ่านศูนย์กลาง ภายในคอลัมน์ 2 cm)

จากข้อมูลเปอร์เซ็นต์การเคลือบและน้ำหนัก Fe-BTC (coated) ที่ใช้; ฉะนั้น จะได้ปริมาณผง Fe-BTC ที่ใช้ = (0.8600×46.9570)/100 = 0.4038 g

จากผลการทดสอบแบบกะที่ pH 6 ปริมาณความจุการดูดซับ เท่ากับ 9.6431 mg/g จากปริมาณผง Fe-BTC ที่มีในระบบ 0.4038 g;

ฉะนั้น ปริมาณการการดูดซับ As(V) ที่จะสามารถเกิดขึ้นได้ = (9.6431×0.4038)/1 = 3.8939 mg
Fe-BTC (coated) ความยาวเบด 10 cm ที่ pH 6 สามารถดูดซับ As(V) ได้เท่ากับ 3.8939 mg หาก กำหนดให้ระบบมีอัตราการไหล 10 mL/min และใช้ความเข้มข้น As(V) เริ่มต้น 1 mg/L หรือเท่ากับ 0.01 mg As(V)/min;

ฉะนั้น จะใช้เวลาในการดูดซับ As(V) ได้สูงสุด = (1×3.8939)/0.01 = 389.39 นาที

**ดังนั้น** เวลาที่ Fe-BTC (coated) ใช้ในการดูดซับ As(V) สูงสุดเท่ากับ 389.39 นาที หรือ 6.49 ชั่วโมง การคำนวณดังกล่าวถูกใช้ในการคาดการณ์เวลาที่ใช้ในการทดสอบเพื่อหาภาวะที่ เหมาะสมในระบบการไหลต่อเนื่องของ Fe-BTC (coated) โดยภาวะทดสอบที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ แสดงในตารางที่ 4.9

Condition	Preliminary	bea			IV	V	
	test	AGA	1111111	1			
Flow rate (mL/min)	20	10	5	5	20	10	
As(V) initial		Acad	a II a				
concentration	5	1	1	1	2	2	
(mg/L)	0		and a	3)			
Inner diameter (cm)	2	2	2	2	2	2	
Bed length (cm)	6	10	15	20	10	10	
Bead weight (g)	30.2563	46.9570	72.8353	97.2107	48.4001	49.8684	
% coating	GH 0.82_0	0.86	0.79	0.86	0.95	1.09	
Powder weight (g)	0.2475	0.4038	0.5726	0.8380	0.4592	0.5416	
Residence time-	0.70	2 1 1 2 9	0 4296	12 5714	1 5714	2 1/100	
calculated (min)	0.19	5.1420	9.4200	12.3714	1.5714	3.1428	
Residence time-		2.03	133	5.43	0.78	1 58	
measured (min)	-	2.95	4.55	5.45	0.70	1.50	
Initial pH	5.2	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
Solution	-	26.0	29.0	28.0	28.0	29.0	
temperature (°C)		20.0	29.0	20.0	20.0	29.0	

# ตารางที่ 4.9 ภาวะทดสอบของคอลัมน์ Fe-BTC (coated)

### 4.4.2.2 การศึกษาปัจจัยอื่นๆ ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated)

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่องของคอลัมน์ Fe-BTC (coated) จากตารางที่ 4.9 และการศึกษาการดูดซับ As(V) ในภาวะทดสอบ I-V ดังแสดงในรูปที่ 4.32-4.33 พบว่า ภาวะทดสอบ I (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min และความ เข้มข้น As(V) 1 mg/L) ภาวะทดสอบ II (ความยาวเบด 15 cm อัตราการไหล 5 mL/min และความ เข้มข้น As(V) 1 mg/L) และภาวะทดสอบ III (ความยาวเบด 20 cm อัตราการไหล 5 mL/min และ ความเข้มข้น As(V) 1 mg/L) มีปริมาณ As(V) ขาออกต่ำสุดในช่วงแรก จากนั้นภายใน 30-40 นาที ปริมาณ As(V) ขาออกค่อยๆ เพิ่มสูงขึ้น โดยภาวะทดสอบ I ให้กราฟเบรคทรูที่มีความขันสูงกว่าภาวะ ทดสอบ II และ III อย่างไรก็ตาม จากการเก็บตัวอย่างเป็นเวลา 400 600 และ 600 นาที ตามลำดับ ยังไม่ได้กราฟเบรคทรูที่มีความเข้มข้น As(V) ขาออกเท่ากับความเข้มข้น As(V) เริ่มต้น ซึ่งจะทำให้ไม่ สามารถนำไปใช้กับแบบจำลองจลนพลศาสตร์ได้ ดังนั้น จึงทำการคาดการณ์ปริมาณการดูดซับ As(V) จากการลากเส้นแนวโน้มต่อจากผลการทดสอบที่ได้จนความเข้มข้น As(V) ขาออกเท่ากับความเข้มข้น As(V) จากรางเข้มข้น As(V) จากระดัง 4.5(V) เริ่มต้น และพบว่าจะใช้เวลาเบรคทรู 1,000 18,000 และ 20,000 นาที ตามลำดับ

สำหรับภาวะทดสอบ IV (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 20 mL/min และ ความเข้มข้น As(V) 2 mg/L) และภาวะทดสอบ V (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min และความเข้มข้น As(V) 2 mg/L) เป็นภาวะที่เพิ่มอัตราการไหลและความเข้มข้น As(V) เริ่มต้นให้ สูงขึ้น เพื่อเร่งเวลาการเบรคทรูให้เร็วขึ้นและสามารถติดตามจากการทดสอบจนได้ความเข้มข้น As(V) ขาออกเท่ากับหรือใกล้เคียงความเข้มข้น As(V) เริ่มต้น โดยไม่มีการคาดการณ์จากเส้นแนวโน้ม ทั้งนี้ เพื่อจะได้นำข้อมูลที่ได้จริงจากการทดสอบไปคำนวณเพื่อหาจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม ซึ่งใช้เวลา 300 และ 600 นาที ตามลำดับ ในรูปที่ 4.33 พบว่าการเพิ่มอัตราการไหล และความเข้มข้น As(V) เริ่มต้น ทำให้สามารถได้กราฟเบรคทรูเป็นที่พบ S-curve ได้เร็วและชัดเจนมากขึ้น



**รูปที่ 4.32** กราฟเบรคทรูของ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ภาวะทดสอบ I II และ III (ก) ผล การทดสอบ และ (ข) ผลการทดสอบพร้อมเสส้นแนวโน้มจากการคาดการณ์



รูปที่ 4.33 กราฟเบรคทรูของ As(V) ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ที่ภาวะทดสอบ IV และ V

## 4.4.2.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Sorption kinetics)

ผลการศึกษาการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) จากภาวะทดสอบ I-V เมื่อใช้ แบบจำลอง Thomas และแบบจำลอง Yoon-Nelson เพื่อใช้อธิบายกลไกการเบรคทรูที่เกิดขึ้นและ หาภาวะทดสอบที่เหมาะในการใช้งาน ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.10 พบว่า ภาวะทดสอบ I มี ค่า R<sup>2</sup> สูงสุดเท่ากับ 0.9206 และเท่ากันในทั้งสองแบบจำลอง (รูปที่ 4.34-4.35) เมื่อพิจารณาส่วน เบียงเบนมาตรฐาน (S.D.) พบว่า S.D. ที่ได้จากแบบจำลอง Yoon-Nelson (1.6098%) มีค่าต่ำกว่า S.D. ที่ได้จากแบบจำลอง Thomas (13.662%) (Luekittisup et al., 2015) และเมื่อจำลอง สถานการณ์ย้อนกลับตามสมการที่ได้จากแบบจำลอง Thomas และ Yoon-Nelson ในรูปที่ 4.36 พบว่ากราฟเบรคทรูที่ได้จากแบบจำลอง Yoon-Nelson มีความใกล้เคียงกับผลการทดสอบมากกว่า กราฟเบรคทรูที่ได้จากแบบจำลองของ Thomas ดังนั้นแบบจำลอง Yoon-Nelson จึงสามารถใช้ อธิบายกลไกการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) ที่เกิดขึ้นในระบบการไหลต่อเนื่องได้เหมาะสม กว่า ซึ่งหมายถึงอัตราการดูดซับจะลดลงเมื่อสัดส่วนการเบรคทรูเพิ่มขึ้นและพื้นที่ที่ใช้ในการดูดซับ ลดลง (Luekittisup et al., 2015, Yagub et al., 2015) โดยในภาวะทดสอบ I นี้จะได้ค่าคงที่อัตรา Yoon-Nelson (K<sub>YN</sub>) เท่ากับ 0.0063 และค่าปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับ (q<sub>0</sub>) เท่ากับ 11.97 mg/g ตัวแปรที่ได้จากการพลอตกราฟสมการเส้นตรงโดยใช้แบบจำลอง Thomas และ Yoon-Nelson ภายใต้ภาวะทดสอบที่ I-V แสดงในตารางที่ 4.10 เมื่อพิจารณาในทุกภาวะทดสอบโดย ใช้ค่า S.D. ที่มีค่าต่ำกว่าเป็นเกณฑ์ พบว่าค่า S.D. จากแบบจำลอง Yoon-Nelson มีค่าต่ำกว่าค่า S.D. จากแบบจำลอง Thomas ในทั้งห้าภาวะทดสอบ ดังนั้นแบบจำลอง Yoon-Nelson จึงมีความ เหมาะสมมากกว่า และเมื่อพิจารณาภาวะทดสอบโดยคำนึงถึงประสิทธิภาพในการกำจัดสารหนูจาก ค่า q<sub>0</sub> พบว่าภาวะทดสอบที่ I II III IV และ V มีค่า q<sub>0</sub> เท่ากับ 11.40 52.60 42.89 17.60 และ 13.48 mg/g ตามลำดับ ซึ่งพบว่าที่ภาวะทดสอบ II มีค่า q<sub>0</sub> สูงสุด ดังนั้นจึงเลือกภาวะทดสอบดังกล่าวไปใช้ งานต่อไป



ร**ูปที่ 4.34** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ I (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min และความเข้มข้น As(V) 1 mg/L)



ร**ูปที่ 4.35** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson ในภาวะทดสอบ I (ความยาวเบด 10 cm อัตราการไหล 10 mL/min และความเข้มข้น As(V) 1 mg/L)



**รูปที่ 4.36** กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ I เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson ที่จำลองสถานการณ์ย้อนกลับ

ตารางที่ 4.10 ค่าคงที่อัตราและปริมาณ As(V) ที่ถูกดูดซับโดย Fe-BTC (coated) จากการใช้ แบบจำลอง Thomas และแบบจำลอง Yoon-Nelson

Experimental	Thomas model				Yoon-Nelson model					
condition	K <sub>T</sub>	q <sub>0</sub>	S.D.	P <sup>2</sup>	$K_{YN}$	τ	q <sub>0</sub>	S.D.	D <sup>2</sup>	
condition	(mL/min/mg)	(mg/g)	(%)	IX.	(1/min)	(min)	(mg/g)	(%)	K-	
I	0.0051	11.97	13.6624	0.9206	0.0063	393.4603	11.40	1.6098	0.9206	
11	0.0003	60.12	30.6721	0.8704	0.0004	5081.2500	52.60	6.2253	0.8704	
111	0.0003	49.01	13.6582	0.7990	0.0004	6185.7500	42.89	1.5999	0.7990	
IV	0.0030	16.34	32.8573	0.6400	0.0065	404.9846	17.60	3.4066	0.6400	
V	0.0060	13.10	13.3957	0.6903	0.0136	133.6912	13.48	3.0008	0.6903	

#### 4.4.2.4 ความจุทะลุ

การศึกษาความจุทะลุของภาวะทดสอบ I-V พบว่า ภาวะทดสอบ I II และ III สามารถ บำบัดสารหนูไม่ให้เกินมาตรฐานน้ำใต้ดิน ([As]<0.01 mg/L (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543)) ได้ในเวลา 40 30 และ 40 นาทีแรก ตามลำดับ ซึ่งเป็นเวลาที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดง ในรูปที่ 4.37 (ก-ค) และเมื่อหาความจุทะลุของทั้ง 3 สภาวะการทดสอบ พบว่ามีค่าเท่ากับ 1.16 0.31 และ 0.28 mg/g ตามลำดับ การคำนวณหาค่าความจุทะลุ แสดงในตารางที่ 4.11 เมื่อพิจารณาผลการ คำนวณความจุทะลุทำให้ทราบว่า ภาวะทดสอบ I มีประสิทธิภาพในการกำจัด As(V) มากที่สุด แต่ เนื่องจากเป็นการหาความจุทะลุเพียงช่วงแรกของการบำบัด ดังนั้นการเลือกภาวะทดสอบ II ในการ ทดสอบในระบบการไหลต่อเนื่องโดยอาศัยแบบจำลอง Yoon-Nelson จึงมีความเหมาะสมมากกว่า และยังสามารถคาดการณ์ประสิทธิภาพการกำจัด As(V) ได้ทั้งระบบ อย่างไรก็ตาม ภาวะทดสอบ IV และ V มีค่าสารหนูเกินมาตรฐานตั้งแต่ในช่วงแรกที่เก็บตัวอย่างสารขาออก



ร**ูปที่ 4.37** ความจุทะลุของ (ก) ภาวะทดสอบ I (ข) ภาวะทดสอบ II และ (ค) ภาวะทดสอบ III

Condition	C <sub>0</sub>	Breakthrough time	Flow rate	Adsorbent weight (g)	Breakthrough capacity
					(mg/g)
I	1.17	40	10	0.4038	1.1590
II	1.1855	30	5	0.5726	0.3106
III	1.1620	40	5	0.8389	0.2773

ตารางที่ 4.11 ความจุทะลุจากการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) ในภาวะทดสอบ I II และ III

## 4.4.3 จำนวนรอบของการใช้ซ้ำ (Reuse cycle number)

จากการศึกษาการออกซิเดชัน-ดูดซับ ของ As(III) โดย K-OMS2 (coated) ภายใต้ระบบการ ไหลต่อเนื่อง พบว่าภาวะทดสอบ II (ความยาวเบด 15 cm อัตราการไหล 5 mL/min ความเข้มข้น As(III) 1 mg/L) เป็นภาวะที่มีความเหมาะสมที่สุดที่จะนำมาใช้งาน ดังนั้นจึงได้นำภาวะดังกล่าวมา ทดสอบประสิทธิภาพในการใช้ซ้ำ รูปที่ 4.38 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะ K-OMS2 (coated) ภายในคอลัมน์ ซึ่งผ่านการใช้งาน 3 รอบๆ ละ 600 นาที เปรียบเทียบกับคอลัมน์ก่อนการใช้งาน (รูป ที่ 4.38(ก)) ซึ่งพบว่าการใช้งานในรอบที่ 1 และ 2 (รูปที่ 4.38(ข-ค)) K-OMS2 (coated) มีลักษณะ พื้นผิวเรียบอย่างชัดเจน ใกล้เคียงกับ K-OMS2 (coated) ในคอลัมน์ก่อนการใช้งาน แต่เมื่อผ่านการ ใช้งานในรอบที่ 3 จะสังเกตเห็นพื้นผิวสีขาวของเม็ดเซรามิกอย่างชัดเจนในบางส่วนของคอลัมน์ เนื่องมาจากการหลุดของผง K-OMS2 บริเวณพื้นผิว และเมื่อนำมาศึกษาจำนวนรอบของการใช้ซ้ำ จำนวน 3 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.39 พบว่าคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ภายใต้ภาวะทดสอบ II สามารถใช้ซ้ำได้โดยยังคงประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ As(III) ได้ดีและมีความคงที่ตลอดการทดสอบ ในระบบ



**รูปที่ 4.38** ลักษณะคอลัมน์ K-OMS2 (coated) เมื่อ (ก) ยังไม่ผ่านการใช้งาน (ข) ผ่านการใช้ซ้ำ 1 รอบ (ค) ผ่านการใช้ซ้ำ 2 รอบ และ (ง) ผ่านการใช้ซ้ำ 3 รอบ



**รูปที่ 4.39** C/C<sub>0</sub> ของคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ภายใต้ภาวะทดสอบ II ที่มีการใช้งานซ้ำ จำนวน 3 รอบ

#### 4.4.4 การชะละลายของ Mn K และ Fe

#### 4.4.4.1 การชะละลายของ Mn และ K ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated)

การทดสอบการชะละลายของ Mn และ K จากการใช้งานคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ซ้ำจำนวน 3 รอบๆ ละ 600 นาที ภายใต้ภาวะทดสอบ II ในระบบการไหลต่อเนื่อง แสดง ในรูปที่ 4.40 เมื่อพิจารณาการชะละลายของ Mn ในรูปที่ 4.40(ก) พบว่ามีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานของ Mn ในน้ำใต้ดิน ([Mn]<0.5 mg/L) (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543) ตลอดการทดสอบทั้ง 3 รอบ โดยการชะละลายของ Mn ในซ้ำ 1 มีค่าสูงกว่า (0.01-0.07 mg/L) ซ้ำ 2 (0.00-0.02 mg/L) และ 3 (0.00-0.03 mg/L) ซึ่งที่ซ้ำ 2 และ 3 จะพบชะละลายของ Mn ในอัตราที่ต่ำและค่อนข้างคงที่

สำหรับการชะละลายของ K แสดงในรูปที่ 4.40(ข) พบว่าการชะละลายในซ้ำ 1 มี ปริมาณค่อนข้างสูงในช่วงเริ่มต้นจนถึง 110 นาที (0.55-5.42 mg/L) หลังจากนั้นการชะละลายของ K จึงลดลงจนค่อนข้างคงที่ ในขณะที่การชะละลายของ K ในซ้ำ 2 และ 3 มีปริมาณน้อยและไม่ แตกต่างกัน ทั้งนี้ในมาตรฐานในน้ำใต้ดินไม่มีการระบุความเข้มข้นของ K ไว้ อย่างไรก็ตามเมื่อ เปรียบเทียบการชะละลายของ Mn และ K พบว่าการชะละลายของ K มีค่าสูงกว่า Mn ในทุกรอบของ การซ้ำ เนื่องจากลักษณะการอยู่ของ Mn และ K ในโครงสร้างของ K-OMS2 มีความแตกต่างกัน โดย Mn จะทำพันธะโคเวเลนต์เมทัลออกซิเจนกับ O ซึ่งมีความแข็งแรง ในขณะที่ K จะอยู่ในโพรงที่เป็น ช่องว่างของโครงสร้างจึงมีแรงนึดเหนี่ยวที่อ่อนกว่าและหลุดออกมาได้ง่ายกว่า (Fischel et al., 2015, Sriskandakumar et al., 2009, Wang et al., 2015)



**รูปที่ 4.40** การชะละลายของ (ก) Mn และ (ข) K จากการใช้คอลัมน์ K-OMS2 (coated) ในภาวะ ทดสอบ II

#### 4.4.4.2 การชะละลายของ Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated)

การทดสอบการชะละลายของ Fe จากการใช้งานคอลัมน์ Fe-BTC (coated) จำนวน 1 รอบเป็นเวลา 600 นาที ภายใต้ภาวะทดสอบ II ในระบบการไหลต่อเนื่อง แสดงในรูปที่ 4.41 พบปริมาณการชะละลายอยู่ในช่วง 0.07-0.20 mg/L ทั้งนี้ในมาตรฐานในน้ำใต้ดินไม่มีการระบุ ความเข้มข้นของ Fe ไว้ อย่างไรก็ตาม เนื่องจาก Fe-BTC (coated) ทำหน้าที่ในการดูดซับซึ่งจะมี พื้นที่ที่ใช้ในการดูดซับลดลงหรือหมดลง และจะไม่สามารถนำมาใช้ซ้ำได้จนกว่ามีการ Regeneration การทดสอบการชะละลายของ Fe การใช้งานคอลัมน์ Fe-BTC (coated) จึงทำการทดสอบเพียงรอบ เดียว



ร**ูปที่ 4.41** การชะละลายของ Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) ในภาวะการทดสอบ II

# 4.4.5 การทดสอบประสิทธิภาพ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) พร้อมกัน ในระบบการไหลต่อเนื่อง

จากการหาภาวะทดสอบภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่องที่เหมาะสมของคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ซึ่งพบว่าที่ภาวะทดสอบ II (ความยาวเบด 15 cm อัตราการไหล 5 mL/min ความเข้มข้น As(III) เริ่มต้น 1 mg/L) มีความเหมาะสมที่สุด จึงใช้ภาวะทดสอบดังกล่าวมา ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัด As<sub>total</sub> จาก As (III) เริ่มต้น เมื่อต่อคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เข้าด้วยกันในระบบการไหลต่อเนื่อง ลักษณะการต่อทั้งสองคอลัมน์เข้าด้วยกัน แสดงในรูปที่ 4.42 ผลการศึกษาโดยใช้สภาวะดังกล่าว ที่ pH เริ่มต้น 7 อุณหภูมิ 28°C เป็นเวลา 2,200 นาที พบว่าคอลัมน์แรกซึ่งได้แก่ K-OMS2 (coated) มีปริมาณ As(III) ที่ลดลงและมีค่าค่อนข้างคงที่หลังจาก 120 นาที และยังมีความสามารถในการเปลี่ยน As(III) ให้เป็น As(V) ได้ระดับหนึ่ง ซึ่งตรงกับผล การศึกษาแบบคอลัมน์ K-OMS2 (coated) เดี่ยว ในภาวะทดสอบ II ที่ได้กล่าวไปก่อนหน้า ผลการ ทดสอบครั้งนั้นถูกนำมาใช้ในการคาดการณ์และออกแบบการทดสอบในการต่อทั้งสองคอลัมน์เข้า ด้วยกัน เมื่อภาวะการทำงานของคอลัมน์ K-OMS2 (coated) มีความคงที่หลังจาก 120 นาทีผ่านไป จะพบ As(III) ที่เป็นสารขาเข้าถูกออกซิไดซ์โดย K-OMS2 (coated) เปลี่ยนเป็น As(V) มากกว่า 95% ในขาออก จึงทำการต่อสารขาออกของคอลัมน์แรกเข้ากับคอลัมน์ที่สองซึ่งได้แก่ Fe-BTC (coated) เพื่อให้ Fe-BTC (coated) ทำหน้าที่ดูดซับ As(V) ต่อไป และติดตามสารขาออกของคอลัมน์ที่สองเป็น ปริมาณ As<sub>total</sub> ที่ทั้งระบบสามารถบำบัดได้ ผลการทดสอบแสดงในรูปที่ 4.43 โดยพบว่าการต่อทั้ง สอง คอลัมน์เข้าด้วยกันเพื่อบำบัด As(III) มีความเป็นไปได้ และพบ As<sub>total</sub> ที่ค่อยๆ เบรคทรูออกมา จากคอลัมน์ที่สอง นอกจากนี้ผลการติดตาม pH ของสารละลายในระบบในช่วงเวลา 2,200 นาที พบว่า pH ของสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ K-OMS2 มีค่าใกล้เคียงกับ pH เริ่มต้น (pH 7) และ pH ของสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ Fe-BTC (coated) มีค่าประมาณ 5.5 ซึ่งอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพ ในการดูดซับ As(V) บน Fe-BTC (coated) ลดลง

รูปที่ 4.44(ก) แสดงปริมาณการซะละลายของ Mn และ K จากคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ซึ่งพบว่ามีปริมาณ Mn ถูกซะละลายเล็กน้อย และไม่พบการซะละลายของ K รูปที่ 4.44(ข) แสดง ปริมาณการซะละลายของ Mn K และ Fe จากคอลัมน์ Fe-BTC (coated) พบว่ามีปริมาณ K ถูกซะ ละลายในปริมาณมากในช่วง 40 นาทีแรก (0.06-1.76 mg/L) เนื่องจากลักษณะการอยู่ของ K ใน โครงสร้างทำให้สามารถหลุดได้ง่ายจากคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และถูกตรวจพบที่สารขาออก คอลัมน์ Fe-BTC (coated) หลังจาก 40 นาทีจึงไม่พบการซะละลายของ K อีก ในขณะที่ Mn พบใน ปริมาณที่ไม่แตกต่างจากสารขาออกในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) นอกจากนี้ยังพบว่า Fe ถูกซะ ละลายออกมาในปริมาณน้อย เนื่องจากมีโครงสร้างที่ยึดเกาะกับ BTC ด้วยพันธะโคออดิเนตโควา เลนต์ที่แข็งแรง (Shahid and Nijmeijer, 2014)



**รูปที่ 4.42** ลักษณะการต่อคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เข้าด้วยกันเพื่อใช้ใน ภาวะทดสอบ II



ร**ูปที่ 4.43** กราฟเบรคทรูของ As(III) As(V) และ Astotal เมื่อต่อคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) เข้าด้วยกันภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่องในภาวะทดสอบ II



รูปที่ 4.44 การชะละลายของ (ก) Mn และ K ในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และการชะละลายของ (ข) Mn K Fe ในคอลัมน์ Fe-BTC (coated) จากการต่อคอลัมน์ทั้งสองเข้าด้วยกันภายใต้ระบบการ ไหลต่อเนื่องในภาวะทดสอบ II



# บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

## 5.1 สรุปผลการวิจัย

การขึ้นรูปวัสดุรูพรุนแมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide octahedral molecular sieve ชนิด K-OMS2) และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ (Iron-based metal-organic framework ชนิด Fe-BTC) บนเม็ดเซรามิก ทำได้สำเร็จเป็นครั้งแรกผ่านเทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกล โดยใช้ ความเร็วรอบ 160 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- อัตราส่วนของการเคลือบ K-OMS2:เม็ดเซรามิก และ Fe-BTC:เม็ดเซรามิกที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ 1:10 1:50 และ 1:100 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM/EDS และ Micro-XRF พบว่า อัตราส่วนการเคลือบ 1:50 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะที่สุด

- การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ Nitrogen adsorption-desorption isoterm พบว่า เฟสของ K-OMS2 และ Fe-BTC เปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านการขึ้นรูปโดยพบเฟส Cryptomelane Manganese dioxide และ Corundum ซึ่งเป็นของเม็ดเซรามิกที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ และมีค่าพื้นที่ผิว จำเพาะลดลงเหลือ 0.517 m<sup>2</sup>/g สำหรับ K-OMS2 (coated) และ 0.000 m<sup>2</sup>/g สำหรับ Fe-BTC (coated)

- การหาประจุที่ผิว พบว่าสารทั้งสองชนิดมีประจุที่ผิวเป็นลบที่ pH 6-8 และเข้าสู่ภาวะสมดุล ภายใน 24 ชั่วโมง โดยมีค่า pH<sub>pzc</sub>= 5

- ผลการทดสอบการออกซิไดซ์ As(III) โดย K-OMS2 (coated) และการดูดซับ As(V) โดย Fe-BTC (coated) แบบกะ ที่ pH 5-8 ให้ประสิทธิภาพสูงสุดที่ pH 5>7>6>8 และ 8>7>6>5 ตามลำดับ และมีจลนพลศาสตร์เป็นแบบ Pseudo second order และ Pueudo first order ตามลำดับ

- การทดสอบภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่อง พบว่าการขึ้นรูปด้วยการเคลือบ K-OMS2 และ Fe-BTC บนเม็ดเซรามิกมีความเป็นไปได้ในการใช้งานโดยภาวะทดสอบเหมาะสมได้แก่ ภาวะที่ II (ความเข้มข้นเริ่มต้น As(V) 1 mg/L ความยาวเบด 15 cm และอัตราการไหล 5 mL/min) ในทั้ง 2 คอลัมน์

การศึกษาทีละคอลัมน์ K-OMS2 (coated) ยังคงมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ As(III)
เมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ 3 ซ้ำ และมีการชะละลายของ Mn ที่ไม่เกินค่ามาตรฐานน้ำใต้ดิน (0.5 mg/L)
สำหรับการชะละลายสูงสุดของ K มีค่าประมาณ 5.4 mg/L

Fe-BTC (coated) มีจลนพลศาสตร์การดูดซับเข้ากับแบบจำลองยุน-เนลสัน ที่มี q<sub>o</sub> สูงที่สุด
เท่ากับ 52.60 mg/g (R<sup>2</sup> = 0.8704 และ S.D. = 6.2253) และมีการชะละลายของ Fe ไม่เกิน 0.23 mg/L นอกจากนี้ความจุทะลุของภาวะทดสอบ I II และ III สามารถบำบัดสารหนูไม่ให้เกินมาตรฐาน
(0.01 mg/L) ได้ในเวลา 40 30 และ 40 นาทีแรก ตามลำดับ ซึ่งมีค่า Breakthrough capacity
เท่ากับ 1.16 0.31 และ 0.28 mg/g ตามลำดับ

- การศึกษาโดยการต่อทั้ง 2 คอลัมน์เข้าด้วยกัน พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 2,200 นาที ระบบยัง สามารถบำบัด As<sub>total</sub>ได้ประมาณ 60% และมีการชะละลายของ Mn K และ Fe ต่ำ และมี pH ขา ออกเท่ากับ 5.5

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

- การเคลือบผงวัสดุรูพรุนบนวัสดุทรงกลมแม่แบบด้วยการเทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกล อาจส่งผลต่อโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและเคมี รวมทั้งประสิทธิภาพการทำงานของวัสดุหลังการ ขึ้นรูป จากการศึกษาครั้งนี้ถึงแม้จะใช้วัสดุรูพรุนที่มีความเสถียรและแข็งแรง อย่าง K-OMS2 ที่มี โครงสร้างเป็นแท่งขนาดนาโน และ Fe-BTC ที่เป็นโครงข่ายโลหะ-อินทรีย์ ผลการทดสอบหลังจากขึ้น รูปนั้นพบว่า สมบัติทางกายภาพและเคมีของวัสดุเช่น เฟส พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน มีการ เปลี่ยนแปลงส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานที่ลดลงของวัสดุ ดังนั้นปัจจัยที่ควรคำนึงถึงเมื่อจะนำ เทคนิคการเขย่าหมุนรอบเชิงกลไปใช้ได้แก่

- ชนิด โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุที่จะขึ้นรูป
- ชนิด สมบัติ รูปทรง และขนาดของวัสดุแม่แบบ
- ความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการเคลือบ
- การใช้สารประสาร
- การอบหรือเผาสารหลังการเคลือบ

- K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) จากการศึกษานี้มีการแยกการบรรจุในคอลัมน์ ทั้งนี้เพื่อรักษาสมบัติและอายุการใช้งานของวัสดุทั้งสองซึ่งทำหน้าที่แตกต่างกัน ดังนั้นหากจะมีการ รวม K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ไว้ในคอลัมน์เดียวกัน หรือจะทำการขึ้นรูป K-OMS2 และ Fe-BTC ไว้ด้วยกันบนวัสดุแม่แบบ นั้นจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม และคำนึงถึง วัตถุประสงค์ของการศึกษาและแนวทางการใช้งานประกอบ

- การทดสอบภายใต้ระบบการไหลต่อเนื่องครั้งนี้ พบว่า สภาวะที่ II ได้แก่ การใช้ความเข้มข้น เริ่มต้น As(V) 1 mg/L ความยาวเบด 15 cm และอัตราการไหล 5 mL/min เป็นสภาวะที่เหมาะสม ที่สุดทั้งในคอลัมน์ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) อย่างไรก็ตาม หากการศึกษาไม่มี ข้อจำกัดด้านเวลาและการใช้เครื่องวิเคราะห์ (ICP-OES) จะสามารถหาสภาวะการทดสอบเพื่อให้ได้ค่า ความจุทะลุที่ดีกว่านี้หรือดีที่สุดและใช้ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ให้เต็ม ประสิทธิภาพได้ นอกจากนี้ หากมีความสนใจจะใช้งาน K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated) ในระบบการไหลต่อเนื่องอย่างที่มีประสิทธิภาพควรคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ได้แก่

- ขนาดของ K-OMS2 (coated) และ Fe-BTC (coated)
- ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง ความยาว และจำนวนคอลัมน์
- อัตราการไหล และความเข้มข้นของสารที่ต้องการบำบัด
- pH และอุณหภูมิ ของสารขาเข้าและออก
- สารอินทรีย์ โลหะ และไอออนอื่นๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิของ K-OMS2 (coated)

ແລະ Fe-BTC (coated)

- สภาวะของน้ำต้องการหลังการบำบัด

- การศึกษานี้พบว่า การดูดซับ As(V) ด้วย Fe-BTC (coated) ในระบบการไหลต่อเนื่องมี จลนพลศาสตร์การดูดซับเข้ากับแบบจำลองยุน-เนลสัน ภายใต้ภาวะทดสอบ II ซึ่งเป็นสภาวะที่ เหมาะสม มีค่า R<sup>2</sup> = 0.8704 และ S.D. = 6.2253 นั้น โดยสมการที่ได้จากแบบจำลองยุน-เนลสัน สามารถนำไปใช้ในการคาดการณ์ประสิทธิภาพการบำบัดต่อไปได้ หากมีปัจจัยอื่นๆ เปลี่ยนแปลง ภายในระบบ เช่น ความเข้มข้นของสารขาเข้า อัตราการไหล หรือปริมาณ Fe-BTC ที่ใช้ เป็นต้น

CHULALONGKORN UNIVERSITY

#### รายการอ้างอิง

- Adams, I., F.W, A., Hassan, L. G., S.A, M. and H.U, I. (2010). Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated Carbon. 2: 74-86.
- Addiego, W. P., Liu, W. and Boger, T. (2001). Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. <u>Catalysis Today</u> 69: 25-31.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Arsenic [oneline]. 2007 Available from: https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp ?id=22&tid=3 [20 January 2018]
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR's Substance Priority List [oneline]. 2017 Available from: https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html [15 December 2017]
- Akhtar, F., Andersson, L., Ogunwumi, S., Hedin, N. and Bergström, L. (2014). Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. <u>Journal of the</u> <u>European Ceramic Society</u> 34: 1643-1666.
- Akpomie, K. G. and Dawodu, F. A. (2016). Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. <u>Beni-Suef University Journal of</u> <u>Basic and Applied Sciences</u> 5: 1-12.
- Babaeivelni, K. and Khodadoust, A. P. (2016). Removal of arsenic from water using manganese (III) oxide: Adsorption of As(III) and As(V). <u>J Environ Sci Health A</u> <u>Tox Hazard Subst Environ Eng</u> 51: 277-288.
- Babu, K. F. et al. (2010). Electrocatalytic activity of BasoliteTM F300 metal-organicframework structures. <u>Electrochemistry Communications</u> 12: 632-635.
- Balasubramanian, N. and Madhavan, K. (2001). Arsenic Removal from Industrial Effluent through Electrocoagulation. <u>Chemical Engineering & Technology</u> 24: 519-521.

- Baldovino-Medrano, V. G. et al. (2015). Role of shaping in the preparation of heterogeneous catalysts: Tableting and slip-casting of oxidation catalysts. <u>Catalysis Today</u> 246: 81-91.
- Banerjee, S. and Chattopadhyaya, M. C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. <u>Arabian Journal of Chemistry</u> 10: S1629-S1638.
- Begerow, J., Dunemann, L. and Sur, R. (2012). <u>Arsenic species (As(III), As(V),</u> <u>monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid) [Biomonitoring Methods, 2000]</u>.
  7, The MAK Collection for Occupational Health and Safety: 97-117.
- Bissen, M., Vieillard-Baron, M.-M., Schindelin, A. J. and Frimmel, F. H. (2001). TiO<sub>2</sub>catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. <u>Chemosphere</u> 44: 751-757.
- Chaudhry, S. A., Zaidi, Z. and Siddiqui, S. I. (2017). Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): gling and process optimization. Journal of Molecular Liquids 229: 230-240.
- Chen, X., Shen, Y.-F., Suib, S. L. and O'young, C. L. (2002). Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M–OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants. <u>Chemistry of Materials</u> 14: 940-948.
- Chintakovid, W., Visoottiviseth, P., Khokiattiwong, S. and Lauengsuchonkul, S. (2008). Potential of the hybrid marigolds for arsenic phytoremediation and income generation of remediators in Ron Phibun District, Thailand. <u>Chemosphere</u> 70: 1532-1537.
- Cook, W. G. and Olive, R. P. (2012). Pourbaix diagrams for the iron-water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. <u>Corrosion</u> <u>Science</u> 55: 326-331.
- Corum, K., Abbaspour Tamijani, A. and Mason, S. (2018). Density Functional Theory Study of Arsenate Adsorption onto Alumina Surfaces. <u>Minerals</u> 8: 3-18.

- Dmitrieva, I. B., Tikhomolova, K. P., Chukhno, A. S., Prokopovich, P. P. and Starov, V. M. (2007). Investigation of the electrosurface properties of NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in azole solutions. <u>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</u> 300: 315-320.
- Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M. (1995). Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. <u>Water Research</u> 29: 297-305.
- Du, M., Li, L., Li, M. and Si, R. (2016). Adsorption mechanism on metal organic frameworks of Cu-BTC, Fe-BTC and ZIF-8 for CO2 capture investigated by Xray absorption fine structure. <u>RSC Advances</u> 6: 62705-62716.
- Dziubek, J. (2017). Arsenic removal from industrial wastewater. EDP Sciences 17: 1-8.
- El-Kamash, A. M. (2008). Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs+ and Sr2+ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. J Hazard Mater 151: 432-445.
- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J. and Wennrich, R. (2001). Application of natural zeolites for preconcentration of arsenic species in water samples. Journal of <u>Environmental Monitoring</u> 3: 22-26.
- Feng, L. et al. (2014). MnO2 prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery. <u>Nanoscale Res Lett</u> 9: 290.
- Fischel, M. H., Fischel, J. S., Lafferty, B. J. and Sparks, D. L. (2015). The influence of environmental conditions on kinetics of arsenite oxidation by manganeseoxides. <u>Geochem Trans</u> 16: 15.
- Freiding, J., Patcas, F.-C. and Kraushaar-Czarnetzki, B. (2007). Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix. <u>Applied Catalysis A: General</u> 328: 210-218.
- Garces, H. F. et al. (2014). Formation of Platinum (Pt) Nanocluster Coatings on K-OMS2 Manganese Oxide Membranes by Reactive Spray Deposition Technique (RSDT) for Extended Stability during CO Oxidation. <u>Advances in Chemical</u> <u>Engineering and Science</u> 04: 23-35.

- Garcia, E. R. et al. (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal- Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate. <u>Materials (Basel)</u> 7: 8037-8057.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. (1982). <u>Adsorption, Surface Area and Porosity</u>. 2. London: Academic press inc.
- Iyer, A. et al. (2012). Water Oxidation Catalysis using Amorphous Manganese Oxides, Octahedral Molecular Sieves (OMS- 2), and Octahedral Layered (OL- 1) Manganese Oxide Structures. <u>The Journal of Physical Chemistry C</u> 116: 6474-6483.
- Iyer, A. et al. (2010). Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2- propanol oxidation. <u>Applied Catalysis A:</u> <u>General</u> 375: 295-302.
- Khan, N. A., Hasan, Z. and Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. <u>J Hazard Mater</u> 244-245: 444-456.
- Kim, M.-J. and Nriagu, J. (2000). Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. <u>Science of The Total Environment</u> 247: 71-79.
- Kołody**ń**ska, D. et al. (2010). Chromium and Arsenic Removal in the Presence of Complexing Agent of New Generation. <u>Wastewater treatment</u>: 111-114.
- Kumar, P. S., Flores, R. Q., Sjostedt, C. and Onnby, L. (2016). Arsenic adsorption by ironaluminium hydroxide coated onto macroporous supports: Insights from X-ray absorption spectroscopy and comparison with granular ferric hydroxides. <u>J</u> <u>Hazard Mater</u> 302: 166-174.
- Lambert, T. N. et al. (2009). Synthesis and Characterization of Titania–Graphene Nanocomposites. <u>The Journal of Physical Chemistry C</u> 113: 19812-19823.
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B. and Bollinger, J.-C. (2002). Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. <u>Journal of Colloid and</u> <u>Interface Science</u> 255: 52-58.

- Lenoble, V., Laclautre, C., Serpaud, B., Deluchat, V. and Bollinger, J. C. (2004). As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO<sub>2</sub>-loaded polystyrene resin. <u>Sci Total Environ</u> 326: 197-207.
- Lu, P. and Zhu, C. (2010). Arsenic Eh-pH diagrams at 25°C and 1 bar. <u>Environmental</u> <u>Earth Sciences</u> 62: 1673-1683.
- Luekittisup, P. et al. (2015). Removal of Chlorinated Chemicals in H2Feedstock Using Modified Activated Carbon. <u>Journal of Chemistry</u> 2015: 1-9.
- Luo, J., Zhang, Q., Huang, A. and Suib, S. L. (2000). Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane- type octahedral molecular sieves. <u>Microporous and Mesoporous Materials</u> 35-36: 209-217.
- Majano, G., Ingold, O., Yulikov, M., Jeschke, G. and Pérez-Ramírez, J. (2013). Roomtemperature synthesis of Fe–BTC from layered iron hydroxides: the influence of precursor organisation. <u>CrystEngComm</u> 15: 9885-9892.
- Millanar, J. M., Yodsa-Nga, A., Luna, M. D. D. and Wantala, K. Thermal Catalytic Oxidation of Toluene by K- OMS 2 Synthesized via Novel Uncalcined Route. ใน International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering (BCEE-2014) March 17-18, 2014 Dubai (UAE), 2014.
- Mohan, D. and Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. Journal of Hazardous Materials 142: 1-53.
- Nandasiri, M. I., Jambovane, S. R., Mcgrail, B. P., Schaef, H. T. and Nune, S. K. (2016). Adsorption, separation, and catalytic properties of densified metal-organic frameworks. <u>Coordination Chemistry Reviews</u> 311: 38-52.
- O'day. (2006). Chemistry and Mineralogy of Arsenic. <u>Elements</u> 2: 77-83.
- Paseta, L., Simón-Gaudó, E., Gracia-Gorría, F. and Coronas, J. (2016). Encapsulation of essential oils in porous silica and MOFs for trichloroisocyanuric acid tablets used for water treatment in swimming pools. <u>Chemical Engineering Journal</u> 292: 28-34.

- Pettine, M., Campanella, L. and Millero, F. J. (1999). Arsenite oxidation by  $H_2O_2$  in aqueous solutions. <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> 63: 2727-2735.
- Phanthasri, J. et al. (2018). Enhancement of arsenite removal using manganese oxide coupled with iron (III) trimesic. <u>Applied Surface Science</u> 427: 545-552.
- Qiu, G. et al. (2011). Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties. <u>Chemistry of Materials</u> 23: 3892-3901.
- Rahman, I. M., Begum, Z. A., Sawai, H., Maki, T. and Hasegawa, H. (2013). Decontamination of spent iron-oxide coated sand from filters used in arsenic removal. <u>Chemosphere</u> 92: 196-200.
- Rau, I., Gonzalo, A. and Valiente, M. (2003). Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. <u>Reactive and Functional Polymers</u> 54: 85-94.
- Rotaru, P. et al. (2005). The influence of the tabletting pressure upon the textural and diffusional properties of a Fe2O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. <u>Microporous and Mesoporous</u> <u>Materials</u> 83: 159-164.
- Sadaf, S. and Bhatti, H. N. (2013). Evaluation of peanut husk as a novel, low cost biosorbent for the removal of Indosol Orange RSN dye from aqueous solutions: batch and fixed bed studies. <u>Clean Technologies and Environmental</u> <u>Policy</u> 16: 527-544.
- Saputra, E. et al. (2013). Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. <u>Applied Catalysis B: Environmental</u> 142-143: 729-735.
- Schurz, F. et al. (2009). Octahedral molecular sieves of the type K-OMS-2 with different particle sizes and morphologies: Impact on the catalytic properties in the aerobic partial oxidation of benzyl alcohol. <u>Applied Catalysis A: General</u> 355: 42-49.

- Sekine, T. and Nakatani, K. (2002). Intraparticle Diffusion and Adsorption Isotherm for Sorption in Silica Gel Studied by Single- Microparticle Injection and Microabsorption Methods. <u>Langmuir</u> 18: 694-697.
- Seredych, M., Rossin, J. A. and Bandosz, T. J. (2011). Changes in graphite oxide texture and chemistry upon oxidation and reduction and their effect on adsorption of ammonia. <u>Carbon</u> 49: 4392-4402.
- Shahid, S. and Nijmeijer, K. (2014). High pressure gas separation performance of mixedmatrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC). <u>Journal of</u> <u>Membrane Science</u> 459: 33-44.
- Sharma, V. K. and Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. <u>Environment International</u> 35: 743-759.
- Shih, Y.-J., Huang, R.-L. and Huang, Y.-H. (2015). Adsorptive removal of arsenic using a novel akhtenskite coated waste goethite. <u>Journal of Cleaner Production</u> 87: 897-905.
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). <u>Pure and Applied Chemistry</u> 54: 2201-2218.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2001). <u>United Nations Synthesis Report on Arsenic</u> <u>in Drinking Water</u>. British Geological Survey: Wallingford.
- Song, W. et al. (2015). Effect of treatment with different bases on the catalytic properties of TS-1/SiO2 extrudates in propylene epoxidation. <u>Microporous and Mesoporous Materials</u> 212: 48-55.
- Sriskandakumar, T. et al. (2009). Green Decomposition of Organic Dyes Using Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide Catalysts. <u>The Journal of Physical Chemistry</u> <u>A</u> 113: 1523-1530.
- Stillwell, W. D. (1957). Preformed Catalysts and Techniques of Tableting. <u>Industrial &</u> <u>Engineering Chemistry</u> 49: 245-249.

- Sultana, S. et al. (2017). Synthesis and catalytic performances of K-OMS-2, Fe/K-OMS-2 and Fe-K-OMS-2 in post plasma-catalysis for dilute TCE abatement. <u>Catalysis</u> <u>Today</u>:
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Ho, Y. S. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized Pinus sylvestris sawdust: adsorption on a fixed-bed column. <u>J Hazard Mater</u> 123: 135-144.
- Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T. and Subramanian, K. S. (2003). Arsenic Removal from Drinking Water using Iron Oxide-Coated Sand. <u>Water, Air, and</u> <u>Soil Pollution</u> 142: 95-111.
- Townsend, H. E. (1970). Potential-pH diagrams at elevatedtemperature for the system Fe-H2O. <u>Corrosion Science</u> 10: 343-358.
- Visoottiviseth, P., Francesconi, K. and Sridokchan, W. (2002). The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. <u>Environmental Pollution</u> 118: 453-461.
- Wang, C., Ma, J., Liu, F., He, H. and Zhang, R. (2015). The Effects of Mn2+ Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane- Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts. <u>The Journal of Physical Chemistry C</u> 119: 23119-23126.
- Wei, M. et al. (2015). The facile synthesis of a magnetic OMS-2 catalyst for decomposition of organic dyes in aqueous solution with peroxymonosulfate. <u>New Journal of Chemistry</u> 39: 6395-6403.
- Williams, M., Fordyce, F., Paijitprapapon, A. and Charoenchaisri, P. (1996). Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. <u>Environmental Geology</u>, 21: 16–33.
- World Health Organization. Arsenic [oneline]. 2017 Available from: http://www.who.int/ mediacentre/factsheets/fs372/en/ [2 February 2018]

- Wu, M. H., Shi, J. and Deng, H. P. (2018). Metal doped manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts for degradation of diclofenac in the presence of peroxymonosulfate. <u>Arabian Journal of Chemistry</u>:
- Wu, Z., You, L., Xiang, H. and Jiang, Y. (2006). Comparison of dye adsorption by mesoporous hybrid gels: understanding the interactions between dyes and gel surfaces. <u>J Colloid Interface Sci</u> 303: 346-352.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M. (2015). Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone. <u>Desalination and Water Treatment</u> 55: 1026-1039.
- Yang, F., Liu, Y., Gao, L. and Sun, J. (2010). pH-Sensitive Highly Dispersed Reduced Graphene Oxide Solution Using Lysozyme via an in Situ Reduction Method. <u>The Journal of Physical Chemistry C</u> 114: 22085-22091.
- Yin, H., Kong, M., Gu, X. and Chen, H. (2017). Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in bath and column modes. <u>Journal of Cleaner Production</u> 166: 88-97.
- Yodsa-Nga, A., Millanar, J. M., Neramittagapong, A., Khemthong, P. and Wantala, K. (2015). Effect of manganese oxidative species in as-synthesized K-OMS 2 on the oxidation of benzene. <u>Surface and Coatings Technology</u> 271: 217-224.
- Zhao, M. and Liu, P. (2009). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder. <u>Desalination</u> 249: 331-336.
- Zhu, B.-J. et al. (2012). Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic Metal–Organic Coordination Polymers Prepared by Solvothermal Method and Their Application in Efficient As(V) Removal from Aqueous Solutions. <u>The Journal of Physical Chemistry C</u> 116: 8601-8607.
- Zukal, A., Opanasenko, M., Rubeš, M., Nachtigall, P. and Jagiello, J. (2015). Adsorption of pentane isomers on metal- organic frameworks Cu- BTC and Fe- BTC. <u>Catalysis Today</u> 243: 69-75.

กรมควบคุมมลพิษ. (2541). <u>โครงการสำรวจและวิเคราะห์เพื่อจัดทำแผนปฏิบัติการฟื้นฟูสภาพการ</u> <u>ปนเปื้อนของสารหนูที่อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช</u>. 1, กรุงเทพมหานคร: ม. ป.ท.

- กรมทรัพยากรน้ำบาดาล. โครงการศึกษาการปนเปื้อนและการวางเครือข่ายเฝ้าระวังการปนเปื้อนของ สารพิษในแหล่งน้ำใต้ดินในพื้นที่อำเภอทับคล้อ อำเภอวังทรายพูน จังหวัดพิจิตร และ อำเภอวังโป่ง จังหวัดเพชรบูรณ์ [ออนไลน์]. 2554 แหล่งที่มา: <u>http://www.dgr.</u> <u>go.th/newproject/54/</u> [2 สิงหาคม 2560]
- กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. กำหนดหลักเกณฑ์และมาตรการในทางวิชาการสำหรับ การป้องกันด้านสาธารณสุขและการป้องกันในเรื่องสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ [ออนไลน์]. 2551 แหล่งที่มา: <u>http://chemlab.pkru.ac.th/images/stories/download/</u> [23 มกราคม 2561]
- คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดิน [ออนไลน์]. 2543 แหล่งที่มา: http://infofile.pcd.go.th/law/3\_16\_water.pdf?CFID=2229327&CFTOKEN=17561 810 [4 สิงหาคม 2560]
- คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. กำหนดมาตรฐานคุณภาพดิน [ออนไลน์]. 2547 แหล่งที่มา: http://infofile.pcd.go.th/law/9\_1\_soil.pdf?CFID=2229327&CFTOKEN=17561810 [2 พฤศจิกายน 2560]
- จักรภพ พันธศรี. (2560). <u>การเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดสารอาร์เซไนต์โดยใช้แมงกานีสออกไซด์</u> <u>ร่วมกับวัสดุโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์</u>. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2555). <u>โครงการสำรวจการกระจายตัวและ</u> <u>แหล่งที่มาการปนเปื้อนโลหะหนักในเขตพื้นที่แหล่งแร่ทองคำภูทับฟ้า ต.เขาหลวง อ.วังสะ</u> <u>พุง จ.เลย</u>. 1. กรุงเทพมหานคร: บริษัท จรัลสนิทวงศ์ การพิมพ์ จำกัด.
- สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2559). <u>โครงการตรวจวิเคราะห์ผลกระทบ</u> <u>สิ่งแวดล้อมบริเวณพื้นที่แหล่งแร่ทองคำ จังหวัดพิจิตร เพชรบูรณ์ และพิษณุโลก</u>. กรุงเทพมหานคร: กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่.

สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. (2541). <u>สารหนู (Arsenic)</u>. 2. กรุงเทพมหานคร: บริษัท อินทิเกรเต็ด โปรโมชัน เทคโนโลยี จำกัด.





Ints.	Concentration (mg/L)
110	0
5600	0.2
11085	0.4
21708	0.8
27531	1

**ตาราง ก.1** ข้อมูลกราฟมาตรฐานของสารหนู ความเข้มข้น 0-1 mg/L



**รูปที่ ก.1** แสดงกราฟมาตฐานของสารหนู ความเข้มข้น 0-1 mg/L

Abs.	Concentration (mg/L)
-0.00044	0
0.10321	0.5
0.19874	1
0.3417	2

**ตาราง ก.2** ข้อมูลกราฟมาตรฐานของ Mn ความเข้มข้น 0-1 mg/L



**รูปที่ ก.2** แสดงกราฟมาตฐานของ Mn ความเข้มข้น 0-1 mg/L

ตาราง ก.3	ข้อมูลกราฟม	าตรฐานของ	K คว	ามเข้มข้น	0-30	mg/L
-----------	-------------	-----------	------	-----------	------	------

Abs.	Concentration (mg/L)				
0.00283	0				
0.55324	10				
1.0423	20				
1.3879	30				
and the second sec					



**รูปที่ ก.3** แสดงกราฟมาตรฐานของ K ความเข้มข้น 0-30 mg/L

**ตาราง ก.4** ข้อมูลกราฟมาตรฐานของ Fe ความเข้มข้น 0-4 mg/L

Abs	Concentration (mg/L)
-0.00073	0
0.06448	1
0.11077	2
0.18041	4



**รูป ก.4** แสดงกราฟมาตรฐานของ Fe ความเข้มข้น 0-4 mg/L



ความเข้มข้น As(lll) เริ่มต้น 4.9525 ppm								
ปริมาณเรซิน	ครั้ง 1	ครั้ง 2	ครั้ง3	Average				
0.5 g	4.713	4.716	4.693	4.707333				
1 g	1 g 4.304		4.288	4.306333				
2 g	3.563	3.651	3.559	3.591				

ตาราง ข.1 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพเรซินแลกเปลี่ยนประจุสำหรับ As(III)

ตาราง ข.2 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพเรซินแลกเปลี่ยนประจุสำหรับ As(V)

ความเข้มข้น As(V) เริ่มต้น  3.394 ppm							
ปริมาณเรซิน	ครั้ง 1	ครั้ง 2	ครั้ง3	Average			
0.5 g	0.6788	0.9523	0.7238	0.784967			
1 g	0.4975	0.346	0.2398	0.3611			
2 g	0.0492 0.0418		0.0333	0.041433			

**ตาราง ข.3** ข้อมูลการทดลองประจุผิวที่เป็นศูนย์ (Point of Zero Charge, pH<sub>pzc</sub>) ของ K-OMS2 ในน้ำ DI

มาลา ตั้วโมเร	สั่วโจแจ	PH 5 6 11		รณ์ม <sub>ุ่มห</sub> ือวิทย		าลัย <sub>pH 7</sub>		рН 8	
P 9 P 1	0 9 991 /	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	ΔрН	ค่า pH	ΔрН
15:20	0	5.2	0	6	0	7	0	8.2	0
16:20	1	5.2	0	6	0	6.4	-0.6	7	-1.2
17:20	2	5.2	0	5.5	-0.5	6.4	-0.6	6.4	-1.8
18:20	3	5.2	0	5.5	-0.5	6	-1	6.4	-1.8
15:20	24	5.2	0	5.5	-0.5	5.7	-0.3	6	-2.2
15:20	48	5.2	0	5.5	-0.5	5.7	-0.3	6	-2.2
15:20	72	5.2	0	5.5	-0.5	5.7	-0.3	6	-2.2

เวลา ชั่วโมง	สั่วโมเต	pH 5		рН б		рН 7		рН 8	
	J 1991/	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн
15:20	0	5.2	0	6	0	7	0	8.2	0
16:20	1	5.2	0	5.7	-0.3	6.4	-0.6	6.4	-1.8
17:20	2	5.2	0	5.2	-0.8	5.7	-1.3	6	-2.2
18:20	3	5.2	0	5.2	-0.8	5.2	-1.3	5.7	-2.5
15:20	24	5.2	0	5.2	-0.8	5.2	-1.3	5.5	-2.7
15:20	48	5.2	0	5.2	-0.8	5.2	-1.3	5.5	-2.7
15:20	72	5.2	0	5.2	-0.8	5.2	-1.3	5.5	-2.7

**ตาราง ข.4** ข้อมูลการทดลองประจุผิวที่เป็นศูนย์ (Point of Zero Charge, pH<sub>pzc</sub>) ของ Fe-BTC ในน้ำ DI

**ตาราง ข.5** ข้อมูลการทดลองประจุผิวที่เป็นศูนย์ (Point of Zero Charge, pH<sub>pzc</sub>) ของ K-OMS2 (coated)

Time	рН 5		pH 6		pH 7		рН 8	
(min)	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	∆рн	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн
0	5.2	-	6	CARE DE	7.2	-	8.2	-
5	5.2	0	6	0	6.8	-0.4	7.6	-0.6
10	5.2	0	5.7	-0.3	6.8	-0.4	7.8	-0.4
15	5.2	1011	ลง 5.7 ณั	-0.3	6.8 8	-0.4	7.8	-0.4
30	5.2	GHOLA	LO 5.4 KO	<b>-</b> 0.3	6.4	-0.8	7.6	-0.6
60	5.2	0	5.4	-0.3	6.4	-0.8	7.8	-0.4
90	5.2	0	5.7	-0.3	6.8	-0.4	7.8	-0.4
120	5.2	0	5.7	-0.3	6.6	-0.6	7.8	-0.4
180	5.2	0	5.7	-0.3	6.6	-0.6	7.8	-0.4
72 (h)	5.2	0	5.7	-0.3	6.8	-0.4	7.8	-0.4
Time e	рН	5	рН	6	рН	7	рН	8
---------	--------	-----	--------	------	--------	------	--------	------
lime	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн	ค่า pH	Δрн
0	5.2	-	6	-	7.2	-	8.2	-
5	5.2	0	5.7	-0.3	7	-0.2	7.8	-0.4
10	5.2	0	5.7	-0.3	7	-0.2	7.8	-0.4
15	5.2	0	5.7	-0.3	7	-0.2	7.8	-0.4
30	5.2	0	5.7	-0.3	7	-0.2	7.6	-0.6
60	5.2	0	5.7	-0.3	6.8	-0.4	7.8	-0.4
90	5.2	0	5.7	-0.3	6.6	-0.6	7.6	-0.6
120	5.2	0	5.7	-0.3	6.4	-0.8	7.4	-0.8
180	5.2	0 🥖	5.7	-0.3	5.7	-1.5	7.4	-0.8
48 (h)	5.2	0	5.4	-0.6	5.7	-1.5	5.7	-2.5
120 (h)	5.2	0	5.2	-0.8	5.2	-2	5.2	-3

**ตาราง ข.6** ข้อมูลการทดลองประจุผิวที่เป็นศูนย์ (Point of Zero Charge, pH<sub>pzc</sub>) ของ Fe-BTC (coated)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

Time	ครั้งที	1	ครั้งที่ 2			
(min)	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	SD	Average
0	4.9525	1	4.9525	1	0	1
5	3.5547848	0.71777583	3.3724232	0.6809537	0.0260372	0.6993648
10	3.1584016	0.63773884	3.07102	0.6200949	0.0124761	0.6289169
15	2.4998736	0.50477004	2.431488	0.4909617	0.0097639	0.4978659
30	2.108556	0.42575588	2.1541464	0.4349614	0.0065093	0.4303586
60	1.1245632	0.2270698	1.3778432	0.2782117	0.0361627	0.2526407
90	0.7128566	0.14393873	0.79428608	0.1603808	0.0116263	0.1521598
120	0.4452662	0.08990737	0.35180592	0.071036	0.0133441	0.0804717
180	0.1281597	0.02587777	0.2241528	0.0452605	0.0137057	0.0355692

**ตาราง ข.7** ข้อมูลการกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 5

**ตาราง ข.8** ข้อมูลการกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 6

Time	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2			
(min)	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	SD	AV
0	4.9525	1	4.9525	1	0	1
5	3.362292	0.678908	3.4040832	0.687346431	0.005966853	0.683127229
10	2.8202728	0.5694645	2.5910544	0.5231811	0.032727286	0.546322786
15	2.0085104	0.4055549	1.99458	0.402742049	0.001988951	0.40414845
30	2.0933592	0.4226874	1.96292	0.396349319	0.018623815	0.409518344
60	1.1701536	0.2362753	1.2018136	0.242668067	0.004520343	0.239471701
90	0.9535992	0.1925491	0.88432712	0.178561761	0.009890511	0.185555408
120	0.4913632	0.0992152	0.52276992	0.105556773	0.004484181	0.102385979
180	0.2298516	0.0464112	0.2241528	0.045260535	0.000813662	0.045835881

Time	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 1 ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 2		
(min)	Concentration		Concentration		SD	Average
. ,	(mg/L)	C/C <sub>0</sub>	(mg/L)	C/C <sub>0</sub>		
0	4.9525	1	4.9525	1	0	1
5	3.5953096	0.7259585	3.115344	0.629044725	0.068528406	0.677501625
10	2.8063424	0.5666517	3.3065704	0.66765682	0.071421426	0.617154245
15	2.9988352	0.6055195	2.6961656	0.544404967	0.043214483	0.574962221
30	2.228864	0.4500483	2.0971584	0.423454498	0.018804629	0.436751378
60	1.0523784	0.2124944	1.21979648	0.246299138	0.023903576	0.229396757
90	0.9384024	0.1894805	0.8079632	0.163142494	0.018623815	0.176311519
120	0.6306672	0.1273432	0.49984808	0.100928436	0.018678059	0.114135818
180	0.2002178	0.0404276	0.17881568	0.036106144	0.003055752	0.038266887

**ตาราง ข.9** ข้อมูลการกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 7

**ตาราง ข.10** ข้อมูลการกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 8

Time	ครั้งที่ 1		ครั้งที่	ครั้งที่ 2		
(min)	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	SD	Average
0	4.9525	Q1	4.9525	1	0	1
5	3.5357888	0.7139402	3.4420752	0.6950177	0.0133802	0.704479
10	3.1204096	0.6300676	2.8987896	0.5853184	0.0316424	0.607693
15	2.31118	0.4666694	2.6366448	0.5323866	0.0464691	0.499528
30	1.8920016	0.3820296	G 1.747632	0.3528787	0.0206128	0.3674542
60	1.152424	0.2326954	1.3689784	0.2764217	0.0309191	0.2545585
90	0.8560864	0.1728594	0.8934452	0.1804029	0.005334	0.1766312
120	0.690188	0.1393615	0.609645	0.1230984	0.0114998	0.13123
180	0.25923208	0.0523437	0.2621448	0.0529318	0.0004159	0.0526377

	рН 5		pH 6		pH 7		рН 8	
Time (min)	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>	Concentration (mg/L)	C/C0	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>
0	5.334	1	5.334	1	5.334	1	5.334	1
5	5.256	0.985377	4.933	0.924822	5.126	0.961005	4.637	0.869329
10	5.131	0.961942	4.475	0.838958	4.691	0.879453	4.003	0.750469
15	4.964	0.930634	3.923	0.735471	4.343	0.814211	3.456	0.647919
30	4.616	0.865392	2.864	0.536933	3.339	0.625984	2.167	0.406262
60	4.11	0.770529	1.767	0.331271	2.114	0.396325	0.9502	0.17814
90	3.701	0.693851	1.232	0.230971	1.424	0.266967	0.4052	0.075966
120	3.363	0.630484	0.8818	0.165317	0.9236	0.173153	0.2581	0.048388
180	2.889	0.54162	0.5221	0.097882	0.2527	0.047375	0.1225	0.022966

**ตาราง ข.11** ข้อมูลการดูดซับ As(V) ด้วย Fe-BTC (coated) แบบกะ ที่ pH 5 6 7 และ 8

**ตาราง ข.12** ข้อมูลการคำนวณประสิทธิภาพกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 5

Time	Concentration	ประสิทธิภาพกำจัด As(III) (ลิควาวความข้าเข้าเริ่มต้า)	ประสิทธิภาพกำจัด As(III) (ดิดอาวุดอาวุนตั้งต้นแต่ละต่วงเวลา )
(min)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/g)
0	4.9525000	าลงกรถ <sup>0.00000</sup> ิทยาลัง	0.0000000
5	3.4636040	2.965928	2.9659283
10	3.1147108	3.660935	0.6950064
15	2.4656808	4.953823	1.2928884
30	2.1313512	5.619818	0.6659952
60	1.2512032	7.373101	1.7532829
90	0.7535713	8.364400	0.9912986
120	0.3985361	9.071641	0.7072414
180	0.1761562	9.514629	0.4429878

Time	Concentration	ประสิทธิภาพกำจัด As(III) (คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น)	ประสิทธิภาพกำจัด As(III) (คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา )
(min)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/g)
0	4.9525000	0.000000	0.0000000
5	3.3831876	3.126120	3.1261203
10	2.7056636	4.475770	1.3496494
15	2.0015452	5.878396	1.4026263
30	2.0281396	5.825419	-0.0529769
60	1.1859836	7.503021	1.6776016
90	0.9189632	8.034934	0.5319132
120	0.5070665	8.855445	0.8205113
180	0.2270022 🥔	9.413342	0.5578970

**ตาราง ข.13** ข้อมูลการคำนวณประสิทธิภาพกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 6

**ตาราง ค.14** ข้อมูลการคำนวณประสิทธิภาพกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 7

T:	Concentration	ประสิทธิภาพกำจัด As(III)	ประสิทธิภาพกำจัด As(III)
(maine)	(mg/L)	(คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น)	(คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา )
(min)	at pH 5	(mg/g)	(mg/g)
0	4.9525	0.0000	0.0000
5	3.3553	3.1753	3.1753
10	3.0565	3.7695	0.5942
15	2.8475	4.1849	0.4154
30	2.1630	5.5457 ERS	1.3608
60	1.1361	7.5873	2.0416
90	0.8732	8.1100	0.5227
120	0.5653	8.7222	0.6122
180	0.1895	9.4692	0.7470

Time	Concentration	ประสิทธิภาพกำจัด As(III) (คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น)	ประสิทธิภาพกำจัด As(III) (คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา )
(min)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/g)
0	4.95250000	0.0000	0.0000
5	3.48893200	2.9155	2.9155
10	3.00959960	3.8703	0.9548
15	2.47391240	4.9374	1.0671
30	1.81981680	6.2404	1.3030
60	1.26070120	7.3542	1.1138
90	0.87476580	8.1230	0.7688
120	0.64991648	8.5709	0.4479
180	0.26068844	9.3462	0.7754

**ตาราง ข.15** ข้อมูลการคำนวณประสิทธิภาพกำจัด As(III) ด้วย K-OMS2 (coated) แบบกะ ที่ pH 8

**ตาราง ข.16** ข้อมูลการคำนวณความจุการดูดซับ As(V) ด้วย Fe-BTC (coated) แบบกะ ที่ pH 5

Time (min)	Concentration (mg/L)	ความจุการดูดซับ (คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น) (mg/g)	ความจุการดูดซับ (คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา ) (mg/g)
0	5.33400	0.00000	0.00000
5	5.25600	0.15569	0.15569
10	5.13100	<u>ยกรณ์</u> 0.40519 พยาลั	0.24950
15	4.96400	DNGK0 0.73852	0.33333
30	4.61600	1.43313	0.69461
60	4.11000	2.44311	1.00998
90	3.70100	3.25948	0.81637
120	3.36300	3.93413	0.67465
180	2.88900	4.88024	0.94611

Time	Concontration	ความจุการดูดซับ	ความจุการดูดซับ
(min)	(mg(L)	(คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น)	(คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา )
(11)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/g)
0	5.3340	0.0000	0.0000
5	4.9330	0.8036	0.8036
10	4.4750	1.7214	0.9178
15	3.9230	2.8277	1.1062
30	2.8640	4.9499	2.1222
60	1.7670	7.1483	2.1984
90	1.2320 🥏	8.2204	1.0721
120	0.8818	8.9222	0.7018
180	0.5221	9.6431	0.7208

**ตาราง ข.17** ข้อมูลการคำนวณความจุการดูดซับ As(V) ด้วย Fe-BTC (coated) แบบกะ ที่ pH 6

ตาราง ข.18 ข้อมูลการคำนวณความจุการดูดซับ As(V) ด้วย Fe-BTC (coated) แบบกะ ที่ pH 7

Time	Concentration	ความจุการดูดซับ	ความจุการดูดซับ
(min)	(mg/L)	(คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น)	🦉 (คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา )
	(TTG/L)	(mg/g)	(mg/g)
0	5.334	0.000000	a El 0.000000
5	5.126	0.416834	O.416834
10	4.691	1.288577	0.871743
15	4.343	1.985972	0.697395
30	3.339	3.997996	2.012024
60	2.114	6.452906	2.454910
90	1.424	7.835671	1.382766
120	0.9236	8.838477	1.002806
180	0.2527	10.182966	1.344489

Time (min)	Concentration (mg/L)	ความจุการดูดซับ (คิดจากความเข้มข้นเริ่มต้น) (mg/g)	ความจุการดูดซับ (คิดจากความเข้มข้นแต่ละช่วงเวลา ) (mg/g)
0	5.334	0.0000	0.0000
5	4.637	1.3940	1.3940
10	4.003	2.6620	1.2680
15	3.456	3.7560	1.0940
30	2.167	6.3340	2.5780
60	0.9502	8.7676	2.4336
90	0.4052	9.8576	1.0900
120	0.2581	10.1518	0.2942
180	0.1225	10.4230	0.2712

**ตาราง ข.19** ข้อมูลการคำนวณความจุการดูดซับ As(V) ด้วย Fe-BTC (coated) แบบกะ ที่ pH 8



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University



Time (min)	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>
0	5.152	1
3	3.3002384	0.640574
15	4.6261592	0.897935
30	5.1897072	1.007319
45	5.4429872	1.05648
90	5.7722512	1.12039
120	5.895092	1.144234
180	6.0166664	1.167831

**ตารางที่ ค.1** ข้อมูลการทดสอบเบื่องต้นของ K-OMS2 (coated) ในการกำจัด AS(III) 5 mg/L

**ตารางที่ ค.2** ข้อมูลการทดสอบเบื่องต้นของ Fe-BTC (coated) ในการกำจัด AS(V) 3 mg/L

Time (min)	Concentration (mg/L)	C/C <sub>0</sub>
0	2.427	1
4	1.888	0.777915
15	1.838	0.757314
30	1.912	0.787804
45	1.944	0.800989
60	1.951	0.803873
90	1.969	0.81129
120	GHULALONG 1.973 NONWERST	Y 0.812938
180	2.013	0.829419

Timo	Concentration (mg/L)									
(min)	As(III) after resin	Calculated As(III) after resin	Astotal	As(V)	As(V) lost	Oxidation(%)	рН			
0	1.0480	1.0480	1.0480	0.0000	0.0000	0.0000	7.0			
8	0.3051	0.3864	0.0216	-0.3648	1.0264	-132.7461	5.2			
9	0.3563	0.4512	0.0232	-0.4280	1.0248	-138.6277	5.2			
20	0.1048	0.1327	0.1338	0.0011	0.9142	-87.1296	5.2			
40	0.1071	0.1356	1.0490	0.9134	-0.0010	87.2489	5.5			
60	0.1488	0.1884	1.0820	0.8936	-0.0340	88.5076	6.4			
80	0.2078	0.2632	1.0640	0.8008	-0.0160	77.9429	6.4			
130	0.1748	0.2214	1.0670	0.8456	-0.0190	82.5032	6.4			
170	0.1213	0.1536	1.0490	0.8954	-0.0010	85.5330	6.8			
300	0.1380	0.1748	1.0350	0.8602	0.0130	80.8432	6.8			
500	0.1646	0.2084	1.0250	0.8166	0.0230	75.7205	6.8			
600	0.2490	0.3153	1.0010	0.6857	0.0470	60.9415	6.8			

**ตาราง ค.3** ข้อมูล K-OMS2 (coated) ในการกำจัด As(III) ในภาวะทดสอบ I

## **ตาราง ค.4** ข้อมูล K-OMS2 (coated) ในการกำจัด As(III) ในภาวะทดสอบ II

time							
(min)	As(III) after resin	calculated As(III) after resin	As total	As(V)	As(V) lost	oxidation(%)	рН
0	1.0070	1.0070	1.0070	0.0000	0.0000	0.0000	7.0
14	0.0066	0.0084	0.0967	0.0883	0.9103	-81.6245	7.0
20	0.0150	0.0190	0.1639	0.1449	0.8431	-69.3343	6.8
30	0.0347	0.0439	0.3291	0.2852	0.6779	-39.0014	6.6
40	0.0350	0.0443	0.4767	0.4324	0.5303	-9.7243	6.6
60	0.0098	0.0124	0.5543	0.5419	0.4527	8.8569	6.6
80	0.0457	0.0579	0.8879	0.8300	0.1191	70.5984	6.6
100	0.0681	0.0862	1.1300	1.0438	-0.1230	115.8648	6.4
120	0.0378	0.0479	1.1840	1.1361	-0.1770	130.4002	6.6
200	0.0506	0.0641	1.0520	0.9879	-0.0450	102.5740	6.6
300	0.0583	0.0738	1.0360	0.9622	-0.0290	98.4279	6.8
400	0.0832	0.1054	1.0410	0.9356	-0.0340	96.2895	6.8
500	0.0582	0.0737	1.0060	0.9323	0.0010	92.4822	6.8
600	0.0502	0.0636	0.9907	0.9271	0.0163	90.4495	6.8

Time e		Concentratio	Oxidized				
(maine)	As(III) after	Calculated As(III)	As		As(V)	As(V) at	Oxidation
(min)	resin	. after resin	total	AS(V)	lost	outlet	(%)
0	1.077	1.0770	1.0770	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
22	0.0106	0.0134	0.0828	0.0694	0.9942	-0.9248	-85.8704
26	0.0114	0.0144	0.1002	0.0858	0.9768	-0.8910	-82.7332
30	0.0149	0.0189	0.1463	0.1274	0.9307	-0.8033	-74.5840
40	0.0162	0.0205	0.2208	0.2003	0.8562	-0.6559	-60.9021
60	0.0369	0.0467	0.3948	0.3481	0.6822	-0.3341	-31.0242
80	0.0399	0.0505	0.7140	0.6635	0.3630	0.3005	27.8989
100	0.0553	0.0700	0.9891	0.9191	0.0879	0.8312	77.1744
120	0.0765	0.0969	1.1940	1.0971	-0.1170	1.2141	112.7317
200	0.0461	0.0584	1.1865	1.1281	-0.1095	1.2376	114.9136
300	0.0646	0.0818	1.0970	1.0152	-0.0200	1.0352	96.1180
400	0.0823	0.1042	1.0880	0.9838	-0.0110	0.9948	92.3654
500	0.0523	0.0662	1.0850	1.0188	-0.0080	1.0268	95.3359
600	0.0795	0.1007	1.0760	0.9753	0.0010	0.9743	90.4662

**ตาราง ค.5** ข้อมูล K-OMS2 (coated) ในการกำจัด As(III) ในภาวะทดสอบ III



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

	Concentration (mg/L)									
Time (min)	As(III) after resin	Calculated As(III) after resin	C/C <sub>0</sub>	As total	As(V)	As(V) lost	Oxidation (%)	рН	Mn (mg/L)	K (mg/L)
0	1.0070	1.0070	1.0000	1.0070	0.0000	0.0000	0.0000	7.0	-	-
14	0.0066	0.0084	0.0083	0.0967	0.0883	0.9103	-81.6245	7.0	0.0431	5.415
20	0.0150	0.0190	0.0189	0.1639	0.1449	0.8431	-69.3343	6.8	0.0312	4.488
30	0.0347	0.0439	0.0436	0.3291	0.2852	0.6779	-39.0014	6.6	0.0272	1.596
40	0.0350	0.0443	0.0440	0.4767	0.4324	0.5303	-9.7243	6.6	0.0199	0.5484
60	0.0098	0.0124	0.0123	0.5543	0.5419	0.4527	8.8569	6.6	0.0167	0.183
80	0.0457	0.0579	0.0575	0.8879	0.8300	0.1191	70.5984	6.6	0.0731	0.1151
100	0.0681	0.0862	0.0856	1.1300	1.0438	-0.1230	115.8648	6.4	0.0516	0.1352
120	0.0378	0.0479	0.0475	1.1840	1.1361	-0.1770	130.4002	6.6	0.071	0.1
200	0.0506	0.0641	0.0636	1.0520	0.9879	-0.0450	102.5740	6.6	0.0354	0.1
300	0.0583	0.0738	0.0733	1.0360	0.9622	-0.0290	98.4279	6.8	0.0433	0.1
400	0.0832	0.1054	0.1046	1.0410	0.9356	-0.0340	96.2895	6.8	-	-
500	0.0582	0.0737	0.0732	1.0060	0.9323	0.0010	92.4822	6.8	-	-
600	0.0502	0.0636	0.0631	0.9907	0.9271	0.0163	90.4495	6.8	-	-

**ตาราง ค.6** ข้อมูลการใช้ซ้ำของ K-OMS2 (coated) ในการกำจัด As(III) และการชะละลายของ Mn และ K ซ้ำที่ 1



จุฬาลงกรณํมหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

Concentration (mg/L) Oxidation Κ Time As(III) Calculated Time Mn As As(V) (min) As(V) (%) (mg/L) (mg/L) As(III) after  $C/C_0$ (min) after total lost resin resin 0 1.0370 1.0370 1.0000 1.0370 0.0000 0.0000 0.0000 ---0.0734 0.0930 0.0896 0.9457 0.8527 0.0913 73.4278 23 0.0076 0.1919 14 20 0.0408 0.0517 0.0498 0.9972 0.9455 0.0398 87.3415 32 0.0032 0.0903 30 0.0743 0.0941 0.0907 1.0060 0.9119 0.0310 84.9476 50 0.0068 0.0853 0.0899 1.0010 0.9078 0.0360 84.0688 0.0059 0.0864 40 0.0736 0.0932 70 0.0588 0.0745 0.0718 1.0150 0.9405 0.0220 88.5762 90 0.0072 0.0753 60 80 0.0635 0.0804 0.0775 1.0250 0.9446 0.0120 89.9309 110 0.0057 0.0803 88.2343 100 0.0616 0.0780 0.0752 1.0150 0.9370 0.0220 310 0.0082 0.1046 200 0.1080 0.1368 0.1319 1.0160 0.8792 0.0210 -410 0.0168 0.0769 300 0.0534 0.0676 0.0652 1.0250 0.9574 0.0120 91.1643 510 0.0103 0.0958 400 0.0444 0.0562 0.0542 1.0040 0.9478 0.0330 88.2133 610 0.0078 0.0736 1.0090 500 0.0551 0.0698 0.0673 0.9392 0.0280 87.8709 ---0.0515 1.0080 0.9546 0.0290 89.2534 600 0.0422 0.0534 ---

**ตาราง ค.7** ข้อมูลการใช้ซ้ำของ K-OMS2 (coated) ในการกำจัด As(III) และการชะละลายของ Mn และ K ซ้ำที่ 2

ตาราง ค.8 ข้อมูลการใช้ซ้ำ	ของ K-OMS2 (coated) ในการกำจัด As(III) และการชะละลายของ Mn และ K
ซ้ำที่ 3	S

			VA.							
		Co								
Time	As(III)	Calculated	1829-94	ດແກ້	เหาวิง		Oxidation	Time	Mn	К
(min)	after	As(III) after	C/C <sub>0</sub>	As	As(V)	AS(V)	(%)	(min)	(mg/L)	(mg/L)
	resin	resin	JLALOI	total	rn Un	lost	SITY			
0	1.049	1.049	1	1.049	0.0000	0.0000	0.0000	-	-	-
14	0.0708	0.0897	0.0854	1.5810	1.4913	-0.5320	192.8826	16	0.0068	0.6011
20	0.051	0.0646	0.0615	1.2230	1.1584	-0.1740	127.0175	28	-0.0003	0.111
30	0.0378	0.0479	0.0456	1.0480	1.0001	0.0010	95.2460	38	-0.0025	0.1014
40	0.0655	0.0829	0.0790	1.0350	0.9521	0.0140	89.4233	50	0.0048	0.1014
60	0.0432	0.0547	0.0521	1.0470	0.9923	0.0020	94.4034	70	0.0234	0.0936
80	0.0385	0.0488	0.0464	1.0450	0.9962	0.0040	94.5895	90	0.0235	0.0942
100	0.045	0.0570	0.0543	1.0740	1.0170	-0.0250	99.3338	190	0.0279	0.0887
200	0.0765	0.0969	0.0923	1.0480	0.9511	0.0010	90.5739	290	0.024	0.0813
300	0.0579	0.0733	0.0698	1.0530	0.9797	-0.0040	93.7727	390	0.027	0.0818
400	0.0542	0.0686	0.0654	1.0580	0.9894	-0.0090	95.1727	490	0.0194	0.0801
500	0.0486	0.0615	0.0586	1.0710	1.0095	-0.0220	98.3273	590	0.0197	0.0823
600	0.07	0.0886	0.0845	1.0480	0.9594	0.0010	91.3586	-	-	-

	As(V)	Adsorption		
lime (min)	(mg/L)	(%)	lime (min)	рн
0	1.1700	100.0000	0	6.0
8	0.0023	0.1966	11	5.2
9	0.0034	0.2906	15	5.2
10	0.0050	0.4274	30	5.5
20	0.0010	0.0855	50	5.5
40	0.0017	0.1453	70	5.5
60	0.0578	4.9402	90	5.5
80	0.0588	5.0256	120	5.5
100	0.1932	16.5128	160	5.5
130	0.3351	28.6410	190	5.5
170	0.3878	33.1453	230	5.5
200	0.4342	37.1111	290	5.5
250	0.5401	46.1624	340	5.5
300	0.5324	45.5043	390	5.5
350	0.6018	51.4359		
400	0.5674	48.4957	ะเาลัย	
450	0.7800			
500	0.8000		LUQUI	
600	0.9300			
700	0.9700			
800	1.0500			
900	1.1250			
1000	1.1700			

**ตาราง ค.9** ข้อมูลของ Fe-BTC (coated) ในการดูดซับ As(V) ภาวะทดสอบ I

ซับ As(V) ภาวะทดสอบ II							
	Time (min)	рН	Fe (mg/L)				
	0	6.0					
	18	5.5	0.1002				
	28	5.5	0.2216				
	70	5.5	0.0753				
	110	5.5	0.0686				
1.3	190	5.5	0.1872				

**ตาราง ค.10** ข้อมูลของ Fe-BTC (coated) ในการดูด<sup>ู</sup>

Adsorption

As(V)

Time (min)

Time (min)	(mg/L)	(%)	Time (min)	рН	(mg/L)
0	1.1855	100.0000	0	6.0	
16	0.0033	0.2784	18	5.5	0.1002
20	0.0041	0.3458	28	5.5	0.2216
30	0.0044	0.3712	70	5.5	0.0753
40	0.0116	0.9785	110	5.5	0.0686
50	0.0207	1.7461	190	5.5	0.1872
60	0.0325	2.7415	290	5.5	0.2052
120	0.0984	8.3003	390	5.5	0.1263
200	0.1659	13.9941	490	5.5	0.1223
310	0.2000	16.8705	590	5.5	0.0946
400	0.2254	19.0131			
500	0.2339	19.7301			
600	0.2511	21.1809			
1000	0.3200				
2000	0.4300				
3000	0.5200	งกรณ์มหา	วิทยาลัย		
4000	0.5900			rv	
5000	0.6600	UNGKUNN	DANELISI		
6000	0.7200				
7000	0.7900				
8000	0.8400				
9000	0.8900				
10000	0.9300				
15000	1.1000				
18000	1.1800				

Time (min)	Concentration	Adsorption		
	(mg/L)	(%)	lime (min)	рн
0	1.1620	100.0000	0	6.0
22	0.0049	0.4217	24	5.8
26	0.0056	0.4819	28	5.8
30	0.0063	0.5422	36	5.5
40	0.0038	0.3270	70	5.5
50	0.0111	0.9552	90	5.5
60	0.0207	1.7814	110	5.5
80	0.0363	3.1239	190	5.5
100	0.0477	4.1050	290	5.5
120	0.0603	5.1893	390	5.5
200	0.1117	9.6127	490	5.5
300	0.1389	11.9535	590	5.5
400	0.1359	11.6954		
500	0.1551	13.3477	6	
600	0.1534	13.2014		
1000	0.2200	ະດັບເທດລິຍາຍ		
2000	0.3250			
3000	0.4000	SKUKN UNIV	:KSIIY	
4000	0.4700			
5000	0.5350			
6000	0.5900			
7000	0.6400			
8000	0.6900			
10000	0.7800			
12000	0.8600			
14000	0.9400			
20000	1.1500			

**ตาราง ค.11** ข้อมูลของ Fe-BTC (coated) ในการดูดซับ As(V) ภาวะทดสอบ III

Time (min)	Concentration	Adsorption	Time (min)	ъЦ
	(mg/L)	(%)		μп
0	2.3155	100	0	6.0
5	0.1049	4.5303	5	5.5
11	0.0984	4.2496	11	5.5
20	0.3419	14.7657	20	5.2
40	0.7895	34.0963	40	5.5
60	1.0390	34.0963	60	5.5
80	1.2290	44.8715	80	5.5
100	1.3370	53.0771	100	5.5
120	1.4640	57.7413	120	5.2
180	1.7050	63.2261	180	5.5
240	1.8330	79.1622	240	5.5
300	1.7870	77.1756	300	5.5

**ตาราง ค.12** ข้อมูลของ Fe-BTC (coated) ในการดูดซับ As(V) ภาวะทดสอบ IV

**ตาราง ค.13** ข้อมูลของ Fe-BTC (coated) ในการดูดซับ As(V) ภาวะทดสอบ V

Time (min)	Concentration (mg/L)	Adsorption (%)	Time (min)	рН
0	2.3540	100	0	6.0
8	0.0488	2.0731	ลัย <sup>8</sup>	5.5
10	0.0437	1.8564	RSITY <sup>10</sup>	5.5
20	0.0562	2.3874	20	5.5
40	0.395	16.7799	40	5.5
60	0.5811	24.6856	60	5.5
80	0.2299	9.7664	80	5.2
100	0.7429	31.5590	100	5.5
200	0.9803	41.6440	200	5.5
300	1.161	49.3203	300	5.5
400	1.334	56.6695	400	5.5
500	1.438	61.0875	500	5.5
600	1.332	56.5845	600	5.5



รูปที่ ค.1 กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ I



ร**ูปที่ ค.2** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson ในภาวะทดสอบ I



รูปที่ ค.3 กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ I เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson



ร**ูปที่ ค.4** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ II



ร**ูปที่ ค.5** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson ในภาวะทดสอบ II



**รูปที่ ค.6** กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ II เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson



ร**ูปที่ ค.7** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ III



รูปที่ ค.8 กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson ในภาวะทดสอบ III



รูปที่ ค.9 กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ III เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson



**รูปที่ ค.10** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ IV



รูปที่ ค.11 กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson



ร**ูปที่ ค.12** กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ IV เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson



**รูปที่ ค.13** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Thomas ในภาวะทดสอบ V



ร**ูปที่ ค.14** กราฟที่ได้จากการพลอตสมการเส้นตรงตามแบบจำลอง Yoon-Nelson



**รูปที่ ค.15** กราฟเบรคทรูของ As(V) จากภาวะทดสอบ V เปรียบเทียบกับแบบจำลอง Thomas และ แบบจำลอง Yoon-Nelson



- นิชาภา สุพรรณฝ่าย, จักรภพ พันธศรี, วิษณุ แทนบุญช่วย, มงคงชัย อิศวดิษฐเลิศ และ ภุมรินทร์ คำ เดชศักดิ์. การศึกษาพื้นผิวแมงกานีสออกไซด์และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ที่เคลือบบนวัสดุ บนเม็ดเซรามิก. ใน <u>การประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 56</u>, 17-24. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์: 2561.
- นิชาภา สุพรรณฝ่าย, จักรภพ พันธศรี, วิษณุ แทนบุญช่วย, มงคงชัย อิศวดิษฐเลิศ และ ภุมรินทร์ คำ เดชศักดิ์. การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนแมงกานีสออกไซด์และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ด้วยเทคนิคไมโครเอกซ์อาร์เอฟ. ใน<u>การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้ง</u> <u>ที่ 11</u>, 957-964. มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, 2561.
- Supannafai, N., Phanthasri, J., Tanboonchuy, V., Assawadithalerd, M., and Khamdahsag,
  P. Surface charge effects of manganese oxide octahedral molecular sievecoated ceramic balls on arsenite oxidation. In <u>the 2nd International</u> <u>Conference on Bioresources, Energy, Environment, and Materials Technology</u>.
   Gangwon Province, Korea, 2018.



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนิชาภา สุพรรณฝ่าย เกิดเมื่อวันที่ 30 มิถุนายน พ.ศ. 3535 ณ โรงพยาบาล ขัยภูมิ จังหวัดชัยภูมิ ปัจจุบันศึกษาปริญญาโท สหสาขาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ปริญญาตรีจบจากสาขาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สำเร็จการศึกษปริญญาตรี พ.ศ. 2558

ประสบการณ์ทำงาน เคยทำงานที่บริษัท คอนติเนนเติล-ฟาร์ม ในตำแหน่ง นักวิทยาศาสตร์ เป็นเวลา 6 เดือน ทำหน้าที่วิเคราะห์วัตถุดิบในการสังเคราะห์ยา

ผลงานด้านวิชาการ ได้แก่ การประชุมระดับชาติมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 56 เรื่อง "การศึกษาพื้นผิวของแมงกานีสออกไซด์และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ที่เคลือบบนเม็ดเซรา มิก" วันที่ 30 มกราคม-2 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2561

การประชุมระดับบชาติมหาวิทยาศรีนครินทรวิโรฒ "มศว วิจัย ครั้งที่ 11" เรื่อง "การ วิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุบนแมงกานีสออกไซด์และโครงข่ายเหล็ก-อินทรีย์ด้วยเทคนิคไม โครเอกซ์อาร์เอฟ" วันที่ 29-30 มีนาคม พ.ศ. 2561

และการประชุมระดับนานาชาติ ประเทศเกาหลี "the 2nd International Conference on Bioresources, Energy, Environment, and Materials Technology" เรื่อง "Surface charge effects of manganese oxide octahedral molecular sieve-coated ceramic balls on arsenite oxidation" วันที่ 11-13 มิถุนายน พ.ศ. 2561

CHULALONGKORN UNIVERSITY