

การดูซ้ำสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนซ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Adsorption of Trihalomethanes by carbonized metal organic frameworks



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Environmental Engineering

Department of Environmental Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนซ์
โดย	น.ส.จิรภิญญา โอทอง
สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุชา ขาวเขียว)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภานุช หงษ์สวัสดิ์)	

จรรยาวิชา โอบอง : การดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์. (Adsorption of Trihalomethanes by carbonized metal organic frameworks) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์ เพื่อดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทน โดยทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) ชนิด MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ HKUST-1(Cu) ที่อุณหภูมิห้อง และนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ในเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายในก๊าซไนโตรเจน (carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu)) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพในวัฏภาคน้ำ และศึกษาดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม(TCM), โบรโมฟอร์ม(TBM), โบรโมไดคลอโรอามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรอามีเทน (DBCM) แบบที่ละลายในน้ำประปา โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า (PAC) จากผลการทดลองพบว่าตัวดูดซับที่ทำการคาร์บอนไนซ์มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่าตัวดูดซับแบบปกติ carbonized MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด สูงกว่า carbonized MOFs อีก 2 ตัวและใกล้เคียงกับ PAC โดยจลนพลศาสตร์การดูดซับของสารไตรฮาโลมีเทนของ carbonized MIL-53(Al) และถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า เป็นไปตามจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือน และเข้าสู่ภาวะสมดุลภายในระยะเวลา 40 นาที และ 60 นาที ตามลำดับ การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่า carbonized MIL-53(Al) สามารถดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนได้ดีกว่า PAC โดยสามารถดูดสารโบรโมฟอร์มได้ดีที่สุด (TCM<BDCM<DBCM<TBM) และไอโซเทอมการดูดซับของตัวกลางดูดซับที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์ สอดคล้องกับสมการของเรดลิก-เพเทอร์สัน และสมการของซิปส์ กลไกการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน คาดว่าเกิดจากแรงทางประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนและคู่ขั้ว (Ion-dipole electrostatic force) และความชอบน้ำของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทน รวมถึงขนาดอนุภาคของ carbonized MOFs ซึ่งส่งผลต่อการแพร่เข้าสู่รูพรุนภายใน

สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6070141021 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEYWORD: Trihalomethanes, Adsorption, Metal Organic Frameworks, Carbonization

Jirapinya Othong : Adsorption of Trihalomethanes by carbonized metal organic frameworks. Advisor: Assoc. Prof. Patiparn Punyapalakul

This research aimed to investigate the application of carbonized metal-organic frameworks for trihalomethanes adsorption. Metal-organic frameworks (MOFs) (MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) and HKUST-1(Cu)) were synthesized at room temperature and then carbonized at a temperature of 900 °C under flow of nitrogen gas for increasing the stability (carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn) and Carbonized HKUST-1(Cu)). Then the synthesized adsorbents were used to adsorb four types of Trihalomethanes (THMs) in Tap water under batch system and compared with commercial powdered activated carbon (PAC). From the obtained results; carbonized MOFs exhibited better adsorption capacity than non-carbonized MOFs. The carbonized MIL-53(Al) showed a higher adsorption rate and reached the equilibrium faster than the other two carbonized MOFs and comparable to PAC. Adsorption kinetics of all adsorbents and PAC followed pseudo-second-order kinetic model and reach equilibrium in 40 and 60 min, respectively. Besides, adsorption isotherms of carbonized MIL-53(Al) had higher capacities than PAC and followed the order as (TCM<BDCM<DBCM<TBM). The obtained adsorption isotherms can fit well with Redlich and Peterson including Sips isotherm models. Adsorption mechanisms were expected to relate with Ion-dipole electrostatic force, hydrophobicity of trihalomethanes as well as particle size of adsorbents, which can interfere the internal pore accessibility.

Field of Study: Environmental Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ต้องขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้กรุณาสละเวลาแนะนำ ให้คำปรึกษาและถ่ายทอดวิชาความรู้ที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ตลอดจนสนับสนุนทุนในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุชา ขาวเขียว และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภานุ หงส์สวัสดิ์ ที่ให้เกียรติสละเวลาเพื่อการสอบวิทยานิพนธ์นี้ และได้ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ซึ่งช่วยให้วิทยานิพนธ์นี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ และศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือเพื่อใช้ในการงานวิจัย

ขอบพระคุณอาจารย์รามนรี เนตรวิเชียร เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความรู้ ความช่วยเหลือและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ตลอดการทำงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่สนับสนุนส่งเสริมทางการศึกษาให้แก่ผู้ทำวิจัยทำให้การศึกษาสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบคุณพี่ๆเพื่อนๆในห้องปฏิบัติการทดลองที่คอยให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือตลอดมาจนทำให้การทดลองสำเร็จไปได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จิรภิญญา โอทอง

สารบัญ

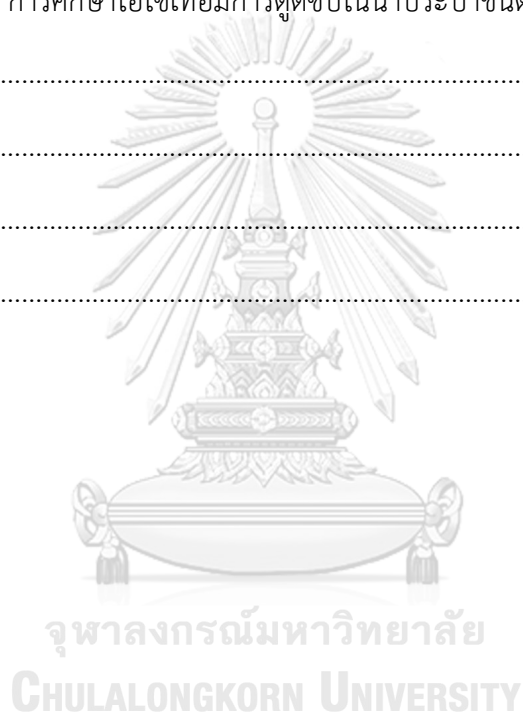
	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 กระบวนการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีน.....	5
2.2 สารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรค.....	7
2.3 ไตรฮาโลมีเทน (Trihalomethanes : THMs).....	8
2.3.1 การเกิดไตรฮาโลมีเทน.....	8
2.3.2 ชนิด โครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพและเคมีของไตรฮาโลมีเทน.....	9
2.3.3 ความเป็นพิษของไตรฮาโลมีเทน.....	10
2.3.4 ค่ามาตรฐานของไตรฮาโลมีเทน.....	12

2.3.5	วิธีการควบคุมสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำ.....	13
2.4	วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	14
2.4.1	การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	16
2.4.2	ตัวอย่างวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	17
2.4.2.1	MIL-53 (Al)	17
2.4.2.2	ZIF-8	19
2.4.3.3	HKUST-1	20
2.5	การคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization process).....	21
2.5.1	การคาร์บอนไนเซชันโครงข่ายโลหะอินทรีย์.....	22
2.6	กระบวนการดูดซับ	24
2.6.1	กลไกของกระบวนการดูดซับ	25
2.6.2	ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ	26
2.6.3	จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption Kinetic).....	27
2.6.3.1	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order Model)	27
2.6.3.2	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order Model).....	28
2.6.4	ไอโซเทอมการดูดซับ (Isotherm).....	28
2.6.4.1	ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm).....	29
2.6.4.2	ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Isotherm)	30
2.6.4.3	ไอโซเทอมการดูดซับแบบซิปส์ (Sips Isotherm).....	30
2.6.4.4	ไอโซเทอมการดูดซับแบบเรดดิชและปีเตอร์สัน (Redlich and Peterson).	31
2.7	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
2.7.1	ปริมาณและความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็งของสารไตรฮาโลมีเทน	31
2.7.2	การกำจัดสารไตรฮาโลมีเทนโดยวิธีการดูดซับในวัฏภาคน้ำ	33
2.7.3	การใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ	35

2.7.4 การใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์เป็นตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ	36
2.7.5 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	40
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	41
3.1 แผนการทดลองในการศึกษาวิจัยครั้งนี้	41
3.2 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี	42
3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์	42
3.2.2 วัสดุอุปกรณ์	42
3.2.3 สารเคมี	43
3.3 วิธีการดำเนินงาน	44
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ	44
3.3.1.1 การสังเคราะห์และการ carbonized ZIF-8(Zn)	44
3.3.1.2 การสังเคราะห์และการ carbonized MIL-53(Al)	45
3.3.1.3 การสังเคราะห์และการ carbonized HKUST-1(Cu)	46
3.3.2 การวิเคราะห์หาปริมาณไตรฮาโลมีเทน (THMs)	47
3.3.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ	48
3.3.3.1 โครงสร้างผลึก	48
3.3.3.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน	49
3.3.3.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	49
3.3.3.4 ความเป็นประจุบนพื้นผิว	49
3.3.3.5 ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว	49
3.3.4 การศึกษาข้อมูลเปรียบเทียบการดูดซับระหว่างโครงข่ายโลหะอินทรีย์และโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์	49
3.3.5 การศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับ	51

แต่ละชนิด	51
3.3.6 การศึกษาข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด	52
3.3.7 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือกของตัวกลางดูดซับ.....	54
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	56
4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ	56
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....	56
4.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน	59
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ.....	64
4.1.4 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ	69
4.1.5 การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ.....	72
4.1.6 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ	74
4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเท	80
4.2.1 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติและโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนซ์.....	80
4.2.1.1 ผลการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติและ	80
โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนซ์	80
4.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ	83
4.2.2.1 ผลการศึกษาการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ	84
4.2.3 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน (Intraparticle diffusion).....	91
4.2.3.1 ผลการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดผง	91
4.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว.....	98
4.2.4.1 ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว.....	99
4.2.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารผสม	108
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	111

5.1 สรุปผลการวิจัย.....	111
5.1.1 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ	111
5.1.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท	111
5.1.2.1 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ	111
5.1.2.2 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน.....	112
5.1.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว	112
5.1.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารผสม	112
5.2 ข้อเสนอแนะ	113
ภาคผนวก.....	114
บรรณานุกรม.....	137
ประวัติผู้เขียน.....	146



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2- 1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของไตรฮาโลมีเทนชนิดต่างๆ (WHO, 2004)	10
ตารางที่ 2- 2 ความเป็นพิษของสารไตรฮาโลมีเทน (USEPA, 1999)	11
ตารางที่ 2- 3 ค่า LD ₅₀ ของสารไตรฮาโลมีเทนที่ทดลองในหนูโดยการกิน (Canada, 2006)	11
ตารางที่ 2- 4 การประเมินความเสี่ยงการเกิดมะเร็งของสารไตรฮาโลมีเทน	12
ตารางที่ 2- 5 ปริมาณไตรฮาโลมีเทนที่กำหนดไว้ในน้ำประปา (USEPA, 2004; WHO, 2011)	12
ตารางที่ 3- 1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	48
ตารางที่ 3- 2 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลเปรียบเทียบการดูดซับระหว่างโครงข่ายโลหะอินทรีย์ และโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนแซน.....	50
ตารางที่ 3- 3 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลาง ดูดซับ	52
ตารางที่ 3- 4 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับ	53
ตารางที่ 3- 5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก THMs ของตัวดูดซับแต่ละชนิดใน น้ำประปา.....	55
ตารางที่ 4- 1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาด และปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(Al), HKUST-1(Cu), ZIF- 8(Zn) และ Carbonized MOFs.....	64
ตารางที่ 4- 2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ.....	70
ตารางที่ 4- 3 แสดงประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ(pH _{pzc}).....	74
ตารางที่ 4- 4 สรุปลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ	79
ตารางที่ 4- 5 สมบัติของน้ำประปาและความเข้มข้นของอิเล็คโตรไลต์ในน้ำประปา (พนิดา, 2554)	79
ตารางที่ 4- 6 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ TCM DBCM BDCM และ TBM โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC.....	89
ตารางที่ 4- 7 แสดงค่าคงที่กลไกการดูดซับ โดยแบบจำลองการแพร่ภายใน.....	96

ตารางที่ 4- 8 แสดงขนาดโมเลกุลของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด (คำนวณโดยโปรแกรม JSmol)
 97

ตารางที่ 4- 9 แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ TCM DBCM BDCM และ TBM โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC..... 105

ตารางที่ 4- 10 ค่าการกระจายตัวของประจุ (Dipole Charges) ในโมเลกุลไตรฮาโลมีเทน (พัชราภรณ์, 2554)..... 107



สารบัญรูป

รูปที่ 2- 1	ผลของค่าพีเอชต่อการเปลี่ยนแปลงชนิดของคลอรีนอิสระคงเหลือ	6
รูปที่ 2- 2	ผลของค่าพีเอชต่อชนิดของคลอรามิน (Palin, 1950).....	7
รูปที่ 2- 3	สัดส่วนปริมาณของผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นในน้ำดื่ม	9
รูปที่ 2- 4	แสดงส่วนประกอบและโครงสร้างของ MOF-5.....	15
รูปที่ 2- 5	หน่วยสร้างทุติยภูมิของ MOFs ประกอบด้วย ไอออนโลหะ (M) และโมเลกุลของสารอินทรีย์(เส้นสีดำเข้ม)ต่อเชื่อมสร้างโครงข่ายด้วยพันธะโควาเลนต์ผ่านอะตอมออกซิเจน.....	16
รูปที่ 2- 6	โครงสร้างของ MOFs ชนิดต่างๆ (Kim และคณะ, 2012).....	17
รูปที่ 2- 7 ก)	การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง MIL-53(AI) ข) กรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid)18	
รูปที่ 2- 8	แสดงประสิทธิภาพความคงทนของ MIL-53 ในสภาวะต่างๆ (Qian และคณะ, 2013) ...	18
รูปที่ 2- 9 ก)	การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ZIF-8 (Nordin และคณะ, 2015).....	20
รูปที่ 2- 10	โครงสร้างคริสตัลของ HKUST-1 (Yang และคณะ, 2018).....	21
รูปที่ 2- 11	ขั้นตอนกระบวนการคาร์บอนเซชัน MOF-5 (Srinivas และคณะ, 2014)	22
รูปที่ 2- 12	กลไกที่เกี่ยวข้องของกระบวนการคาร์บอนเซชันของ Zn-MOF-74 โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์มวลที่เปลี่ยนไปเทียบกับอุณหภูมิของการคาร์บอนเซชัน	23
รูปที่ 2- 13	กลไกที่เกี่ยวข้องของกระบวนการคาร์บอนเซชันของ ZIF-8(Zn).....	24
รูปที่ 2- 14	กลไกการดูดซับ (วรรณชลิช, 2554).....	25
รูปที่ 2- 15	ความเข้มข้นรวมของ THMs ในแหล่งน้ำดื่มทั้ง 20 แห่ง.....	32
รูปที่ 2- 16	สัดส่วนเปอเซนต์ความเสี่ยงการเกิดมะเร็งจากการรับสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำประปาทั้ง 3 ทาง ในเมืองราวัลปินดี และเมืองอิสลามาบาด ในประเทศปากีสถาน(Amjad และคณะ, 2013). 32	
รูปที่ 2- 17 ก)	TCM and BDCM removal profiles	34
รูปที่ 2- 18	ภาพจากกล้องSEM (a ถึง c) และภาพจากกล้อง BioTEM (d ถึง f).....	37
รูปที่ 2- 19	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและประสิทธิภาพการดูดซับยา.....	37
รูปที่ 2- 20	ภาพจากกล้อง SEM และ TEM ของ (a) ZIF-8 (b) CZIF600.....	38

รูปที่ 2- 21	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและประสิทธิภาพการดูดซับของ ZIF-8	38
รูปที่ 2- 22	กราฟแสดง (a) ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและประสิทธิภาพการดูดซับสาร BPA.....	39
รูปที่ 3- 1	แผนการทดลองในการดำเนินการวิจัย.....	41
รูปที่ 3- 2	การสังเคราะห์ตัวดูดซับ ZIF-8(Zn) และการ carbonized ZIF-8(Zn).....	44
รูปที่ 3- 3	การสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53(Al) และการ carbonized MIL-53(Al)	45
รูปที่ 3- 4	การสังเคราะห์ตัวดูดซับ HKUST-1(Cu) และการ carbonized HKUST-1(Cu).....	46
รูปที่ 3- 5	ขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณไตรฮาโลมีเทนตามวิธีของ USEPA Method 551.1.....	47
รูปที่ 4- 1	ผลการวิเคราะห์ XRD ของ MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al) ที่ทำการ สังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับ XRD Simulation ของ MIL-53(Al).....	58
รูปที่ 4- 2	ผลการวิเคราะห์ XRD ของ ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn)	58
รูปที่ 4- 3	ผลการวิเคราะห์ XRD ของ HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu)	59
รูปที่ 4- 4	แสดงไอโซเทอมการดูดซับตามการจำแนกโดย IUPAC.....	62
รูปที่ 4- 5	แสดงการจำแนก Hysteresis loop โดย IUPAC	62
รูปที่ 4- 6	แสดงไอโซเทอมการดูดซับ N ₂ ของ ของ MIL-53(Al) (ซ้าย).....	63
รูปที่ 4- 7	แสดงไอโซเทอมการดูดซับ N ₂ ของ ของ ZIF-8(Zn) (ซ้าย).....	63
รูปที่ 4- 8	แสดงไอโซเทอมการดูดซับ N ₂ ของ ของ HKUST-1(Cu) (ซ้าย)	63
รูปที่ 4- 9	แสดงสเปกตรัม IR ของ MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al)	66
รูปที่ 4- 10	แสดงสเปกตรัม IR ของ ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn).....	67
รูปที่ 4- 11	แสดงสเปกตรัม IR ของ HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu).....	68
รูปที่ 4- 12	แสดงสเปกตรัม IR ของ PAC ยังไม่ทำการดูดซับ (บน) และ PAC ทำการดูดซับแล้ว (ล่าง)	69
รูปที่ 4- 13	แสดงลักษณะ รูปร่าง พื้นผิว ของตัวดูดซับแต่ละชนิด โดยเครื่อง SEM-EDS.....	71
รูปที่ 4- 14	ประจุนพื้นผิวของตัวดูดซับโดยวิธี Acid-base titration	73
รูปที่ 4- 15	แสดงลักษณะภายนอกของ MIL-53(Al) กับ Carbonized MIL-53(Al)(ก), ZIF-8(Zn) กับ Carbonized ZIF-8(Zn)(ข) และ HKUST-1(Cu) กับ Carbonized HKUST-1(Cu)(ค) ตามลำดับ	75

รูปที่ 4- 16 ภาพขยายพื้นผิวของ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ Carbonized MIL-53(Al) (ขวา)	76
รูปที่ 4- 17 ภาพขยายพื้นผิวของ ZIF-8(Zn) (ซ้าย) และ Carbonized ZIF-8(Zn) (ขวา).....	77
รูปที่ 4- 18 ภาพขยายพื้นผิวของ HKUST-1(Cu) (ซ้าย) และ Carbonized HKUST-1(Cu) (ขวา).	78
รูปที่ 4- 19 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับไตรฮาโลมีเทน	82
รูปที่ 4- 20 แสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอรัลมีเทน	86
รูปที่ 4- 21 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม.....	88
รูปที่ 4- 22 กลไกการดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอรัลมีเทน.....	95
รูปที่ 4- 23 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบมัลติสแตท (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอรัลมีเทน	102
รูปที่ 4- 24 เปรียบเทียบแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอรัลมีเทน	104
รูปที่ 4- 25 แสดงกลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง.....	107
รูปที่ 4- 26 แสดงกลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง.....	108
รูปที่ 4- 27 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบมัลติสแตท(ซ้าย) และแบบมัลติสแตทผสม(ขวา).....	110

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไตรฮาโลมีเทน (THMs) เป็นสารผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection by Products, DBPs) โดยในกระบวนการผลิตน้ำเพื่อการอุปโภคและบริโภคนั้น จะนิยมใช้คลอรีนซึ่งเป็นสารกลุ่มสารฮาโลเจนเติมลงไปในการฆ่าเชื้อโรค โดยคลอรีนเป็นสารออกซิไดซ์ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยากับสารอื่นรวมทั้งเซลล์ของจุลินทรีย์ หลังส่งจ่ายน้ำออกสู่ท่อส่งจ่ายคลอรีนจะคงประสิทธิภาพอยู่ในท่อเพื่อป้องกันการตกค้างของเชื้อโรคที่อาจปนเปื้อนภายในท่อส่งน้ำ ด้วยเหตุนี้เองทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างคลอรีนกับสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำตามธรรมชาติ (Natural Organic Matter, NOM) เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค โดยสามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่ สารผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดจากคาร์บอน (C-DBPs) เช่น สารกลุ่มไตรฮาโลมีเทน และสารกลุ่มกรดฮาโลอะซิติก เป็นต้น และกลุ่มสารผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดจากไนโตรเจน (N-DBPs) เช่น สารกลุ่มฮาโลแอกซีไทรไนโตรล เป็นต้น (Chen และคณะ, 2010) สาร DBPs เป็นสารที่ทำลายดีเอ็นเอในร่างกายของมนุษย์ ส่งผลให้เกิดโรคมะเร็งได้ในระยะยาวเมื่อได้รับติดต่อกัน ซึ่งหากได้รับเข้าสู่ร่างกายในปริมาณสูงจะส่งผลกระทบต่อระบบประสาทอีกด้วย จากความเป็นพิษดังกล่าวได้มีการประกาศมาตรฐานน้ำดื่ม และออกกฎหมายเพื่อควบคุมปริมาณสาร DBPs ในน้ำซึ่งสารเคมีกลุ่มใหญ่ที่เกิดมากที่สุดในกระบวนการผลิตน้ำ คือไตรฮาโลมีเทน ซึ่งมีมากถึงร้อยละ 20 เมื่อเทียบสัดส่วนกับสาร DBPs ตัวอื่นที่เกิดขึ้น โดยองค์การอนามัยโลก (WHO, 2011) ได้กำหนดค่าแนะนำสำหรับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนไว้ทั้งหมด 4 ชนิดที่พบสูงสุด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM) ไม่เกิน 0.3 มิลลิกรัมต่อลิตร, โบโรโมฟอร์ม (TBM) ไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร, ไดโบโรโมคลอโรมีเทน (DBCM) ไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร และโบโรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) ไม่เกิน 0.06 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อควบคุมปริมาณในน้ำไม่ให้ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์

ปัจจุบัน มีการเสนอทางเลือกในการควบคุมสาร DBPs ในน้ำประปาด้วยกันหลายวิธี ซึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมคือ การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon, AC) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายสามารถกำจัดสารประกอบต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น กลิ่น, สารอินทรีย์ และสารพิษอื่นๆ ได้ โดยถ่านกัมมันต์

นั้นสามารถกำจัดสาร DBPs (THMs, HANs, เป็นต้น) ได้ดี แต่ก็ยังมีการหลงเหลืออยู่ของสาร DBPs รวมไปถึงสารไตรฮาโลมีเทนที่มีปริมาณมากที่สุดด้วย จึงต้องมีการพัฒนาตัวดูดซับเพื่อประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาตัวดูดซับชนิดวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks, MOFs) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับมลสารสูง โดยอาศัยโครงสร้างลักษณะรูพรุนประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นโลหะ และส่วนที่เป็นโครงข่ายสารอินทรีย์ แต่ข้อเสียสำคัญของ MOFs คือมีเสถียรภาพในรัฐภาคน้ำต่ำ ทำให้สามารถใช้ดูดซับสารในน้ำได้ไม่เต็มที่เท่าที่ควร ดังนั้นได้มีการทำการวิจัยโดยการนำ MOFs มาทำการคาร์บอนซ์ เพื่อเพิ่มเสถียรภาพในรัฐภาคน้ำ และความคงตัวในการดูดซับเพื่อนำมาใช้ดูดซับมลสารในรัฐภาคน้ำและพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับสูงยิ่งกว่า MOFs ปกติหลายเท่า โดย MOFs แต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับแตกต่างกันไปตามโครงสร้าง

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการสังเคราะห์ MOFs หลายชนิดที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน คือ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ HKUST-1(Cu) แล้วทำการคาร์บอนซ์ เพื่อศึกษาเปรียบเทียบความสามารถของ MOFs แต่ละชนิดที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกันในการดูดซับสาร DBPs กลุ่มไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดในน้ำประปา ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอรามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอรามีเทน (DBCM) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค ที่เกิดขึ้นในน้ำประปา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสาร DBPs กลุ่มไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอรามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอรามีเทน (DBCM) ของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ที่ทำการคาร์บอนซ์

1.2.2 ศึกษาผลกระทบของลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนต่อการดูดซับบนวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ที่ทำการคาร์บอนซ์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการ ดำเนินการที่อุณหภูมิตั้ง ๓๐ องศาเซลเซียส ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งมีขอบเขตในการวิจัยแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ประกอบด้วย

ส่วนที่ 1 สังเคราะห์ตัวดูดซับ

ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al) โดยวิธีของ Sánchez-Sánchez และคณะ (2015), ZIF-8(Zn) โดยวิธีของ Tian และคณะ (2015) และ HKUST-1(Cu) โดยวิธีของ Chiericatti และคณะ (2012) และตัวดูดซับ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ HKUST-1(Cu) ที่ทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ส่วนที่ 2 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn), carbonized HKUST-1(Cu) และถ่านกัมมันต์ชนิดผง(PAC) เกรดการค้า ด้วยเทคนิค XRD, BET, SEM, FTIR และ Acid-Base Titration

ส่วนที่ 3 ศึกษาการดูดซับแบบที่ละลายของตัวดูดซับโดยใช้น้ำประปาจริง

1) เตรียมตัวอย่างด้วยการสกัดและทำการวิเคราะห์ปริมาณสารไตรฮาโลมีเทน ด้วยเทคนิค Gas Chromatography (GC/ECD) ตามวิธีของ EPA method 551.1

2) เตรียมน้ำประปาโดยการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนตกค้างก่อนใช้ในการทดลอง (ใส่ถ่านกัมมันต์ 10 กรัม ในน้ำประปา 1 ลิตร กวนทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงแล้วกรองเอาถ่านกัมมันต์ออก)

3) ทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลออรามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลออรามีเทน (DBDCM) ระหว่างตัวกลางดูดซับชนิดวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ และชนิดวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดที่ทำการคาร์บอนไนเซชัน รวมทั้งถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยการเตรียมสารละลายของสารไตรฮาโลมีเทนแต่ละชนิดที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 0.01 กรัม โดยใช้น้ำประปาจริงที่ทำการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนตกค้างแล้ว ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และ ionic strength เท่ากับ 4.6 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4) ทดสอบจลนพลศาสตร์การดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ของตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดที่ทำการคาร์บอนไนเซชัน รวมทั้งถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยการเตรียมสารละลายของสารไตรฮาโลมีเทนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 0.01 กรัม โดยใช้น้ำประปาจริงที่ทำการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนตกค้างแล้ว ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และ ionic strength เท่ากับ 4.6 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

5) ทดสอบไอโซเทอมการดูดซับชนิดมลสารเดี่ยว (single solute) ของตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดที่ทำการคาร์บอนไนซ์ รวมทั้งถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยการเตรียมสารละลายของสารไตรฮาโลมีเทนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 0.01 กรัม โดยใช้น้ำประปาจริงที่ทำการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนตกค้างแล้ว ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และ ionic strength เท่ากับ 4.6 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

6) ทดสอบไอโซเทอมการดูดซับชนิดมลสารผสม (Multi solute) ของตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดที่ทำการคาร์บอนไนซ์ รวมทั้งถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยการเตรียมสารละลายของสารไตรฮาโลมีเทนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ตัวกลางดูดซับ 0.01 กรัม โดยใช้น้ำประปาจริงที่ทำการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนตกค้างแล้ว ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และ ionic strength เท่ากับ 4.6 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถประเมินประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้ตัวกลางดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะที่ทำการคาร์บอนไนซ์ ให้เป็นทางเลือกหนึ่งในการกำจัดสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนจากกระบวนการผลิตน้ำประปาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.4.2 สามารถทราบถึงสภาวะสมดุลของตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะที่ทำการคาร์บอนไนซ์ ในการดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด

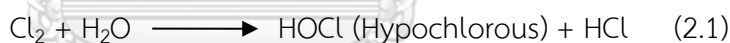
1.4.3 สามารถทราบถึงความสามารถในการคัดเลือกในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน

บทที่ 2

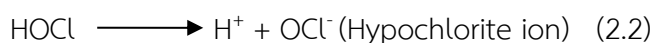
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีน

กระบวนการฆ่าเชื้อโรคในน้ำด้วยการเติมคลอรีน หรือที่เรียกว่า คลอรีเนชัน (Chlorination) เป็นขั้นตอนสุดท้ายในกระบวนการผลิตน้ำประปา และเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากคลอรีนมีราคาถูก จัดหาได้ง่าย มี Oxidizing power สูง สามารถฆ่าเชื้อโรค เชื้ออีโคไล (E.coli) รวมถึงไวรัสได้ดี และมีการคงประสิทธิภาพอยู่ในเส้นท่อได้นาน คลอรีนที่ใช้ในระบบผลิตน้ำประปามีหลายชนิด ได้แก่ แก๊สคลอรีน (Cl_2), คลอรีนน้ำ (Sodium Hypochlorite, NaClO) และคลอรีนผง (Ca(OCl)_2) แต่อย่างไรก็ตามระบบประปาส่วนใหญ่นิยมใช้ ก๊าซคลอรีน เนื่องจากคลอรีนน้ำมีราคาค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับก๊าซคลอรีน ส่วนคลอรีนผงไม่นิยมใช้เนื่องจากต้องนำมาละลายน้ำก่อนจึงสามารถใช้งานได้ การเกิดปฏิกิริยาของคลอรีนในน้ำเมื่อเติมก๊าซคลอรีนลงไปจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) อย่างรวดเร็ว เกิดเป็นกรดไฮโปคลอรัส (HOCl) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) โดยกรดไฮโดรคลอริก สามารถแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์กลายเป็น H^+ และ Cl^- ดังสมการ (2.1)

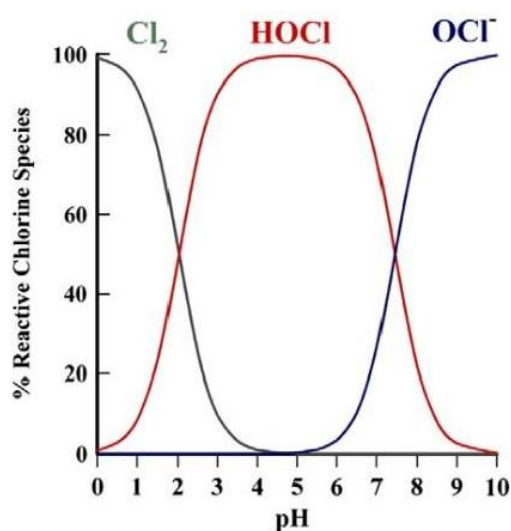


ส่วนกรดไฮโปคลอรัสเป็นกรดอ่อน แตกตัวได้บางส่วน เกิดเป็น hydrogen ion และ hypochlorite ion ดังสมการที่ (2.2)



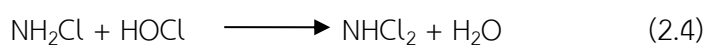
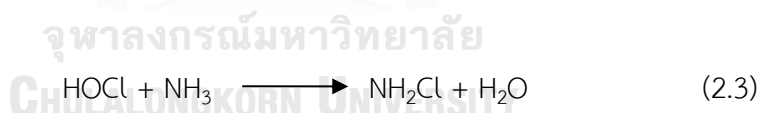
ดังนั้นคลอรีนที่เหลืออยู่ในน้ำอยู่ในรูปของก๊าซคลอรีน (Cl_2) และกรดเกลือที่แตกตัว HOCl , OCl^- ทั้งหมดเรียกว่าคลอรีนอิสระคงเหลือ (Free residual Chlorine) โดยแต่ละชนิดจะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของน้ำ แสดงดังรูปที่ 2-1 ที่ค่าพีเอชของน้ำต่ำกว่า 1 คลอรีนอิสระคงเหลือจะอยู่ในรูปของ Cl_2 และจะระเหยสู่บรรยากาศ ที่พีเอชช่วง 1-3.5 คลอรีนอิสระคงเหลืออยู่ในรูปของ Cl_2 และ HOCl ที่พีเอชช่วง 3.5-5.5 จะอยู่ในรูป HOCl ส่วนที่ค่าพีเอชช่วง 5.5-9 อยู่ในรูปของ HOCl และ OCl^- และที่ค่าพีเอชตั้งแต่ 9 ขึ้นไปจะอยู่ในรูปของ OCl^- อย่างไรก็ตามเนื่องจากคลอรีนอิสระในรูป HOCl มีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคสูงกว่า OCl^- ถึง 100 เท่า ดังนั้นเพื่อให้มี

ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคสูงจึงควรทำคลอรีนชั้นที่ค่าพีเอชต่ำเพื่อให้มีคลอรีนอิสระในรูป HOCl เหลืออยู่ในน้ำ (การประปานครหลวง, 2550)



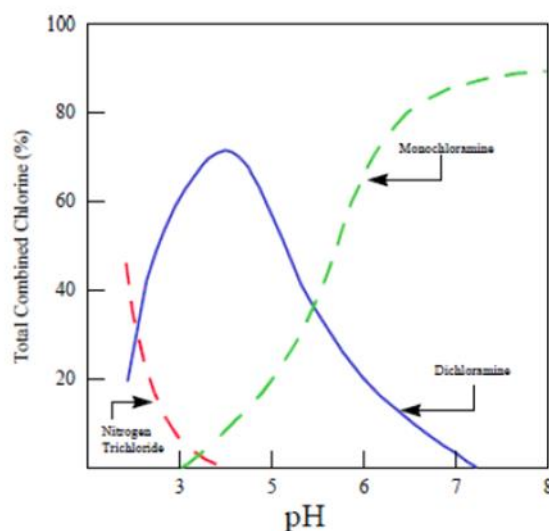
รูปที่ 2- 1 ผลของค่าพีเอชต่อการเปลี่ยนแปลงชนิดของคลอรีนอิสระคงเหลือ (Kettle และคณะ, 2014)

น้ำประปาที่ผลิตจากน้ำผิวดินมักมีแอมโมเนีย (NH₃) ตกค้างอยู่ในน้ำ เมื่อเติมคลอรีนลงไปในน้ำ กรดไฮโปคลอรัสจะเข้าทำปฏิกิริยากับ NH₃ เกิดเป็นสารประกอบคลอรามิน ได้แก่ โมโนคลอรามิน (NH₂Cl), ไดคลอรามิน (NHCl₂) และไตรคลอรามิน (NCl₃) ดังสมการ (2.3), (2.4) และ (2.5) ตามลำดับ



สัดส่วนของการเกิดคลอรามินทั้ง 3 ชนิดขึ้นอยู่กับค่าพีเอชและปริมาณของสารตั้งต้นทั้งคู่ โดยเมื่ออัตราส่วนของจำนวนโมลระหว่างคลอรีนและแอมโมเนียมีค่าไม่เกิน 1:1 โมโนคลอรามินและไดคลอรามินจะเกิดขึ้นได้ทั้งคู่ แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของสารทั้งสองขึ้นอยู่กับค่าพีเอชด้วย คือ เมื่อค่าพีเอชต่ำจะมีไดคลอรามินมาก แต่หากค่าพีเอชสูงจะมีโมโนคลอรามินมาก แสดงดังรูปที่ 2-2 เมื่ออัตราส่วนโมลระหว่างคลอรีนและแอมโมเนียสูงกว่า 1:1 จะมีไตรคลอรามินเกิดขึ้น สารประกอบคลอ

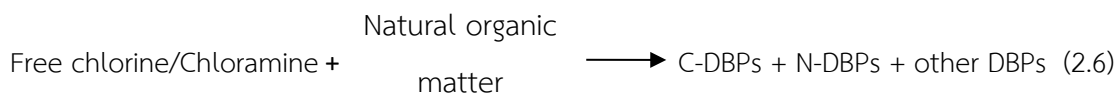
รามีนทั้ง 3 ชนิดรวมเรียกว่า Combined residual chlorine มีประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อโรคต่ำกว่าคลอรีนอิสระ แต่สามารถคงตัวอยู่ในน้ำได้นานกว่า จึงเหมาะสำหรับใช้ในระบบท่อส่งน้ำที่มีระยะไกล เพื่อให้มีคลอรีนตกค้างเหลืออยู่เพียงพอสำหรับฆ่าเชื้อโรค รวมทั้งยังสามารถฆ่าเชื้อโรคที่พีเอชสูงกว่า 10 ได้ดีกว่าคลอรีนอิสระ (มันสิน, 2542)



รูปที่ 2- 2 ผลของค่าพีเอชต่อชนิดของคลอรามิน (Palin, 1950)

2.2 สารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection by Products, DBPs)

สารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคในน้ำประปาเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างคลอรีนอิสระหรือคลอรามินที่เติมลงไปเพื่อฆ่าเชื้อโรคกับสารอินทรีย์ที่ตกค้างในน้ำ ทำให้สารอินทรีย์แตกตัวและจับกลุ่มใหม่เป็นสารก่อมะเร็ง โดยสารพลอยที่เกิดขึ้นมีด้วยกันหลายกลุ่ม ดังสมการที่ 2.6



สารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคถูกค้นพบครั้งแรกในช่วงปี ค.ศ. 1970 โดยมีการตรวจพบในน้ำดื่ม ซึ่งสารตัวแรกที่ตรวจพบคือสารไตรฮาโลมีเทน (THMs) และมีการตรวจพบกรดฮาโลอะซิติก (HAAs) ในเวลาต่อมา (Bond และคณะ, 2011) สารดังกล่าวจัดเป็นผลพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (carbonaceous disinfection by Products, C-DBPs) เนื่องจากมีสารอินทรีย์คาร์บอนละลายน้ำ (dissolved organic carbon, DOC) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ต่อมา มีการรายงานการตรวจพบสารฮาโลอะซิโตไนไตรล์ (HANs) สารดังกล่าวเป็นสารพลอยได้ที่มีไนโตรเจน

เป็นองค์ประกอบ (nitrogenous disinfection by Products, N-DBPs) โดยมีสารอินทรีย์ไนโตรเจนละลายน้ำ (dissolved organic nitrogen, DON) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา สารพลอยได้ดังกล่าวนี้ล้วนเป็นสารที่มีฤทธิ์ก่อให้เกิดมะเร็งเป็นอันตรายต่อร่างกาย หลังจากมีการตรวจพบสาร DBPs ครั้งแรกจึงได้มีการศึกษาเกี่ยวกับสาร DBPs อย่างแพร่หลายและต่อเนื่อง

2.3 ไตรฮาโลมีเทน (Trihalomethanes : THMs)

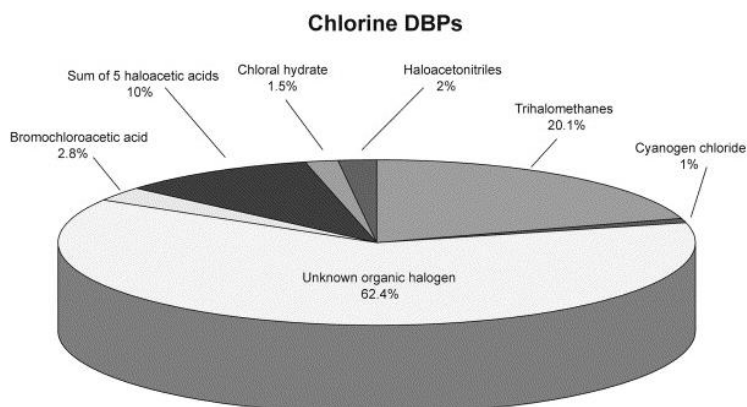
สารไตรฮาโลมีเทน คือสารประกอบที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารฮาโลเจนกับสารอินทรีย์ โดยที่สารฮาโลเจนจะไปทำให้สารอินทรีย์สลายตัว และแทนที่อะตอมของธาตุไฮโดรเจนของมีเทน (methane) มีสูตรทั่วไปคือ CHX_3 โดยที่ X อาจเป็นธาตุฟลูออรีน (F), คลอรีน(Cl), โบรมีน(Br), ไอโอดีน(I) หรือธาตุเหล่านั้นรวมกัน สารที่สำคัญที่มีสัดส่วนมากที่สุดในกลุ่มนี้มี 4 ตัว ได้แก่ Chloroform ($CHCl_3$), Dibromochloromethane ($CHClBr_2$), Bromodichloromethane ($CHCl_2Br$) และ Bromoform ($CHBr_3$)

2.3.1 การเกิดไตรฮาโลมีเทน

ไตรฮาโลมีเทนเป็นสารพลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection by Product, DBPs) เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีของสารคลอรีนที่นิยมใช้ในการฆ่าเชื้อโรคในกระบวนการผลิตน้ำดื่ม และน้ำประปา กับสารอินทรีย์ธรรมชาติ (Natural organic matter, NOM) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (DBPs) ที่อยู่ในรูปสารประกอบในกลุ่มของ สารไตรฮาโลมีเทน(Trihalomethane, THMs) ฮาโลแอซิโตไนไตรล์ (Haloacetonitriles, HANs) และกรดฮาโลอะซิติก (Haloacetic acid, HAAs) และอื่นๆ ดังสมการ (2.7) (Bond และคณะ, 2011)



สัดส่วนของผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นจากการฆ่าเชื้อด้วยคลอรีนในน้ำ พบว่าปริมาณไตรฮาโลมีเทนที่เกิดขึ้นนั้นมีประมาณร้อยละ 20 ซึ่งเป็นสัดส่วนมากที่สุดเมื่อเทียบกับปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ตัวอื่น ดังแสดง ในรูปที่ 2-3

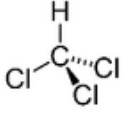
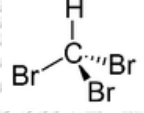
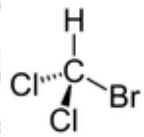
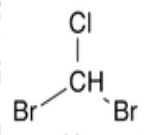


รูปที่ 2- 3 สัดส่วนปริมาณของผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เกิดขึ้นในน้ำดื่มจากการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีน (Richardson, 2003)

2.3.2 ชนิด โครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพและเคมีของไตรฮาโลมีเทน

สารไตรฮาโลมีเทนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของคลอรีน โบรมีน และสารอินทรีย์ธรรมชาติ (Natural organic matter) ที่พบโดยทั่วไปมีทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ Chloroform (CHCl_3), Bromoform (CHBr_3), Dibromochloromethane (CHClBr_2) และ Bromodichloromethane (CHCl_2Br) ซึ่งลักษณะของสารประกอบแตกต่างกันขึ้นอยู่กับส่วนประกอบสำคัญที่มีอยู่ในน้ำและปริมาณของสารฆ่าเชื้อโรคที่มีฟวอกฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ ดังแสดงในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2- 1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของไตรฮาโลมีเทนชนิดต่างๆ (WHO, 2004)

ชนิดไตรฮาโลมีเทน (THMs)	สูตรโมเลกุล	สูตรโครงสร้าง	น้ำหนัก โมเลกุล (g/mol)	ค่าการ ละลายน้ำ ที่ 20°C (g/l)	จุดเดือด (°C)
1. คลอโรฟอร์ม (Chloroform)	CHCl ₃		119.39	8.09	61.3
2. โบรโมฟอร์ม (Bromoform)	CHBr ₃		252.73	2.7	150
3. โบรโมไดคลอโร มีเทน (BDCM)	CHCl ₂ Br		163.83	4.5	90
4. ไดโบรโมคลอโร มีเทน (DBCM)	CHClBr ₂		208.28	3	119

2.3.3 ความเป็นพิษของไตรฮาโลมีเทน (WHO, 2004)

การรายงานความเสี่ยงต่อสุขภาพที่เกิดจากสารกลุ่มฮาโลฟอร์ม (haloform) ในน้ำดื่มนั้นเกิดขึ้นครั้งแรกเมื่อ ค.ศ.1974 โดยมีข้อมูลในการดื่มน้ำที่มีสารฮาโลฟอร์มในระยะยาวอาจก่อให้เกิดโรคมะเร็งได้ เนื่องจากมีรายงานอัตราการป่วยด้วยโรคมะเร็งลำไส้และระบบปัสสาวะที่เพิ่มขึ้น ต่อมาได้มีการศึกษาพบว่าการดื่มน้ำที่มีคลอโรฟอร์มสูงอาจก่อให้เกิดมะเร็งในลำไส้ใหญ่และมะเร็งไตได้ นอกจากนี้จากการศึกษากับหนูทดลองเมื่อให้หนูดื่มน้ำประปาที่มีคลอโรฟอร์ม พบว่าหนูเกิดเนื้องอกขึ้นทั้งในตับและในไตได้ ทำให้อนุมานได้ว่าคลอโรฟอร์มในน้ำอาจมีผลต่อการเกิดมะเร็งใน

มนุษย์ได้ ในส่วนของสารประกอบไตรฮาโลมีเทนชนิดโบรโมไคคลอโรมีเทน และไดโบรโมไคคลอโรมีเทน มีรายงานว่าเป็นสารก่อมะเร็งเช่นกันโดยทำให้หนูทดลองเกิดเนื้องอกในอวัยวะหลายส่วน เช่น ลำไส้ และไต (Rook, 1977)

ตารางที่ 2- 2 ความเป็นพิษของสารไตรฮาโลมีเทน (USEPA, 1999)

ชนิดไตรฮาโลมีเทน	ความเป็นพิษ
Chloroform	มีผลต่อระบบประสาทส่วนกลาง การเกิดเนื้องอก และมะเร็งตับ ไต ลำไส้ใหญ่
Bromoform	มีผลต่อการเกิดเนื้องอก มะเร็งในตับและไต
Bromodichloromethane	มีผลต่อระบบประสาทส่วนกลาง การเกิดเนื้องอกในตับ และไต
Dibromochloromethane	มีผลต่อระบบประสาทส่วนกลาง การเกิดเนื้องอกในตับ ไต และลำไส้ใหญ่

ตารางที่ 2- 3 ค่า LD₅₀ ของสารไตรฮาโลมีเทนที่ทดลองในหนูโดยการกิน (Canada, 2006)

ชนิดไตรฮาโลมีเทน	LD ₅₀ (mg/kgของน้ำหนักตัว)	
	เพศผู้	เพศเมีย
Chloroform	908	1117
Bromoform	1388	1147
Bromodichloromethane	916	969
Dibromochloromethane	1186	848

นอกจากนี้ องค์การระหว่างประเทศด้านการวิจัยด้านมะเร็ง (International Agency for Research on Cancer : IARC) ได้รายงานถึงศักยภาพที่จะก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์ของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2-4 โดยพบว่าสารทั้ง 4 ชนิดเข้าข่ายเป็นสารก่อมะเร็ง และจากการศึกษายังพบอีกว่า สารกลุ่มนี้ยังก่อให้เกิดอันตรายในหญิงตั้งครรภ์ได้ โดยอาจส่งผลให้เกิดการแท้งหรือเด็กพิการหรือเด็กอาจเกิดอาการหอบหืดถ้าได้รับไอระเหยของสารไตรฮาโลมีเทนจากการหายใจ

ตารางที่ 2- 4 การประเมินความเสี่ยงการเกิดมะเร็งของสารไตรฮาโลมีเทน

ชนิดไตรฮาโลมีเทน	ตัวบ่งชี้มะเร็ง
Chloroform	2B
Bromoform	3
Bromodichloromethane	2B
Dibromochloromethane	3

หมายเหตุ ระดับความเสี่ยงต่อการก่อมะเร็งของ IARC มีดังนี้ :

- 1 หมายถึง เป็นสารก่อมะเร็งต่อมนุษย์
- 2A หมายถึง น่าจะเป็นสารก่อมะเร็งต่อมนุษย์
- 2B หมายถึง อาจจะเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์
- 3 หมายถึง ไม่สามารถจัดกลุ่มได้ว่าเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์
- 4 หมายถึง น่าจะไม่ใช่สารก่อมะเร็งในมนุษย์

2.3.4 ค่ามาตรฐานของไตรฮาโลมีเทน

ได้มีการแนะนำและกำหนดมาตรฐานเพื่อควบคุมปริมาณการปนเปื้อนของไตรฮาโลมีเทน เพื่อให้แน่ใจว่าจะไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้บริโภคโดยองค์การอนามัยโลก (World Health Organization) ได้แนะนำระดับความปนเปื้อนที่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพ (Guideline Value) และ U.S.EPA (US Environmental Protection Agency) ได้กำหนดมาตรฐานระดับการปนเปื้อนสูงสุดของไตรฮาโลมีเทนไว้ (Maximum Contaminant Level : MCL) ดังตารางที่ 2-5

ตารางที่ 2- 5 ปริมาณไตรฮาโลมีเทนที่กำหนดไว้ในน้ำประปา (USEPA, 2004; WHO, 2011)

THMs	World Health Organization Guidelines	US Environmental Protection Agency Regulations
	2011	2004
1. Chloroform	0.3 mg/L	0.07 mg/L
2. Bromoform	0.1 mg/L	-
3. Bromodichloromethane	0.06 mg/L	0.06 mg/L
4. Dibromochloromethane	0.1 mg/L	-
Total Trihalomethanes	Sum of ratio ≤ 1	0.08 mg/L

*เกณฑ์กำหนดคุณภาพน้ำประปาการประปานครหลวงใช้เกณฑ์ WHO ในการควบคุม จากตารางที่ 2-5 WHO ได้แนะนำค่า Ratio ของสารไตรฮาโลมีเทนห้ามเกิน 1 โดยคิดจาก

$$\frac{C_{TCM}}{GV_{TCM}} + \frac{C_{TBM}}{GV_{TBM}} + \frac{C_{BDCM}}{GV_{BDCM}} + \frac{C_{DBCM}}{GV_{DBCM}} \leq 1$$

เมื่อ C = Concentration

GV = Guideline Value

2.3.5 วิธีการควบคุมสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำ

U.S.EPA ได้แนะนำมาตรการการควบคุมสารไตรฮาโลมีเทนให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไว้ 3 ประการ คือ

2.3.5.1 กำจัดสารอินทรีย์ธรรมชาติในน้ำก่อนเข้ากระบวนการฆ่าเชื้อโรค

การลดปริมาณสารตั้งต้นในน้ำก่อนเข้าสู่กระบวนการฆ่าเชื้อโรคด้วยคลอรีน เป็นวิธีการลดสารไตรฮาโลมีเทนที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยการกำจัดสารตั้งต้นที่เป็นตัวการทำให้เกิดไตรฮาโลมีเทน มีหลักการในการกำจัด คือ กำจัดกรดฮิวมิกและฟุลวิกในน้ำดิบซึ่งมีอยู่หลายวิธี เช่น การตกตะกอน (sedimentation) การเติมอากาศ (aeration) การออกซิเดชัน (oxidation) และการดูดซับ (adsorption)

2.3.5.2 เลือกใช้กระบวนการที่ก่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์พลอยได้น้อยที่สุด

การใช้วิธีการฆ่าเชื้อด้วยวิธีการที่ไม่ก่อให้เกิดสารตกค้างจากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค เช่น การใช้แสง UV (ultraviolet) หรือโอโซนจะสามารถลดปริมาณของสารไตรฮาโลมีเทนได้มาก และการควบคุมการเติมคลอรีนจะช่วยป้องกันการเกิดสารไตรฮาโลมีเทน เช่น การใช้คลอรีนให้คลอรีนคงเหลือในรูปที่ไม่ทำปฏิกิริยารุนแรง เช่น คลอรามินจะสามารถลดปริมาณสารไตรฮาโลมีเทนลงได้

2.3.5.3 กรณีที่เกิดสารผลิตภัณฑ์พลอยได้ขึ้นแล้ว ต้องเลือกวิธีการหรือเทคโนโลยีที่เหมาะสมในการกำจัด

2.3.5.3.1 การเติมอากาศ (aeration)

วิธีการนี้จะมีประสิทธิภาพต่ำในการกำจัดสารไตรฮาโลมีเทนกลุ่มโบรมีน ทั้งนี้เนื่องจากโบรมีนเกิดการระเหยได้ยาก และเมื่อมีสารตั้งต้นอยู่ในน้ำก็จะมีโอกาสทำให้เกิดสารไตรฮาโลมีเทนได้ถ้าหากมีคลอรีนผสมอยู่ด้วย

2.3.5.3.2 การใช้วิธีดูดซับ (adsorption)

เป็นกระบวนการที่อาศัยกลไกทางกายภาพและทางเคมีเพื่อทำการแยกหรือกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ต้องการออก ได้แก่ การใช้ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) หรือการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (exchange resin) จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารไตรฮาโลมีเทนประเภทโบรมีนได้มากกว่าการกำจัดประเภทคลอรีน โดยเกิดจากคุณสมบัติจำเพาะของเรซินแต่ละชนิด แต่หากใช้ถ่านกัมมันต์จะมีปัญหาเมื่อถ่านกัมมันต์หมดสภาพจะทำให้สารที่ถูกดูดติดผิวไว้จะถูกล่อยออกมา การใช้วิธีดูดติดผิวในการกำจัดสารไตรฮาโลมีเทนจะมีประสิทธิภาพเมื่อมีสารไตรฮาโลมีเทนเพียงชนิดใดชนิดหนึ่ง

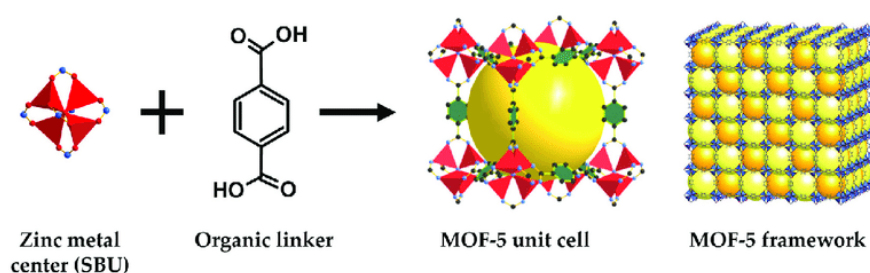
2.3.5.3.3 กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation)

กระบวนการออกซิเดชันเป็นกระบวนการใช้ลดความเป็นพิษ โดยทำการเติมสารออกซิไดซ์เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของมลพิษ ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำหรือเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและทำให้มีขนาดเล็กลง หรือทำให้อยู่ในรูปที่มีความเป็นพิษน้อยลง ทำให้สามารถนำไปบำบัดด้วยกระบวนการทางชีวภาพหรือกระบวนการอื่นๆต่อไปได้

2.4 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks: MOFs)

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นสารที่มีลักษณะเฉพาะโดย โครงสร้างประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นโลหะ และส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ รูปแบบของโครงสร้างนั้น มีความหลากหลายและสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามความต้องการขึ้นอยู่กับความสามารถในการสังเคราะห์ ด้วยความหลากหลายของโครงสร้างทำให้วัสดุโลหะอินทรีย์สามารถนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มแรกที่สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้นั้นคือ Isoreticular Metal Organic Frameworks (IRMOFs) ซึ่งมีความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีและมีประสิทธิภาพสูง โดยจากการศึกษาของกลุ่ม Omar Yaghi (1995) ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาการดูดซับของไฮโดรเจนที่สภาวะต่างๆ โดยโครงสร้างแรกที่ทำกรสังเคราะห์ได้มีชื่อว่า MOF-5 จากการศึกษาพบว่าหน่วยเล็กที่สุดของโครงสร้าง (unit cell) มีลักษณะเป็นลูกบาศก์สามมิติที่มีพื้นที่ภายในเป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 18 อังสตรอม มีพื้นที่ผิวประมาณ $2,900 \text{ m}^2/\text{g}$ และความหนาแน่น $0.6 \text{ g}/\text{m}^3$ โดยสามารถเก็บไฮโดรเจนได้ 4.5 %โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 78 เคลวิน (Yaghi และ Li, 1995) และ 1%โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ความดัน 20 บาร์ ซึ่งค่าเหล่านี้แสดงถึงประสิทธิภาพการ

ดูดซับที่ดีกว่าซีโอไลต์และถ่านกัมมันต์ (Furukawa และคณะ, 2013) ดังนั้นจึงสามารถที่จะจัดเก็บไฮโดรเจนได้ในพื้นที่เล็กๆ ที่อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง โดยไม่ต้องทำการแยกใหม่ โครงสร้างของ MOF-5 ประกอบด้วยหมู่ 1,4-Benzenedicarboxylate (BDC) โดยโครงสร้าง 1 หน่วยประกอบด้วย $Zn_4O(BDC)_3$ จัดเรียงตัวเป็นลูกบาศก์ในสามมิติซึ่งจะต่อเป็นโครงร่างที่โปร่งเป็นเครือข่าย โดย Zn_4O จะอยู่ที่มุมของลูกบาศก์ และ BDC จะมีลักษณะเป็นตัวเชื่อมโยง (linker) ระหว่างมุม (Kaye และคณะ, 2007) ดังรูปที่ 2-4

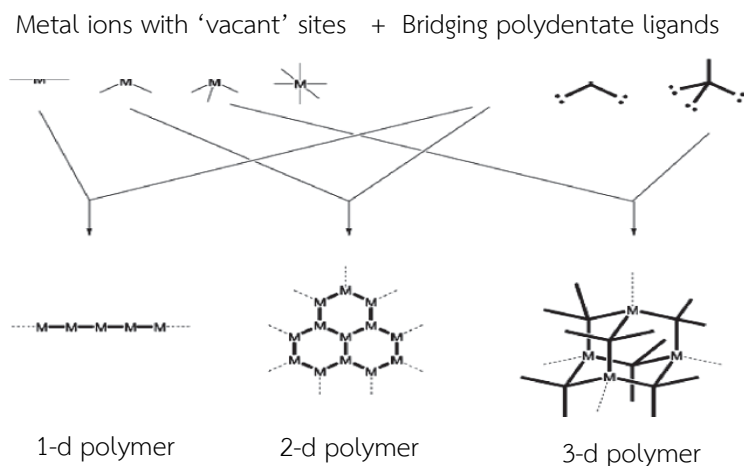


รูปที่ 2- 4 แสดงส่วนประกอบและโครงสร้างของ MOF-5

(<https://www.researchgate.net/figure/a-Synthesis-of-metal-organic-framework-5>)

ตัวกลางดูดซับกลุ่มโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks, MOFs) เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างทางเรขาคณิต, ขนาด และหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันจากการทำการศึกษาและวิจัยในช่วงหลายปีที่ผ่านมา ทำให้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีมากกว่า 20,000 ชนิด และเป็นสารประกอบที่มีลักษณะเฉพาะ กล่าวคือ มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็นโลหะและส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ ทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติ หรือ 3 มิติ (1-, 2-, 3-dimensional framework) สำหรับโครงสร้างภายในแบบ 3 มิติ จะมีตัวทำละลายบรรจุอยู่ (guest molecule) เมื่อให้ความร้อนกับวัสดุดังกล่าว โมเลกุลที่อยู่ข้างในจะระเหยออกมา ทำให้เกิดโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงสร้าง (void or cavity) โดยทั่วไปแล้วไอออนโลหะที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MOFs จะอยู่ในรูปสารประกอบไนเตรท ฟอสเฟตและซัลไฟด์ ขณะที่ลิแกนด์อินทรีย์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs มีสามประเภทหลัก คือ ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีไนโตรเจน ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีออกซิเจน และลิแกนด์อินทรีย์ที่มีทั้งออกซิเจนและไนโตรเจน โดยเป็นตัวที่ให้อิเล็กตรอนกับโลหะเพื่อใช้ในการสร้างพันธะ วัสดุ MOFs มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญ คือ อาจสามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้างขนาดรูพรุนให้เหมาะสมต่อการใช้งานได้ การเลือกใช้วัสดุ MOF แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมในการใช้งาน ดังรูปที่ 2-5 (อภิพงษ์, 2556) การออกแบบและพัฒนาวัสดุรูพรุนที่ทน

ต่อความขึ้นมีบทบาทที่สำคัญในด้านอุตสาหกรรม เช่น การกักเก็บก๊าซ, การแยกก๊าซ, ตัวเร่งปฏิกิริยา และกระบวนการดูดซับ วัสดุรูพรุน MOFs ที่ถูกคิดค้นขึ้นชนิดแรกๆ ได้แก่ MOF-5 (Li และคณะ, 1999) และ HKUST-1 (Chui และคณะ, 1999)



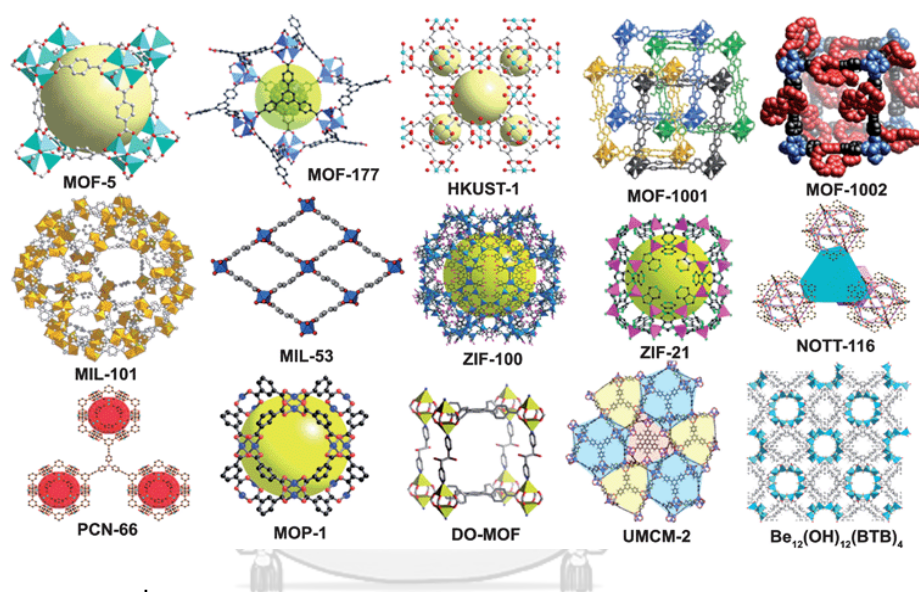
รูปที่ 2- 5 หน่วยสร้างทฤษฎีของ MOFs ประกอบด้วย ไอออนโลหะ (M) และโมเลกุลของสารอินทรีย์(เส้นสีดำเข้ม)ต่อเชื่อมสร้างโครงข่ายด้วยพันธะโคเวเลนต์ผ่านอะตอมออกซิเจน หรือไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ (อภิพงษ์, 2556)

Küsgens และคณะ, 2009 ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับไอโซเทอมการดูดซับและคายซับในวัฏภาคน้ำของวัสดุ MOFs หลายชนิดซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมและสมบัติที่หลากหลายตั้งแต่วัสดุรูพรุนที่มีความไม่ชอบน้ำ คือ ZIF-8 ไปจนถึงวัสดุที่ดูดซับโมเลกุลน้ำได้เป็นพิเศษ คือ MIL-100 และ MIL-101 โดยวัสดุ MOFs จะมีความหลากหลายของกระบวนการดูดซับในวัฏภาคน้ำขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน และหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มสารอินทรีย์บนพื้นผิวจากผลการทดลองโดยกระบวนการดูดซับก๊าซ H_2 , CH_4 และ CO_2 (Im และคณะ, 2014)

2.4.1 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

โครงข่ายโลหะอินทรีย์เกิดขึ้นจากการรวมกันของ 2 ส่วน คือของกลุ่มโลหะหรือไอออนกับตัวเชื่อมอินทรีย์ ซึ่งโดยทั่วไปนั้นจะใช้สารไบเวเลนต์หรือไตรเวเลนต์ของ aromatic carboxylic acids หรือ aromatics ที่ประกอบด้วยไนโตรเจนสร้างเป็นโครงสร้างประกอบด้วยสังกะสี, ทองแดง, โคโรเนียม, อลูมิเนียม และธาตุประกอบอื่นๆ โดยถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยทั่วไปผ่านกระบวนการ hydrothermal หรือ solvothermal โดยการใช้ความร้อนด้วยไฟฟ้าในระบบขนาดเล็ก ซึ่งใช้

ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่หลายชั่วโมงจนถึงเป็นวัน เพื่อการสังเคราะห์ให้ได้ MOFs ผลึกเดี่ยวที่มีคุณภาพสูงเพียงพอสำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างในสถานะของเหลวที่เจือจาง ซึ่งวิธีการสังเคราะห์อื่นๆ ได้ถูกคิดค้นขึ้นภายหลังโดยพยายามที่จะลดเวลาในการสังเคราะห์ลงและสังเคราะห์ผลึกที่มีขนาดเล็กและมีขนาดสม่ำเสมอ เช่น วิธีการ microwave-assisted, sonochemical, electrochemical และ mechanochemical และในบางครั้งวิธีการสังเคราะห์ได้ถูกขยายขนาดขึ้นสำหรับใช้ในภาคอุตสาหกรรม โดยนักวิจัยได้มีการคิดค้นวิธีที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ให้ได้ผลผลิตปริมาณ ดังรูปที่ 2-6 (Kim และคณะ, 2012)



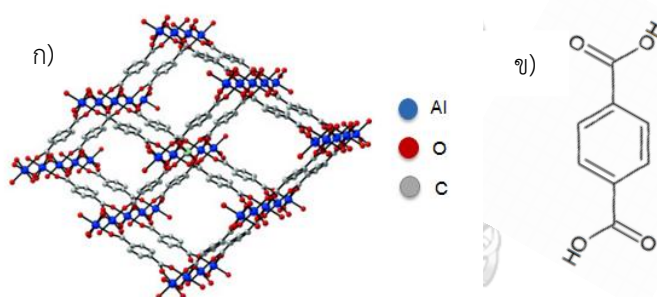
รูปที่ 2- 6 โครงสร้างของ MOFs ชนิดต่างๆ (Kim และคณะ, 2012)

2.4.2 ตัวอย่างวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

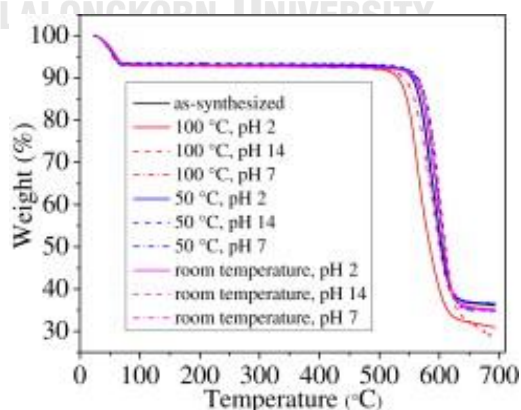
2.4.2.1 MIL-53 (Al)

MIL-53 เป็นหนึ่งในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL (Materials of Institute Lavoisier) ถูกคิดค้นโดย Férey และคณะ, 2003 โดยตั้งชื่อตามสถานที่ค้นพบ วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่ม MIL มีสมบัติที่โดดเด่นคือมีความพรุน และมีความเสถียรสูง ซึ่งมีโครงสร้างที่หลากหลายแตกต่างกันตามประเภทของไอออนโลหะ หรือลิแกนด์อินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่ง MIL-53 เกิดจากไอออนโลหะประจุ 3บวก (trivalent metal cations) เช่น Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} หรือ Sc^{3+} เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายโดยมีตัวเชื่อมอินทรีย์ คือ กรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid) หรือ 1,4-benzenedicarboxylate (H_2BDC) (Li และคณะ, 2015) โดย MIL-53 เป็นที่ยอมรับในเรื่องความ

เสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี และความร้อน รวมทั้งโครงข่ายมีความยืดหยุ่นสูง (flexibility) (Ahnfeldt และคณะ, 2009) จึงนิยมนำ MIL-53 มาศึกษาการดูดซับก๊าซ เช่น แก๊สไฮโดรเจน, แก๊สมีเทน, และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น โดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในชนิด MIL-53(Al) เป็นตัวที่ได้รับความสนใจในกลุ่ม MIL ลักษณะโครงสร้างประกอบด้วยโครงสร้างทุติยภูมิทรงแปดหน้าของกลุ่มโลหะอะลูมิเนียม $AlO_4(OH)_2$ เชื่อมต่อกันด้วยกรดเทอเลปทาลิก (1,4-benzenedicarboxylate: H_2BDC) ตามรูปที่ 2-7 มีพื้นที่ผิวประมาณ 1000 ตารางเมตรต่อกรัม และนอกจากยังมีความเสถียรต่อความชื้น ปฏิกิริยาเคมี และยังทนต่อความร้อนได้สูงถึง 500 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มอื่นๆ ซึ่งส่วนใหญ่ทนต่อความร้อนได้ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส (Patil และคณะ, 2011) และไม่เป็นพิษ (Yan และคณะ, 2015) ที่สำคัญยังมีความเสถียรในน้ำ โดยเฉพาะที่สภาวะเป็นกลางและกรดอีกด้วย (Qian และคณะ, 2013) ดังนั้นจึงเริ่มมีการศึกษานำ MIL-53(Al) มาเป็นตัวกลางดูดซับมลสารในน้ำ (Li และคณะ, 2015)



รูปที่ 2- 7 ก) การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง MIL-53(Al) ข) กรดเทอเลปทาลิก (terephthalic acid) หรือ 1,4-benzenedicarboxylate ลิแกนด์อินทรีย์ของ MIL-53(Al) (Yan และคณะ, 2015)

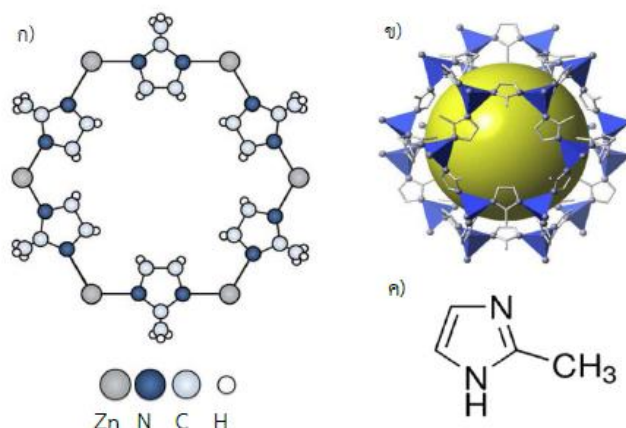


รูปที่ 2- 8 แสดงประสิทธิภาพความคงทนของ MIL-53 ในสภาวะต่างๆ (Qian และคณะ, 2013)

2.4.2.2 ZIF-8

Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIFs) เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติคล้ายคลึงกับซีโอไลต์ในแง่ของความเสถียร นอกจากนี้ยังสามารถปรับเปลี่ยนให้เกิดความหลากหลายของโครงสร้างได้ง่าย โดยเมื่อพิจารณาความเสถียรของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์กลุ่มนี้ ต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมี พบว่า ZIF-8 เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีสมบัติดังกล่าว โดยมีพื้นที่ผิวสูง อีกทั้งยังมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี ความชื้น และทนความร้อนได้สูงถึง 550 องศาเซลเซียส (Nabipour, Sadr และ Bardajee, 2017) รวมทั้งมีความเสถียรในสารละลาย โดยเฉพาะที่สภาวะเป็นกลางและด่าง และไม่มีความเป็นพิษ (Gomar และ Yeganegi, 2017) ซึ่ง ZIF-8 ประกอบด้วยโครงสร้างทศตติยภูมิทรงสี่หน้าของ ZnN_4 เชื่อมต่อกันด้วยลิแกนด์อินทรีย์โดเมทิลอิมิดาโซล (2-methylimidazolate: MeIm) (Kaur และคณะ, 2017) จัดเรียงตัวตามรูปแบบโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Sodalite ตามรูปที่ 2-9

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) เป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็กซึ่งมีอะตอมของ Zn หรือ Co เชื่อมต่อกับอะตอมของไนโตรเจนเกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นตาข่ายขึ้น (Park และคณะ, 2006; Banerjee และคณะ, 2008) โครงข่ายของสารประกอบ ZIF สามารถแทนที่โดย $T(Im)_2$ (Im=imidazolate, T=tetrahedrally coordinated metal ions) ซึ่งจะมีลักษณะใกล้เคียงกับโครงข่ายของ (อะลูมิโน) ซิลิเกตซีโอไลต์ โดย T-Im-T มีขนาดของมุมเท่ากับ 145 องศาซึ่งใกล้เคียงกับมุมของ Si-O-Si ซึ่งพบได้ทั่วไปในซีโอไลต์ วัสดุ ZIFs สามารถมีโครงสร้างที่มี topology เหมือนกับซีโอไลต์ทั่วไป เช่น rho, sod, gme, lta และ ana (อะลูมิโน) โครงสร้างของ ZIF-8 ถูกใช้ในการศึกษาอย่างแพร่หลายในกลุ่มของ ZIFs เนื่องจากเสถียรภาพทางความร้อนและเคมีสูง (Banerjee และคณะ, 2008)

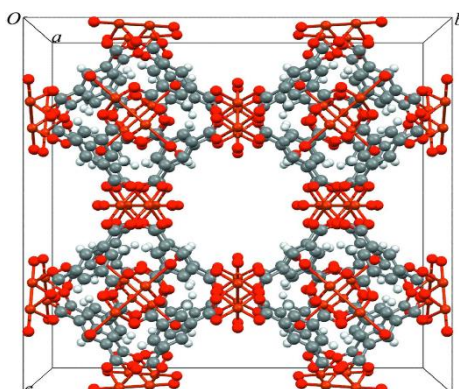


รูปที่ 2- 9 ก) การจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ZIF-8 (Nordin และคณะ, 2015)
 ข) โครงสร้างสามมิติของ ZIF-8 (Cho และคณะ, 2013)
 ค) 2-methylimidazolate (MeIm) ลิแกนด์อินทรีย์ของ ZIF-8
 (Kaur และคณะ, 2017)

2.4.3.3 HKUST-1

HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) เป็นหนึ่งในวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ที่ถูกตั้งชื่อตามสถานที่ค้นพบ ประกอบด้วยธาตุทองแดงเป็นหลักที่มีการศึกษาและถูกนำมาใช้ในการจัดเก็บก๊าซอย่างกว้างขวาง ตั้งแต่มีการค้นพบในปี 1999 เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีอยู่ทั่วไป มีโครงข่ายที่ไม่อิ่มตัว มีพื้นที่ผิว รูพรุน และมีความทนทานต่อสารเคมีสูง นอกเหนือจากลักษณะพิเศษเหล่านี้ HKUST-1 ยังถูกใช้เป็น เฟสคงที่ ใน liquid chromatography (Lin และ Hsieh, 2015) และอนุภาคขนาดนาโนของ HKUST-1 มีคุณสมบัติพิเศษสามารถใช้เป็นตัวปรับเสถียรภาพของน้ำในน้ำมันหรือน้ำมันในน้ำที่อยู่ในรูปของอิมัลชันได้ เมื่อใส่ HKUST-1 ในสารละลายเนื้อผสมของน้ำและน้ำมัน HKUST-1 จะทำหน้าที่ดูดซับพื้นผิวระหว่างน้ำและน้ำมันภายใต้การปั่นกวนที่รุนแรงภายในเวลาไม่กี่วินาที (Yang และคณะ, 2018)

HKUST-1 เป็นวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ที่สังเคราะห์จากกลุ่มโลหะทองแดง หน่วยโครงสร้างของ HKUST-1 ประกอบไปด้วย copper coordinated ผสมกับกรดไตรเมสิค (trimesic acids) โดยโพลีเมอร์ก่อตัวเป็นผลึกลูกบาศก์ รูพรุนเป็นรูทรงสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาดใหญ่ (9 Å x 9 Å) มีโครงสร้างทุติยภูมิทรงหกเหลี่ยม ขอบแต่ละด้านนั้นยาวประมาณ 20 μm มีระดับความเสถียรทางความร้อนสูงถึง 240 °C (Chui และคณะ, 1999)



รูปที่ 2- 10 โครงสร้างคริสตัลของ HKUST-1 (Yang และคณะ, 2018)

2.5 การคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization process) (ธราพงษ์, 2553)

การคาร์บอนไนเซชันเป็นขั้นตอนการเปลี่ยนวัตถุดิบให้เป็นถ่านชาร์หรือการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบที่อุณหภูมิสูงในสภาพไร้อากาศหรือมีปริมาณออกซิเจนจำกัด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการลุกไหม้และกลายสภาพเป็นเถ้า โดยในระหว่างการคาร์บอนไนเซชันนั้นธาตุที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ไฮโดรเจนและออกซิเจนจะถูกขจัดออกไปอยู่ในสถานะก๊าซ จากขั้นตอนนี้จะได้ก๊าซผสมไฮโดรคาร์บอน ของเหลวคล้ายน้ำมัน (น้ำมันดินหรือทาร์) กรดอะซิติก อะซิโตน เมทานอล และของแข็งคาร์บอนหรือถ่านชาร์ ซึ่งถ่านชาร์ที่ได้นี้จะให้ค่าความร้อนสูงกว่าวัตถุดิบชีวมวลเริ่มต้นและไม่มีควัน แต่จะยังมีความสามารถในการดูดซับได้เพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงทำการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านชาร์ได้โดยวิธีการกระตุ้น กระบวนการคาร์บอนไนเซชันสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 การสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้างวัตถุดิบในช่วงอุณหภูมิ 27-197°C

ขั้นที่ 2 การคาร์บอนไนเซชันโดยเกิดก๊าซและน้ำมันทาร์ในโครงสร้างในช่วงอุณหภูมิ 197-497°C

ขั้นที่ 3 ช่วงที่มีการเกาะตัวกันของโครงสร้างถ่านชาร์ โดยช่วงนี้น้ำหนักของวัตถุดิบจะลดลงไปมากในช่วงอุณหภูมิ 497-847°C

การคาร์บอนไนเซชันมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงการอ่อนตัว (Softening period) ควรให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำ เพื่อให้ก๊าซและทาร์ที่สลายตัวหลุดออกไปได้โดยไม่สลายตัวหรือมีการเปลี่ยนรูปไปเป็นของแข็งอัดแน่นในรูพรุน และช่วงหลังการอ่อนตัว (After softening period) คือ อัตราการให้ความร้อนแบบปกติ เป็นช่วงที่คาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นระเบียบกว่าช่วงการ

อ่อนตัว โดยถ่านชาร์ที่ได้จะแข็ง และมีความหนาแน่นสูง แต่ยังมีความสามารถในการดูดซับต่ำ เพราะยังมีทาร์ตกค้างอยู่ในรูพรุนหรือเกาะอยู่ตามผิว จึงจำเป็นต้องนำถ่านชาร์ไปผ่านกระบวนการการกระตุ้นต่อไป เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับ

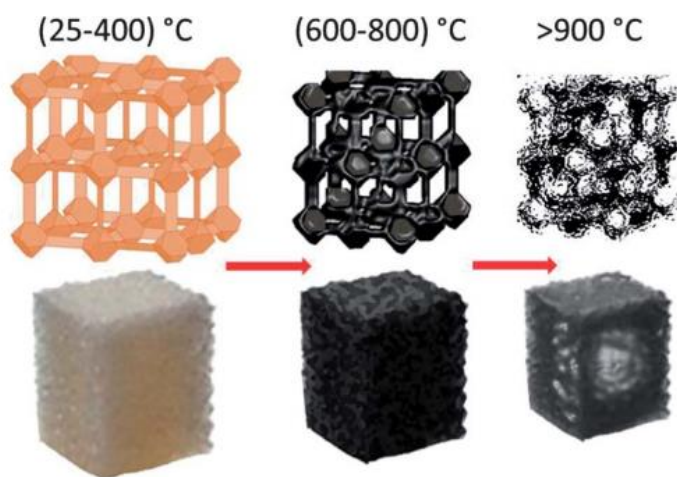
2.5.1 การคาร์บอนเซชันโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Srinivas และคณะ, 2014)

ได้มีการศึกษาโดยการนำโครงข่ายโลหะอินทรีย์มาทำการคาร์บอนเซชันเพื่อที่จะเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับมลสารทั้งในวัฏภาคน้ำและอากาศ โดยกระบวนการคาร์บอนเซชันโครงข่ายโลหะอินทรีย์นั้นมีขั้นตอนเหมือนกับการคาร์บอนเซชันถ่านแต่มีการใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าและกลไกที่เกิดขึ้นแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป ดังรูปที่ 2-11 ขั้นตอนในการคาร์บอนเซชันโครงข่ายโลหะอินทรีย์สามารถแบ่งได้ 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 โครงข่ายโลหะอินทรีย์ยังคงโครงสร้างเดิมที่อุณหภูมิสูงสุด 400°C

ขั้นที่ 2 เกิดการสลายตัวและก่อตัวของสาร ZnO และสารจำพวกคาร์บอนทำให้รูพรุนลดลง ที่ช่วงอุณหภูมิ 600-800°C

ขั้นที่ 3 ตั้งแต่อุณหภูมิ 900°C เป็นต้นไป เกิดการปลดปล่อยของ Zn และ CO ทำให้ได้คาร์บอนที่มีรูพรุนสูง



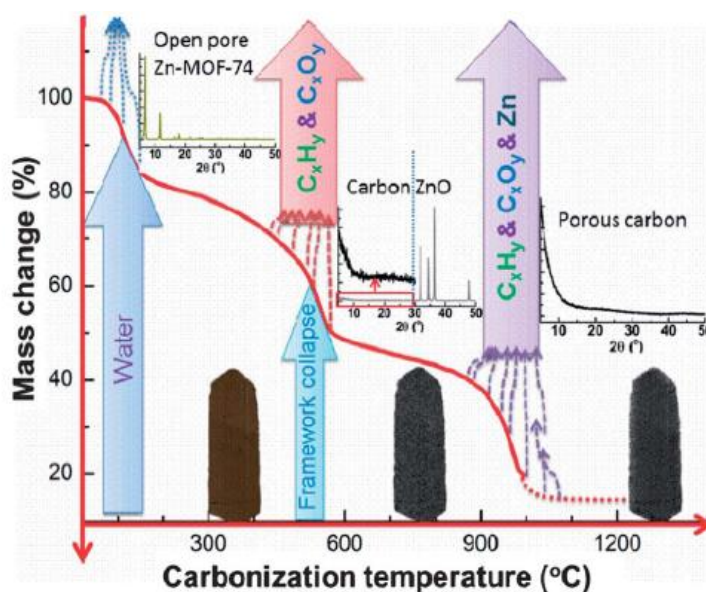
รูปที่ 2- 11 ขั้นตอนกระบวนการคาร์บอนเซชัน MOF-5 (Srinivas และคณะ, 2014)

โดยกลไกที่เกิดขึ้นนั้นทำให้เกิดการสูญเสียของมลสาร ดังรูปที่ 2-12 แสดงให้เห็นการสูญเสียภายในกลไกที่เกิดขึ้นในการคาร์บอนเซชัน MOF-5 และ MOF-74 แบ่งได้ 3 ช่วง ดังนี้

ช่วงที่ 1 รูปพจนเปิดเกิดการสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้าง MOFs ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 150°C

ช่วงที่ 2 การคาร์บอนไนซ์โดยเกิดก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ (ก๊าซจำพวก CO₂, CO, C₆H₆, H₂ และ C_xH_y hydrocarbon mixtures) และเกิดการก่อตัวของโลหะออกไซด์เกิดขึ้น (ZnO และ Al₂O₃) ที่ช่วงอุณหภูมิ 400-600°C

ช่วงที่ 3 ช่วงที่มีการปล่อยก๊าซ CO₂ และ CO กับ Zn โดยมาจากปฏิกิริยารีดักชันของ ZnO ดังสมการ ($ZnO + C \rightleftharpoons Zn(g) + CO$) ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นต้นไป



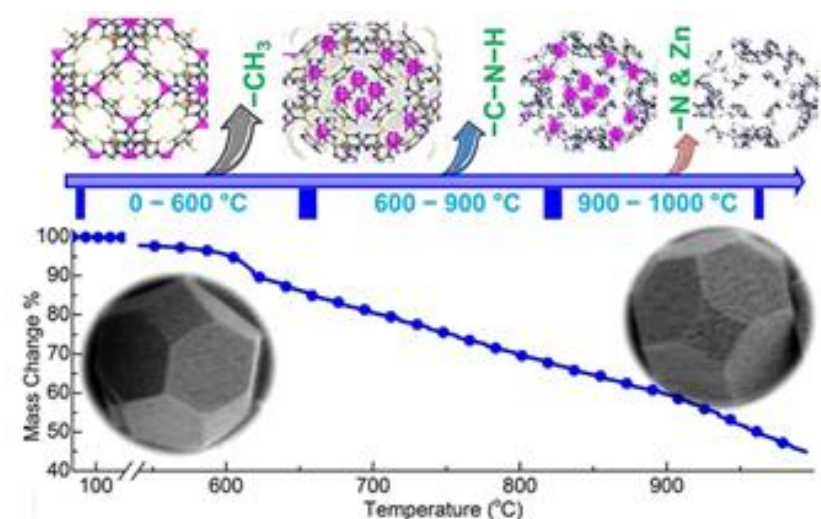
รูปที่ 2- 12 กลไกที่เกี่ยวข้องกระบวนการคาร์บอนไนเซชันของ Zn-MOF-74 โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์มวลที่เปลี่ยนไปเทียบกับอุณหภูมิของการคาร์บอนไนเซชัน (Srinivas และคณะ, 2014)

ส่วนกลไกที่เกิดขึ้นในการคาร์บอนไนซ์ ZIF-8(Zn) ดังรูปที่ 2-13 แสดงให้เห็นการสูญเสียภายในกลไกที่เกิดขึ้นในการคาร์บอนไนซ์ แบ่งได้ 3 ช่วง ดังนี้ (Gadipelli และGuo, 2015)

ช่วงที่ 1 การสูญเสียครั้งแรกเกิดที่ช่วงอุณหภูมิ 600°C โดยเกิดการปลดปล่อยของ -CH₃ groups ออกจากโครงสร้าง ZIF-8(Zn)

ช่วงที่ 2 การสูญเสียครั้งที่สองเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600°C และ 900°C เป็นผลมาจากการสลายตัวของตัวเชื่อมอินทรีย์ (ligand) และการปลดปล่อยของ -C-N-H mixtures

ช่วงที่ 3 การสูญเสียครั้งที่สามก็เนื่องมาจากการระเหยของ Zn เนื่องจากคาร์บอนไนเซชันนี้ค่อนข้างช้ากว่าของ MOF-5 และ MOF-74 จึงไม่มี microcracks บนพื้นผิวที่ชัดเจน



รูปที่ 2- 13 กลไกที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการคาร์บอนไนเซชันของ ZIF-8(Zn) โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์มวลที่เปลี่ยนไปเทียบกับอุณหภูมิของการคาร์บอนไนเซชัน (Gadipelli และGuo, 2015)

2.6 กระบวนการดูดซับ (Adsorption process)

การดูดซับ (Adsorption) เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลหรือคอนลอร์ด ซึ่งอาจอยู่ในของเหลวหรือก๊าซให้มาเกาะจับและติดบนผิว ปรากฏการณ์เช่นนี้จัดเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (Mass transfer) จากของเหลวหรือก๊าซมายังผิวของของแข็ง โมเลกุลหรือคอนลอร์ดที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนพื้นผิวที่เป็นที่เกาะจับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) การเกิดกระบวนการถูกดูดซับ เรียกว่า กระบวนการดูดซับ (Adsorption process) โดยการดูดซับด้วยของแข็ง เช่น ถ่านกัมมันต์ ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของของแข็งนั้น การดูดซับมี 2 กระบวนการ คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ทั้ง 2 กระบวนการจะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลในของเหลวเข้ามาจับกับผิวของของแข็งซึ่งเกิดขึ้นจากแรงดึงดูดที่ผิวของของแข็ง สามารถเอาชนะพลังงานจลน์ของโมเลกุลในของเหลวได้ (เดชา, 2552) ซึ่งการดูดซับผิวโมเลกุลของสารละลายหรือสารแขวนลอยก็จะถูกกำจัดออกจากน้ำและไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ โมเลกุลของสารส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับผิวภายในโพรงของตัวดูดซับ มีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวนอก การถ่ายเทโมเลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึงสมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุล ความเข้มข้นของโมเลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราะโมเลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่กับตัว

ดูดซับโดยในการเกาะติดจะมี Driving Force อยู่ 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

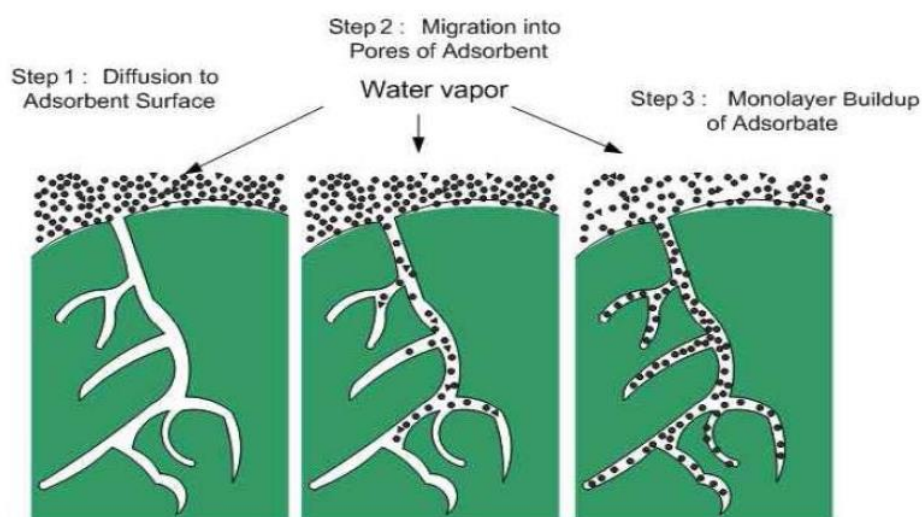
2.6.1 กลไกของกระบวนการดูดซับ

การดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (mass transfer) จากแก๊สหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลว ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ในทางทฤษฎีเราสามารถแบ่งกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในน้ำจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวกลางดูดซับ

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion หรือ Pore diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะฟุ้งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวกลางดูดซับ

ขั้นตอนที่ 3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่าง ตัวถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ (อุไรวรรณ และคณะ, 2553)



รูปที่ 2- 14 กลไกการดูดซับ (วรรณชลิช, 2554)

2.6.2 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

2.6.2.1 ขนาดและพื้นที่ผิวของสารดูดซับ

โดยอัตราเร็วในการดูดซับเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของสารดูดซับ ดังนั้น สารดูดซับชนิดผง (Powder) จึงมีอัตราเร็วในการดูดซับสูงกว่าชนิดเกล็ด (Granular) ส่วนพื้นที่ผิวของสารดูดซับจะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการดูดซับโดยพื้นที่ผิวมากย่อมดูดโมเลกุลได้มากกว่าชนิดที่มีพื้นที่ผิวน้อย ในขณะที่ขนาดจะมีผลต่อพื้นที่ผิวน้อย เนื่องจากพื้นที่ผิวส่วนใหญ่ได้มาจากโพรงภายในมากกว่าพื้นที่ภายนอก

2.6.2.2 ความสามารถในการละลายและขนาดของสารที่ถูกดูดติด

ขนาดของสารหรือโมเลกุลที่อยู่ในสารละลายมีความสำคัญมากต่อการดูดซับ ส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นภายในโพรงของสารดูดซับ โดยการดูดซับเกิดขึ้นได้ดีเมื่อสารถูกดูดซับมีขนาดเล็กกว่าโพรงของสารดูดซับ หากขนาดโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไม่สามารถเข้ารูพรุนตัวกลางดูดซับได้ทำให้ความสามารถในการดูดซับต่ำลง

2.6.2.3 อุณหภูมิ (Temperature)

การดูดซับโดยทั่วไปเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic reaction) ดังนั้นความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง แต่อัตราเร็วในการดูดซับจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมดุลของปฏิกิริยา นอกจากนี้อุณหภูมิจจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยเปลี่ยนความสามารถในการละลาย เช่น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซึ่งโดยปกติจะทำให้ความสามารถในการละลายสูงขึ้น มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง

2.6.2.4 ความปั่นป่วน

อัตราเร็วในการดูดซับขึ้นกับการแพร่ภายนอก (ฟิล์ม) และ การแพร่ภายในรูพรุนของสารดูดซับ ถ้าระบบมีความปั่นป่วนต่ำ ฟิล์มน้ำ (ของไหล) ที่อยู่รอบสารดูดซับจะมีความหนาแน่นและเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาผิวของสารดูดซับ ดังนั้นการแพร่ภายนอกก็เป็นปัจจัยกำหนดอัตราเร็วการดูดซับ ในทางตรงข้าม ถ้าความปั่นป่วนสูงจะเกิดฟิล์มบาง ๆ ทำให้การแพร่ภายในเป็นปัจจัยกำหนดอัตราเร็วการดูดซับแทน

2.6.2.5 ค่าพีเอชของสารละลาย

พีเอชของสารละลายเป็นปัจจัยสำคัญของการดูดซับเนื่องจากมีผลต่อการแตกตัวของไอออนและความสามารถในการละลายของสารต่างๆมีผลต่อประจุของตัวกลางดูดซับและตัวถูกดูดซับโดยทำให้แรงที่กระทำต่อกันระหว่างตัวกลางดูดซับกับตัวถูกดูดซับเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากสมบัติความเป็นประจุเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้เกิดการดูดซับได้ดีขึ้นหรือแย่งลง หากมีประจุชนิดเดียวกับสารละลายทำให้เกิดแรงผลักรั้งสูงกว่าแรงดึงดูดอย่างแวนเดอร์วาลส์ นอกจากนี้ยังทำให้การดูดซับบนพื้นผิวมีความหนาแน่นน้อยลง ณ สภาวะสมดุลของการดูดซับ

2.6.2.6 ความหลากหลายของมลสาร

การที่มีสารถูกดูดซับละลายอยู่มากกว่าหนึ่งชนิดส่งผลทำให้เกิดการแย่งชิงพื้นที่บนตัวกลางดูดซับแต่เนื่องจากพื้นที่ผิวนั้นสามารถดูดซับตัวถูกละลายได้บางชนิดเท่านั้นจึงไม่จำเป็นว่าจะเกิดการแย่งชิงพื้นที่เดียวกัน อย่างไรก็ตามการที่มีตัวถูกละลายอื่นเพิ่มเข้ามาในระบบมักจะทำให้ความสามารถในการดูดซับตัวถูกละลายเดิมลดลง

2.6.3 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption Kinetic)

อัตราการดูดซับมีความสำคัญมากต่อกระบวนการดูดซับ อัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็ว อัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีการต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ หรือกำหนดจลนพลศาสตร์ สมการจลนพลศาสตร์ที่นิยมอย่างแพร่หลายคือ จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order Model) และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order Model)

2.6.3.1 จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order Model)

โดยมีสมมติฐานว่าขั้นตอนการถ่ายโอนมวลของตัวดูดซับผ่านชั้นของเหลวรอบตัวดูดซับเกิดขึ้นช้าที่สุด และการดูดซับเป็นผลมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างผิวตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลตัวถูกดูดซับ สมการจลนพลศาสตร์ของการดูดซับอย่างง่าย แสดงดังสมการที่ (2.8)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.8)$$

และเมื่อ $q_t = 0$ ที่เวลา $t=0$ และ $q_t = q_t$ ที่เวลา $t = t$ จะได้ว่า

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.9)$$

เมื่อ k_1 คือ ค่าคงที่ Lagergren (h^{-1})

q_e คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)

q_t คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่เวลา t (mg/g)

และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ กับ t จะได้ความชันเท่ากับ $-k_1$ และได้จุดตัดแกน y เท่ากับ $\ln(q_e)$

2.6.3.2 จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order Model)

ค่าจลนพลศาสตร์แบบ Pseudo second order ใช้อธิบายการดูดซับแบบเคมีที่มีการใช้วาเลนซ์อิเล็กตรอนร่วมกัน หรือแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารตัวกลางดูดซับและมลสารที่ถูกดูดซับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ Pseudo second order อาจขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ และปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล สมการของจลนพลศาสตร์แบบ Pseudo second order ดังสมการที่ (2.10)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2$$

เมื่อให้ เป็นค่าคงที่ของ จลนพลศาสตร์แบบ Pseudo second order และ (2.10)

เมื่อกำหนด $t = 0$ ถึง t และ $q_t = 0$ ถึง q_t สามารถจัดรูปสมการข้างต้นได้ใหม่ดังนี้

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.11)$$

ข้อได้เปรียบของโมเดลนี้คือ มีจำเป็นต้องรู้ความสามารถในการดูดซับที่จุดสมดุล

นอกจากนี้ อัตราการดูดซับเริ่มต้นสามารถบอกได้จากสมการที่ (2.12)

$$h = k_2q_e^2 \quad (2.12)$$

เมื่อ h คือ อัตราการดูดซับเริ่มต้น (mg/(g.min))

2.6.4 ไอโซเทอมการดูดซับ (Isotherm)

ไอโซเทอมของการดูดซับมีหลายรูปแบบ รูปร่างของไอโซเทอมของการดูดซับนั้นจะบอกถึงข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้น และบ่งบอกลักษณะการดูดซับของพื้นที่ผิวของสารดูดซับ ในขณะที่เกิดการดูดซับ โดยไอโซเทอมของการดูดซับได้จากเขียนกราฟระหว่างความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล (q) กับ ความเข้มข้นสุดท้ายที่เหลืออยู่ในสารละลาย (C_e) ความสามารถในการดูดซับ (mg/g) คำนวณได้จากสมการที่ (2.13)

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.13)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/l)

C_e คือ ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล (mg/l)

V คือ ปริมาตรของสารละลาย (l)

M คือ ปริมาณสารตัวกลางดูดซับ (g)

2.6.4.1 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

การดูดซับแบบแลงเมียร์เป็นไอโซเทอมแบบง่ายที่นิยมใช้กันมากสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว และเป็นการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งสามารถใช้ได้ดีที่สุดเมื่ออธิบายการดูดซับที่มีความเข้มข้นต่ำๆ นอกจากนี้การดูดซับแบบแลงเมียร์ยังเป็นพื้นฐานของการดูดซับแบบอื่นๆ ซึ่งมีการตั้งสมมติฐานว่า

- 1) โมเลกุลถูกดูดซับอยู่บริเวณที่แน่นอนบนพื้นผิวของสารดูดซับ
- 2) มีโมเลกุลเดียวในบริเวณที่ถูกดูดซับ
- 3) พื้นที่ของบริเวณที่เกิดการดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนซึ่งกำหนดโดยลักษณะของพื้นที่ผิว
- 4) พลังงานของการดูดซับมีค่าเท่ากันทุกบริเวณ

ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ แสดงได้ดังสมการที่ (2.14)

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.14)$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ (mg/g หรือ mol/g)

q_m คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g หรือ mol/g)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย (mg/l)

b คือ ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์

โดยปริมาณสมดุลดูดซับจำเพาะสูงสุด (q_m) สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน y และค่าคงที่ดูดซับของแลงเมียร์ (b) สามารถคำนวณได้จากความชันของความสัมพันธ์เส้นตรงระหว่างส่วนกลับของปริมาณสมดุลดูดซับจำเพาะ ($1/q_e$) กับส่วนกลับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่สมดุล ($1/C_e$) ดัง สมการที่ (2.15)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.15)$$

2.6.4.2 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich Isotherm)

สมการของฟรอนด์ลิชเป็นไอโซเทอมที่ได้รับความนิยมอย่างมาก ใช้ได้ทั้งกับการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี โดยพัฒนามาจากไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ เพื่อนำมาอธิบายเกี่ยวกับการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวกลางดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีลักษณะขรุขระ การดูดซับเกิดแบบหลายชั้น มีสมการดังสมการที่ (2.16)

$$q_e = \frac{X}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.16)$$

เมื่อ x คือ สารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ (มิลลิกรัมต่อกรัม หรือ โมลต่อกรัม)

M คือ น้ำหนักของสารดูดซับ (กรัม)

K_F คือ ค่าคงที่ของฟรอนด์ลิช

n คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

จาก

$$\frac{x}{m} = k C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.17)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log \left(\frac{x}{m} \right)$ กับ $\log(C_e)$ จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งมีค่าความชันเท่ากับ $\frac{1}{n}$ และ

จุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\log K_F$ ของ $\log \left(\frac{x}{m} \right)$ ที่ $\log(C_e) = 0$ ($C=1$)

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช จะแสดงถึงความสามารถในการดูดซับ ถ้าค่า $\frac{1}{n}$ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงถึงการดูดซับที่ไม่ดี แต่หากค่า $\frac{1}{n}$ มีค่ามากกว่า 1 จะแสดงถึงการดูดซับที่ดี และหากเส้นกราฟมีความชันมากแสดงว่าสารดูดซับนั้นสามารถเกิดการดูดซับได้ดีความเข้มข้นสูงๆ

2.6.4.3 ไอโซเทอมการดูดซับแบบชิปส์ (Sips Isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับแบบชิปส์เป็นไอโซเทอมที่รวมไอโซเทอมของแลงเมียร์และฟรอนด์ลิชเข้าด้วยกัน ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งในการดูดซับแบบชั้นเดียวและหลายชั้น โดยมีรูปแบบดังสมการที่ (2.18)

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (2.18)$$

เมื่อ K_s คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของชิปส์

2.6.4.4 ไอโซเทอมการดูดซับแบบเรดลิชและปีเตอร์สัน (Redlich and Peterson)

ไอโซเทอมการดูดซับแบบเรดลิชและปีเตอร์สันเป็นไอโซเทอมที่ประกอบด้วย 3 ตัวแปร โดยสมมติฐานว่าการดูดซับแบบหลายชั้นเกิดขึ้นในช่วงแรกเท่านั้น ซึ่งการนำไอโซเทอมชนิดนี้ไปใช้ถูกจำกัดในสภาวะที่ใกล้เคียงกับการทดลองเท่านั้นเนื่องจากความลำบากในการวิเคราะห์ค่าคงที่ โดยมีรูปแบบของสมการดังสมการที่ (2.19)

$$q_e = \frac{K_j C_e}{1 + b_j C_e^\beta} \quad (2.19)$$

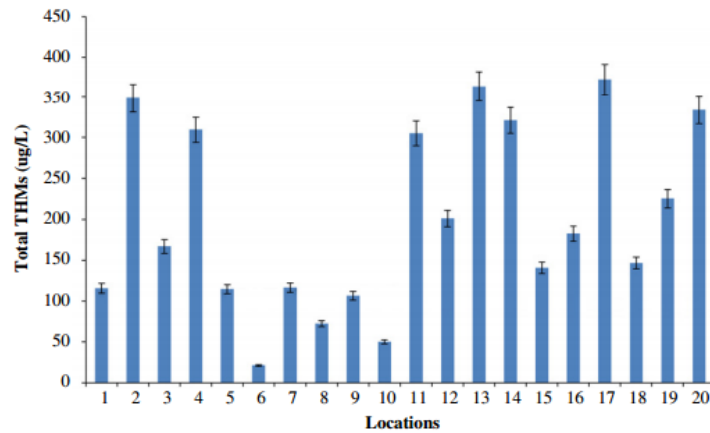
เมื่อ K_j และ b_j คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของเรดลิชและปีเตอร์สัน

β คือ ตัวประกอบความหลากหลายของพื้นผิว

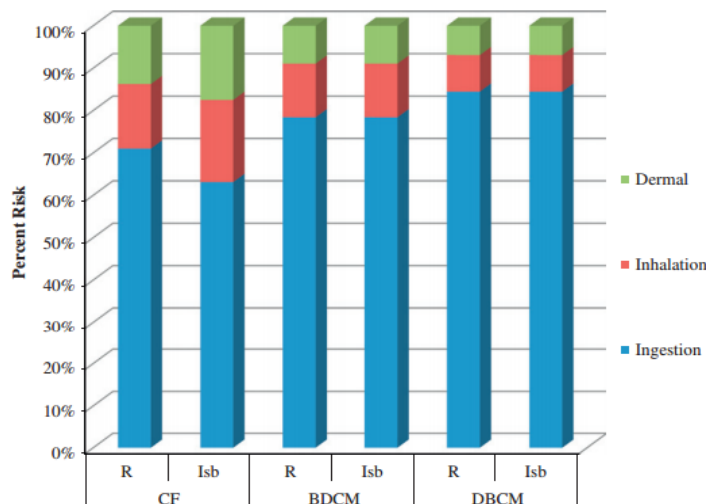
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1 ปริมาณและความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็งของสารไตรฮาโลมีเทน

Amjad และคณะ, 2013 ได้ศึกษาเกี่ยวกับการประเมินความเสี่ยงของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด คือ คลอโรฟอร์ม, โบรโมไดคลอโรฟอร์ม, ไดโบรโมคลอโรมีเทน และโบรโมฟอร์ม ในแหล่งน้ำดื่มของเมืองราวัลปินดี และเมืองอิสลามาบาด ในประเทศปากีสถาน สารไตรฮาโลมีเทนได้รับการตรวจวิเคราะห์ในแหล่งน้ำดื่มของทั้ง 2 เมืองรวม 20 แห่งด้วยกัน โดยใช้วิธี solid phase micro extraction-gas chromatography (SPME-GC) ซึ่งความเข้มข้นของสารไตรฮาโลมีเทนมีค่าอยู่ในระหว่าง 21-373 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยเมืองราวัลปินดีมีค่าเฉลี่ยรวม 142 ไมโครกรัมต่อลิตร และเมืองอิสลามาบาดมีค่าเฉลี่ยรวม 260 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าเกินมาตรฐานของ US-EPA ที่กำหนดไว้ห้ามเกิน 80 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยพบว่าสารคลอโรฟอร์มเป็นตัวหลัก (>85%) ในความเข้มข้นรวมของไตรฮาโลมีเทน ตามมาด้วย โบรโมไดคลอโรมีเทน ไดโบรโมคลอโรมีเทน และโบรโมฟอร์ม ตามลำดับ การประเมินความเสี่ยงการเกิดมะเร็งตลอดชีวิตของการได้รับสารไตรฮาโลมีเทนโดยใช้แบบจำลองคาดการณ์ซึ่งมีช่องทางการรับสัมผัสที่แตกต่างกัน 3 ทาง คือ ทางการกิน ทางการสูดดม และสัมผัสทางผิวหนัง ความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็งตลอดชีวิตที่เมืองราวัลปินดีมีค่า 0.74×10^{-4} และเมืองอิสลามาบาดมีค่า 1.24×10^{-4} ดัชนีชี้วัดความอันตรายพบต่ำกว่ากำหนดทั้งสองเมือง แต่ก็ไม่สามารถระบุได้ว่าไม่เสี่ยงในการเกิดโรคมะเร็ง การรับสารไตรฮาโลมีเทนทางการกินเป็นช่องทางหลักในความเสี่ยงเกิดโรคมะเร็ง ตามมาด้วยการสูดดม และสัมผัสทางผิวหนัง



รูปที่ 2- 15 ความเข้มข้นรวมของ THMs ในแหล่งน้ำดื่มทั้ง 20 แห่ง
ในเมืองราวัลปินดี และเมืองอิสลามาบาด ในประเทศปากีสถาน (Amjad และคณะ, 2013)



รูปที่ 2- 16 สัดส่วนเปอร์เซ็นต์ความเสี่ยงการเกิดมะเร็งจากการรับสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำประปาทั้ง 3 ทาง ในเมืองราวัลปินดี และเมืองอิสลามาบาด ในประเทศปากีสถาน (Amjad และคณะ, 2013)

Pentamwa และคณะ, 2013 ได้ศึกษาเกี่ยวกับความเข้มข้นของสารไตรฮาโลมีเทนกับความเสี่ยงในการเกิดมะเร็งตลอดชีวิตและระดับความเป็นอันตรายของสารไตรฮาโลมีเทนในน้ำประปาผ่านทาง การกิน การสัมผัสทางผิวหนัง และการสูดดม จากโรงงานบำบัดน้ำเสียชุมชนในภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย 17 แห่ง (นครราชสีมา ชัยภูมิ สุรินทร์ และบุรีรัมย์) ซึ่งพบสารไตรฮาโลมีเทนชนิดคลอโรฟอร์มได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับ โบโรมฟอร์ม ไดคลอโรโบโรมีเทน และคลอโรไดโบโรมีเทน ผลการศึกษาพบว่าโรงงานบำบัดน้ำเสียที่จังหวัดชัยภูมิมีปริมาณสารไตรฮาโลเทน

ทั้งหมดสูงสุด คือ 48.8 ไมโครกรัมต่อลิตร แต่ยังคงเป็นระดับที่ต่ำกว่าเกณฑ์คุณภาพน้ำของUS-EPAที่ ปริมาณไตรฮาโลมีเทนทั้งหมดมีค่าห้ามเกิน 80 ไมโครกรัมต่อลิตร ในการศึกษาเรื่องการรับสารไตรฮาโลมีเทนเข้าร่างกายผ่านทาง 3 ทาง พบว่าการรับสารไตรฮาโลมีเทนผ่านทางกรกินมีความเสี่ยงในการเกิดมะเร็งมากที่สุดตามมาด้วยการสัมผัสทางผิวหนัง และการสูดดม เนื่องจากการสัมผัสกับสารไตรฮาโลมีเทน โดยรวมแล้ว ความเสี่ยงในการเป็นมะเร็งตลอดชีวิตของไดโบรมะโคลอโรมีเทน และคลอโรฟอร์ม โดยผ่านทางช่องปากมีความเสี่ยงสูงสุด

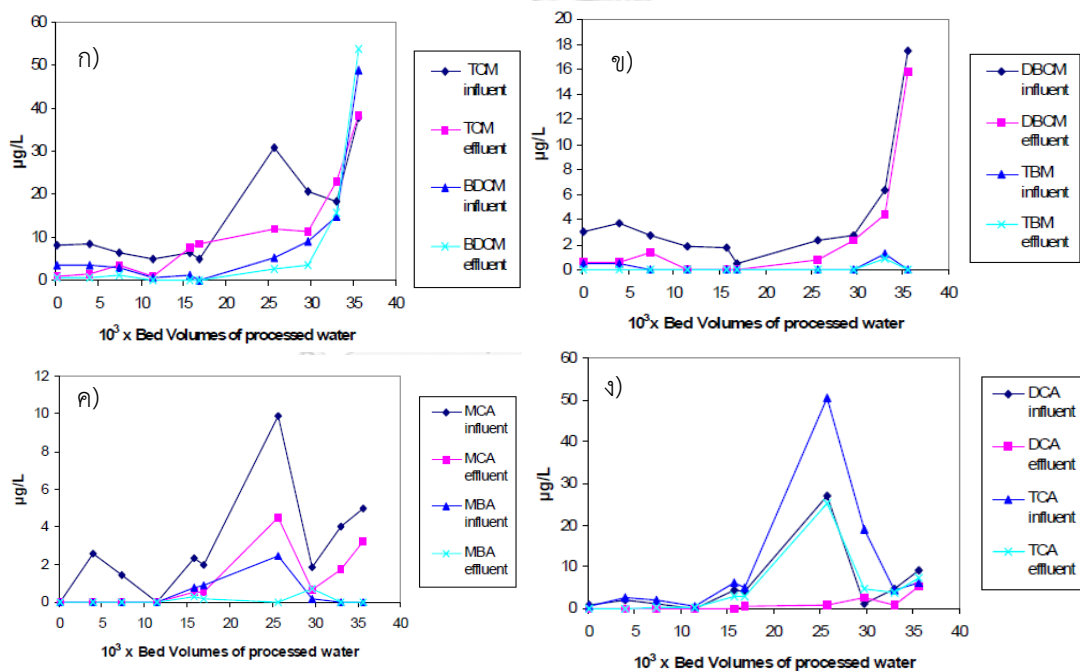
2.7.2 การกำจัดสารไตรฮาโลมีเทนโดยวิธีการดูดซับในวัฏภาคน้ำ

Lu, Chung และChang, 2005 ศึกษาการดูดซับสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนจากน้ำโดย Commercial carbon nanotubes (CNTs) ที่ทำการปรับปรุงโดยสารละลายกรด หลังจากได้รับการปรับปรุงทำให้พื้นผิวมีคุณสมบัติความชอบน้ำมากขึ้นและเหมาะสมสำหรับการดูดซับสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และค่อนข้างมีขี้ของไตรฮาโลมีเทน การดูดซับของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทนเข้าภายใน CNTs แปรผันต่ำในระหว่าง pH 3-7 แต่ลดลงที่ pH มากกว่า 7 การศึกษาการดูดซับไตรฮาโลมีเทน โดย CNTs ในช่วงเวลาสั้นๆพบว่าสามารถดูดซับคลอโรฟอร์ม (CHCl_3) ได้มากที่สุดตามมาด้วย CHBrCl_2 , CHBr_2Cl และ CHBr_3 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า CNT ที่ทำการปรับปรุงด้วยสารละลายกรดมีประสิทธิภาพดีในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน

Babi และคณะ, 2007 ศึกษาการกำจัดกรดฮาโลอะซีติก ไตรฮาโลมีเทน และคาร์บอนที่ละลายได้โดยใช้ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ดจากน้ำดื่มในเมืองเอเธนส์ประเทศกรีซ เวลาในการทำการวิจัยนาน 638 วัน พบว่า ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ดดูดซับคาร์บอนที่ละลายได้มากที่สุด การกำจัดไตรฮาโลมีเทน และกรดฮาโลอะซีติกและคาร์บอนที่ละลายน้ำได้ส่วนใหญ่ จะเกิดจากการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด ในขณะที่การกำจัดกรดฮาโลอะซีติกและคาร์บอนที่ละลายน้ำได้บางส่วนจะเกิดจากการย่อยสลายทางชีวภาพในชั้นการดูดซับ การกำจัดคลอรีนมีสาเหตุมาจากการเร่งในชั้นพื้นผิวของคาร์บอน และการเติบโตของจุลชีพก็มีส่วนช่วยเช่นกัน นอกจากนี้ ถึงปฏิกรณ์ที่บรรจุถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ดถึงที่สอง ยังมีประสิทธิภาพมากกว่าถังแรก เนื่องจากขนาดของถ่านกัมมันต์ที่เล็กกว่าและมีอัตราน้ำเข้าที่ต่ำกว่า

Babi และคณะ, 2009 ทำการทดสอบประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์แบบเกร็ดในการดูดซับสาร disinfection by-products (DBPs) ได้แก่ trihalomethanes (THMs) และ haloacetic acids

(HAAs) จากน้ำดื่มในเมืองเอเธนส์ประเทศกรีซ โดยทำการวิจัยนาน 235 วัน จากผลการทดลองพบว่า ค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของกลุ่มTHMs และ HAAs ที่มีองค์ประกอบของคลอรีนเยอะนั้นก่อนผ่านชั้นถ่านกัมมันต์มีค่าสูงมากกว่ากลุ่มของTHMs และ HAAs ที่มีองค์ประกอบของคลอรีนน้อย และสามารถถูกดูดซับบนชั้นถ่านกัมมันต์ได้สูงกว่าตาม Freundlich isotherm โดย TCA, TCM และDCA ที่มีความเข้มข้นในน้ำขาเข้าสูงที่สุด และเมื่อผ่านชั้นกรองถ่านกัมมันต์นั้นถูกดูดซับได้ดีกว่า TBM, TBA และ DBCA ที่เกือบไม่พบในน้ำขาเข้า การเปรียบเทียบการดูดซับของถ่านกัมมันต์ในสารที่มีปริมาณความเข้มข้นขาเข้าเฉลี่ยใกล้เคียงกันนั้นพบว่า TCA นั้นถูกดูดซับได้ดีกว่า TCM และ BDCA ถูกดูดซับได้ดีกว่า MCA, BDCM และ DBCM เนื่องจากอาจเกิดการสลายหายไประหว่างการดูดซับในน้ำขาออกทำให้ THMs และ HAAs บางส่วนอาจเกิดการสลายหายไประหว่างการดูดซับ



รูปที่ 2- 17 ก) TCM and BDCM removal profiles

ข) DBCM and TBM removal profiles

ค) MCA and MBA removal profiles

ง) DCA and TCA removal profiles (Babi และคณะ, 2009)

ที่ EBCT: 9.5 นาที, flow rate: 7.2 เมตรต่อชั่วโมง, bed depth: 1.14 เมตร

พัชรารณณ์, 2554 ศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับไตรฮาโลมีเทนโดยมีโซพอร์สซิลิเกต โดยทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกตและดัดแปรพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันแบบเดี่ยว ได้แก่ 3-aminopropyltriethoxy- 3-mercaptopropyl- และ n-octyldimethyl- และแบบคู่ระหว่าง 3-aminopropyltriethoxy- และ 3-mercaptopropyl เพื่อศึกษาผลของการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ต่อประสิทธิภาพและกลไกการดูดซับสาร ไตรฮาโลมีเทน (Trihalomethanes: THMs) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) จากนั้นทำการศึกษาเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์และประสิทธิภาพในการดูดซับไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (CHCl_3), ไดคลอโรโบรโมมีเทน (CHBrCl_2), ไตรโบรโมคลอโรมีเทน (CHBr_2Cl) และไตรโบรโมมีเทน (CHBr_3) ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ (0-500 ไมโครกรัมต่อลิตร) ที่ พีเอช 7 และค่าความแรงประจุ 0.01 โมลาร์ และทำการศึกษาผลกระทบของโครงสร้างของ THMs ที่แตกต่างกันต่อสมบัติการดูดซับแบบคัดเลือกของตัวกลางดูดซับในสารละลายทั้งแบบเดี่ยวและแบบผสม จากผลการทดลองพบว่า หมู่ 3-mercaptopropyl- บนมีโซพอร์สซิลิเกต มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด อัตราเร็วในการดูดซับของตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำมีค่าสูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ โครงสร้างของสาร THMs ที่แตกต่างกันส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับและสมบัติการดูดซับแบบคัดเลือก ซึ่งสารประกอบกลุ่ม โบรโมมีเทน มีแนวโน้มในการถูกดูดซับโดยหมู่ M-HMS ได้ดีกว่าสารประกอบกลุ่มคลอโรมีเทน กลไกการดูดซับสาร THMs คาดว่าเกิดจากแรงทางประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนและคู่ขั้ว (Ion-dipole electrostatic force) นอกจากนี้ สารอิเล็กโทรไลต์ในน้ำประปาไม่ส่งผลต่อสมบัติการคัดเลือกของตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกต ในขณะที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับของ PAC โดยทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ THMs ลดลง

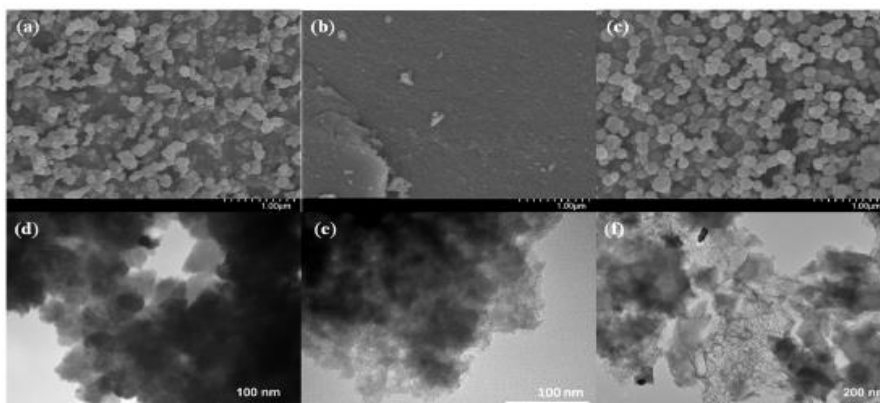
2.7.3 การใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ

Feng และคณะ (2013) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการนำ MOFs มาดูดซับเพื่อกำจัด bisphenol A (BPA) ออกจากน้ำ โดยทำการสังเคราะห์ MOFs ชนิด MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)-F127(Al(OH)[O₂C-C₆H₄-CO₂]) จากการศึกษาพบว่าค่าจลนพลศาสตร์การดูดซับ BPA สอดคล้องกับอัตราเร็วปฏิกิริยาเทียมอันดับสอง (Pseudo-second-order model) และ MIL-53(Al) และ MIL-53(Al)-F127 มีความสามารถในการดูดซับ BPA ที่ 329.2 และ 472.7 mg/g ตามลำดับ โดยความสามารถในการดูดซับมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์อย่างเห็นได้ชัด (ความสามารถใน

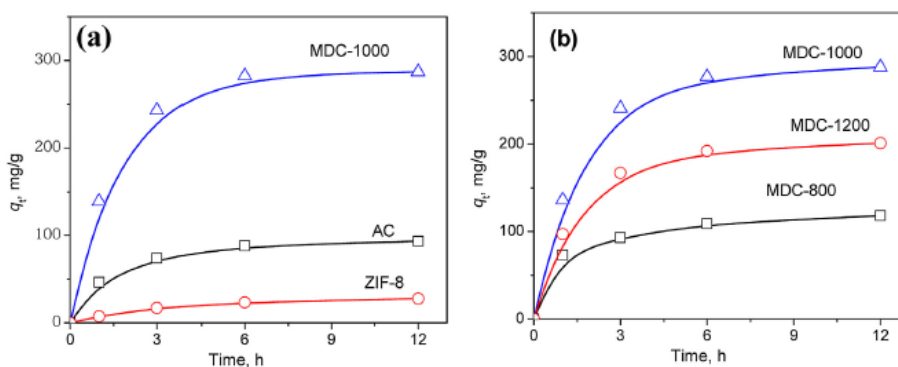
การดูดซับ BPA อยู่ระหว่าง 129.6 ถึง 263.1 mg/g โดย MIL-53(AI) ต้องการระยะเวลาในการสัมผัสประมาณ 90 นาที และ 30 นาทีสำหรับ MIL-53(AI)-F127 เพื่อให้ถึงจุดสมดุล ระดับ pH ที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ BPA โดยใช้ MIL-53(AI) และ MIL-53(AI)-F127 คือ 4 และ 6 อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดกระบวนการดูดซับ BPA บนตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดคือ 20 องศาเซลเซียส และได้ทำการศึกษาการฟื้นฟูตัวกลางดูดซับ ซึ่งสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและปริมาณตัวกลางดูดซับในการกำจัดสารปนเปื้อน โดยใช้เมทานอลในกระบวนการคายซับของ BPA จากรูพรุนของ MIL-53(AI) พบว่าความสามารถในการดูดซับของ MIL-53(AI)-F127 ต่อ BPA ลดลงประมาณหนึ่งในสามหลังจากที่มีการนำมาใช้ในกระบวนการดูดซับใหม่เป็นจำนวนสามครั้ง ความสามารถในการดูดซับที่ลดลงส่วนใหญ่เกิดจากการมีสาร BPA ปริมาณเล็กน้อยที่จับตัวอยู่บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับหลังจากการบำบัดด้วยเมทานอล แต่อย่างไรก็ตาม MIL-53(AI) ยังคงมีประสิทธิภาพการดูดซับที่ดีหลังจากผ่านการดูดซับเป็นจำนวนสามครั้งโดยมีประสิทธิภาพการดูดซับอยู่ที่ 84.2% โดยจากผลการทดลองแสดงถึงศักยภาพของการนำวัสดุ MOFs มาใช้เป็นตัวกลางดูดซับชนิดใหม่ในระบบผลิตน้ำและการใช้งานทางด้านการควบคุมมลพิษทางน้ำและการใช้ทรัพยากรซ้ำ

2.7.4 การใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ผ่านการคาร์บอนเป็นตัวกลางดูดซับในวัฏภาคน้ำ

Ahmed และคณะ, 2018 ได้ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์คาร์บอนเพื่อทำการศึกษาลักษณะและประสิทธิภาพการดูดซับ โดยใช้ตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด ZIF-8 มาทำการ pyrolysis ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ที่อุณหภูมิต่างกันมีผลต่อความพรุนของตัวดูดซับ โดย MOF-derived carbons (MDCs) ที่อุณหภูมิ 1000 °C มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงที่สุด ซึ่งมากกว่า ZIF-8 ธรรมดาเกือบสองเท่า มีการใช้ตัวดูดซับ MDC มาใช้ในการกำจัดผลิตภัณฑ์ทางเภสัชกรรม(ยาปฏิชีวนะ sulfamethoxazole) ออกจากน้ำ ซึ่งประสิทธิภาพในการดูดซับของ MDC สูงกว่า ZIF-8 ธรรมดาถึง 20 เท่า ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการพัฒนาตัวดูดซับ กลไกการดูดซับที่เกิดขึ้น เช่น H-bonding ได้รับการรายงานว่าขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลาย ปริมาณของยาซัลฟาเมทอกซาโซล และ zeta potential ของ MDC นอกจากนี้ MCD-1000 และ ยา Sulfamethoxazole ทำหน้าที่เป็น H-donor และ H-acceptor ตามลำดับในกลไกของการดูดซับ ดังนั้นถือได้ว่า MDC เป็นตัวดูดซับที่มีศักยภาพในการกำจัดยาซัลฟาเมทอกซาโซลที่ดี



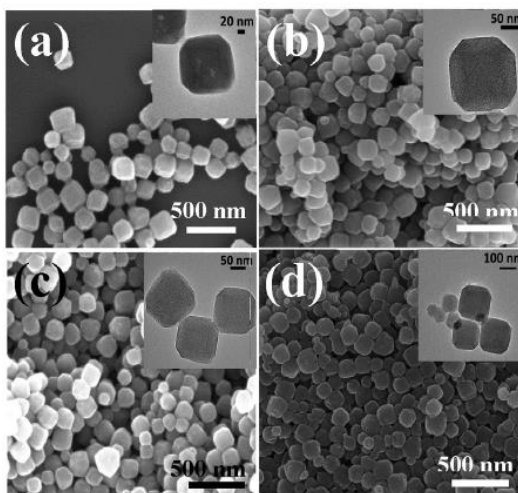
รูปที่ 2- 18 ภาพจากกล้องSEM (a ถึง c) และภาพจากกล้อง BioTEM (d ถึง f) โดย ZIF-8 (a และ d), ถ่านกัมมันต์ (b และ e), MDC-1000 (c และ f) ตามลำดับ (Ahmed และคณะ, 2018)



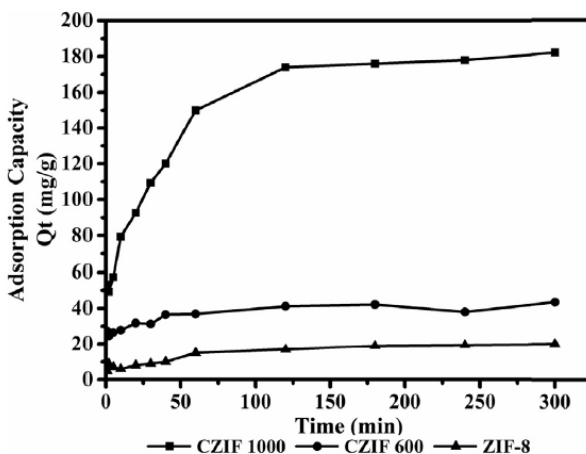
รูปที่ 2- 19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและประสิทธิภาพการดูดซับยา ซัลฟาเมทอกซาโซลของตัวดูดซับแต่ละชนิด (Ahmed และคณะ, 2018)

Zahra Abbasi และคณะ, 2016 ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับประสิทธิภาพในการดูดซับของอนุภาคคาร์บอนนาโนที่ทำมาจาก Zeolitic Imidazolate Framework-8 หรือ ZIF-8 โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600, 1,000 และ 1,200°C ผลการทดลองพบว่า การให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000°C นั้นมีผลต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายดีที่สุดใน โดยสามารถกำจัด สีย้อม methylene blue ในน้ำได้มากกว่า ZIF-8 ธรรมดาเกือบ 10 เท่า ซึ่ง Nanoporous carbons ถูกสังเคราะห์โดยตรงจากการคาร์บอนไนเซชันตัวดูดซับ ZIF-8 ภาพจากกล้อง SEM และ TEM แสดงให้เห็นว่า การคาร์บอนไนเซชันตัวดูดซับ ZIF-8 ในอุณหภูมิต่างๆ ยังคงรักษาโครงสร้างและลักษณะเดิม

ของตัวดูดซับ ZIF-8 และการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 1,000°C มีความสามารถในการดูดซับโบตเด้นที่สุด (186.3 mg/g) เมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิ 600°C (49.5 mg/g) และ 1,200°C (36.7 mg/g) รวมทั้ง ZIF-8 (19.5 mg/g) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าพื้นที่ผิวและการกระจายขนาดของรูพรุน



รูปที่ 2- 20 ภาพจากกล้อง SEM และ TEM ของ (a) ZIF-8 (b) CZIF600 (c) CZIF1,000 and (d) CZIF1,200 (Abbasi และคณะ, 2016)

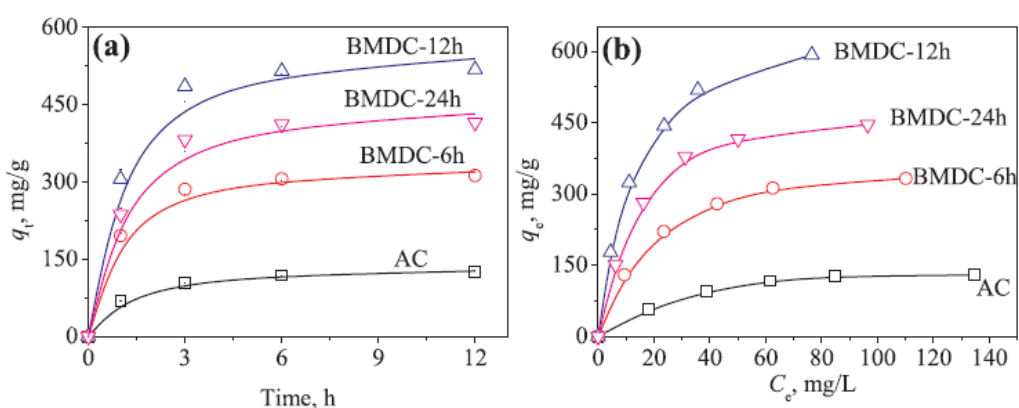


รูปที่ 2- 21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและประสิทธิภาพการดูดซับของ ZIF-8 และ nano porous carbons ในการกำจัด methylene blue (Abbasi และคณะ, 2016)

(ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อม = 100 ppm, ปริมาณตัวดูดซับ 10 mg.,

ปริมาตรสารละลาย 20 ml., pH เริ่มต้น = 5.5)

Bhadra และคณะ, 2018 ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับประสิทธิภาพของ Bio-MOF-1 ที่ทำการคาร์บอนไนเซชันในการดูดซับสารบิสฟีนอลเอในน้ำ โดยทำการสังเคราะห์ Bio-MOF-1 จาก $Zn_8(\text{adenine})_4(\text{biphenyldicarboxylate})_6O$ เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิต แล้วนำไปคาร์บอนไนเซชันที่เวลาต่างๆ (6, 12 และ 24 ชั่วโมง) โดยลักษณะของคาร์บอนที่ได้จาก Bio-MOF-1 (BMDCs) นั้นพบว่า มีรูพรุนสูงมากเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการศึกษาการดูดซับ จึงได้ทำการทดลองโดยนำ BMDCs และถ่านกัมมันต์ (AC) ไปใช้ดูดซับสารบิสฟีนอลเอ (BPA) ในน้ำ ซึ่งสาร BPA เป็นสารประกอบที่เป็นอันตรายต่อต่อมไร้ท่อ และพบว่า ตัวดูดซับ BMDC-12h (ทำการคาร์บอนไนเซชัน 12 ชั่วโมง) มีประสิทธิภาพสูงกว่าถ่านกัมมันต์ถึง 5 เท่าในการดูดซับ BPA และ BMDC-12h แสดงประสิทธิภาพที่ดีที่สุดสำหรับการดูดซับ BPA ในบรรดาตัวดูดซับที่ทำการทดลอง นอกจากนั้น BMDC-12h สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการล้างด้วยตัวทำละลายและสามารถใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพในครั้งต่อไปโดยสูญเสียประสิทธิภาพเพียงเล็กน้อย ดังนั้น BMDCs โดยเฉพาะ BMDC-12h ได้รับการแนะนำว่าเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพและทำการรีไซเคิลได้ง่ายเพื่อการดูดซับ BPA ในน้ำ



รูปที่ 2- 22 กราฟแสดง (a) ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและประสิทธิภาพการดูดซับสาร BPA
(b) ไอโซเทอมการดูดซับสาร BPA (Bhadra และคณะ, 2018)

2.7.5 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

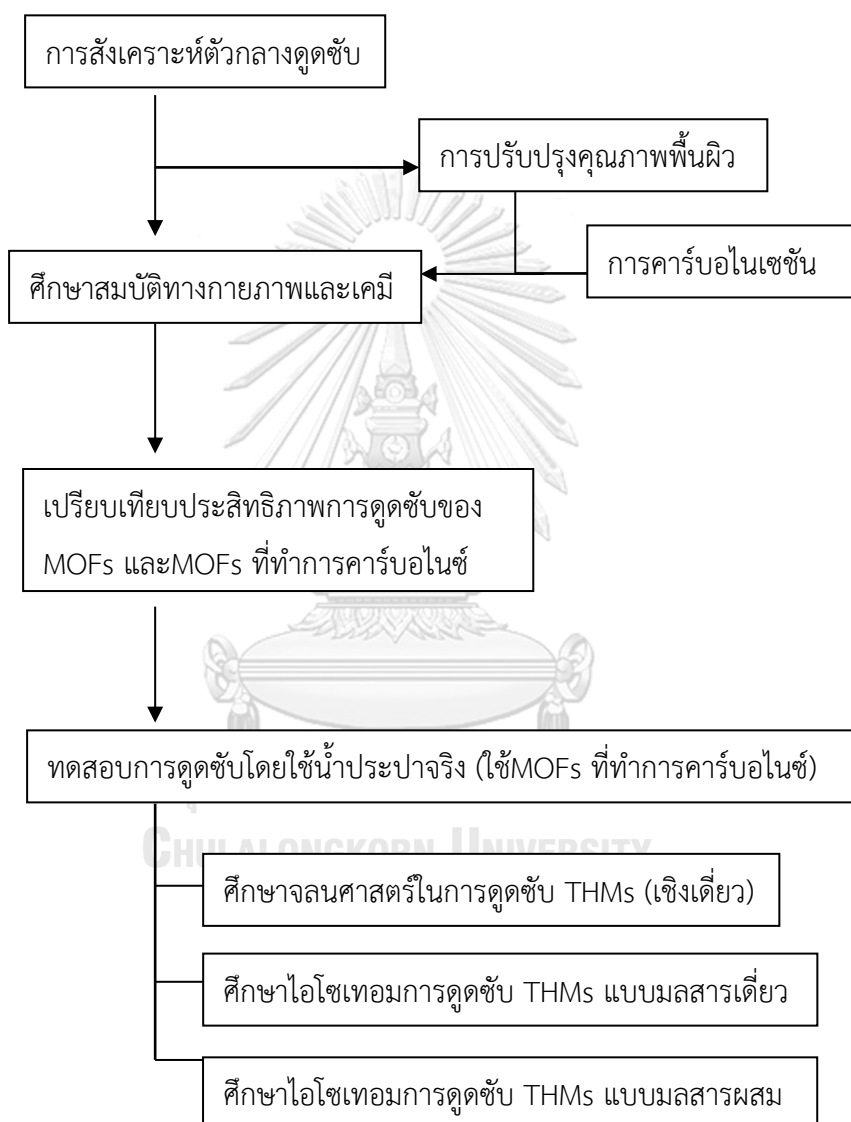
จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการศึกษาการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนเซชัน มาดูดซับมลสาร รวมทั้งสารตกค้างทางยาในน้ำเสีย จากการศึกษาพบว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนเซชันมีพื้นที่ผิว รูพรุน และความจุในการดูดซับที่สูงและประสิทธิภาพดีกว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติ และถ่านกัมมันต์หลายเท่า แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่มีการศึกษาการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนเซชันมาดูดซับมลสาร ในน้ำประปา ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการศึกษาการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์หลายชนิดที่มีองค์ประกอบ โครงสร้าง และลักษณะที่แตกต่างกัน มาทำการคาร์บอนเซชันแล้วดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ซึ่งเป็นสารชนิดหนึ่งในสารพลอยได้จากการฆ่าเชื้อโรคในการผลิตน้ำประปา เพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนเซชันแต่ละชนิด



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 แผนการทดลองในการศึกษาวิจัยครั้งนี้



รูปที่ 3- 1 แผนการทดลองในการดำเนินการวิจัย

3.2 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์

- 1) เครื่อง X-ray diffraction Spectrometer (XRD)
- 2) เครื่อง Fourier Transform Spectrometer (FT-IR)
- 3) เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer
- 4) เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)
- 5) เครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD)

3.2.2 วัสดุอุปกรณ์

- 1) เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 2) เครื่องเขย่า
- 3) เครื่องวัดพีเอช
- 4) ตู้อบ
- 5) เต้าเผา
- 6) ตู้ดูดควัน
- 7) ขวดฉีดสารตัวอย่าง ขนาด 2 มิลลิลิตร
- 8) เครื่องแก้วที่จำเป็น
- 9) ไมโครปิเปต
- 10) Syringe filters ชนิดไนลอน (0.22ไมโครเมตร)
- 11) โถดูดความชื้น
- 12) กระดาษกรอง GF/F (ขนาด 0.7 ไมครอน เส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร)
- 13) กระบอกฉีดยาขนาด 20 มิลลิลิตร
- 14) ปุ่มสุญญากาศ
- 15) ชุดกรองแบบสุญญากาศ
- 16) เครื่องกวนแม่เหล็ก



3.2.3 สารเคมี

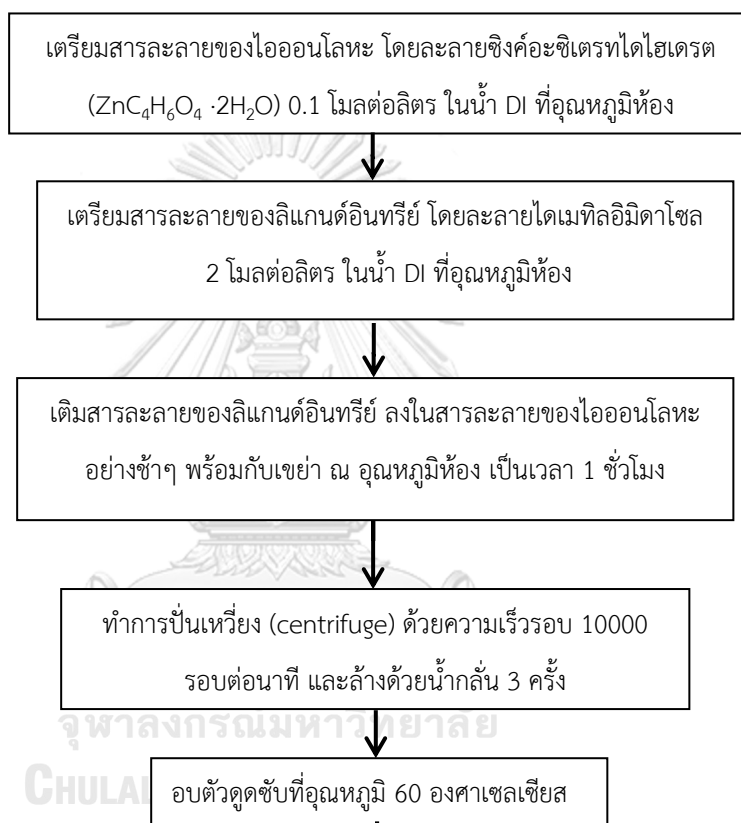
- 1) ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) บริษัท Sigma-Aldrich
- 2) สารมาตรฐานไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด คือ คลอโรฟอร์ม, โบรโมฟอร์ม, โบรโมไดคลอโรมีเทน และไดโบรโมคลอโรมีเทน บริษัท Sigma-Aldrich
- 3) โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) บริษัท Emsure
- 4) Methyl-tert-butyl-ether (MTBE) บริษัท RCI Labscan
- 5) โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) บริษัท Volchem
- 6) ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (K_2HPO_4) บริษัท Univar
- 7) ซิงค์อะซิเตรทไดไฮเดรต ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Sigma-Aldrich
- 8) น้ำกลั่น (Distilled water)
- 9) น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized water)
- 10) ไดเมทิลอิมิดาโซล (2-methylimidazole: MeIM) บริษัท RCI Labscan
- 11) อะลูมิเนียมไนเตรทนาโนไฮเดรต $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ บริษัท Sigma-Aldrich
- 12) กรดเทอเลปทาลิก 98% (terephthalic acid) บริษัท Sigma-Aldrich
- 13) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริษัท Emsure
- 14) ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N,N-Dimethylformamide: DMF) บริษัท RCI Labscan
- 15) คอปเปอร์(II)ไนเตรต ไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) บริษัท Sigma-Aldrich
- 16) กรดทริมีซิก 99% (Trimesic acid) บริษัท Sigma-Aldrich
- 17) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) บริษัท RCI Labscan
- 18) น้ำประปา

3.3 วิธีการดำเนินงาน

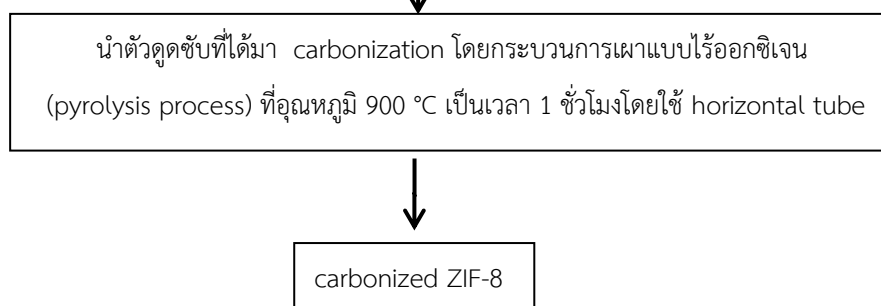
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ

3.3.1.1 การสังเคราะห์และการ carbonized ZIF-8(Zn) (Shahrak, Ghahramaninezhad และEydifarash, 2017)

1) การสังเคราะห์ ZIF-8(Zn) มีขั้นตอนดังนี้



2) การคาร์บอนไนเซชัน ZIF-8 มีขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 3- 2 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ ZIF-8(Zn) และการ carbonized ZIF-8(Zn)

3.3.1.2 การสังเคราะห์และการ carbonized MIL-53(Al)

(Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015)

1) การสังเคราะห์ MIL-53(Al) มีขั้นตอนดังนี้

เตรียมสารละลายของไอออนโลหะ โดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรทนาโนไฮเดรต
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.08 โมล ในน้ำ DI 60 มิลลิลิตร



เตรียมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ โดยละลายกรดเทอเลปทาติก 0.04 โมล
 และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.08 โมล ในน้ำ DI 60 มิลลิลิตร



เติมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ ลงในสารละลายของไอออนโลหะอย่างช้าๆ
 พร้อมกับเขย่า ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ทำการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็ว
 รอบ 12000 รอบต่อนาที และล้างด้วย DI 3 ครั้ง



นำตัวดูดซับที่ได้ล้างด้วยไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นเวลา 1 วัน



อบตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส



2) การคาร์บอนไนเซชัน MIL-53(Al) มีขั้นตอนดังนี้

นำตัวดูดซับที่ได้มา carbonization โดยกระบวนการเผาแบบไร้ออกซิเจน
 (pyrolysis process) ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยใช้ horizontal tube



carbonized MIL-53(Al)

รูปที่ 3- 3 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ MIL-53(Al) และการ carbonized MIL-53(Al)

3.3.1.3 การสังเคราะห์และการ carbonized HKUST-1(Cu) (Chiericatti และคณะ, 2012)

1) การสังเคราะห์ HKUST-1(Cu) มีขั้นตอนดังนี้

เตรียมสารละลายของไอออนโลหะ โดยละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.875 กรัม
ในน้ำ DI 12 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ โดยละลายกรดทรีมีซิก 0.42 กรัม
ในเอทานอล 12 มิลลิลิตร

เติมสารละลายของลิแกนด์อินทรีย์ ลงในสารละลายของไอออนโลหะอย่าง
ช้าๆ พร้อมกับเขย่า ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
จากนั้นล้างด้วย DI 3 ครั้ง

อบตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

2) การคาร์บอนเซชัน HKUST-1 มีขั้นตอนดังนี้

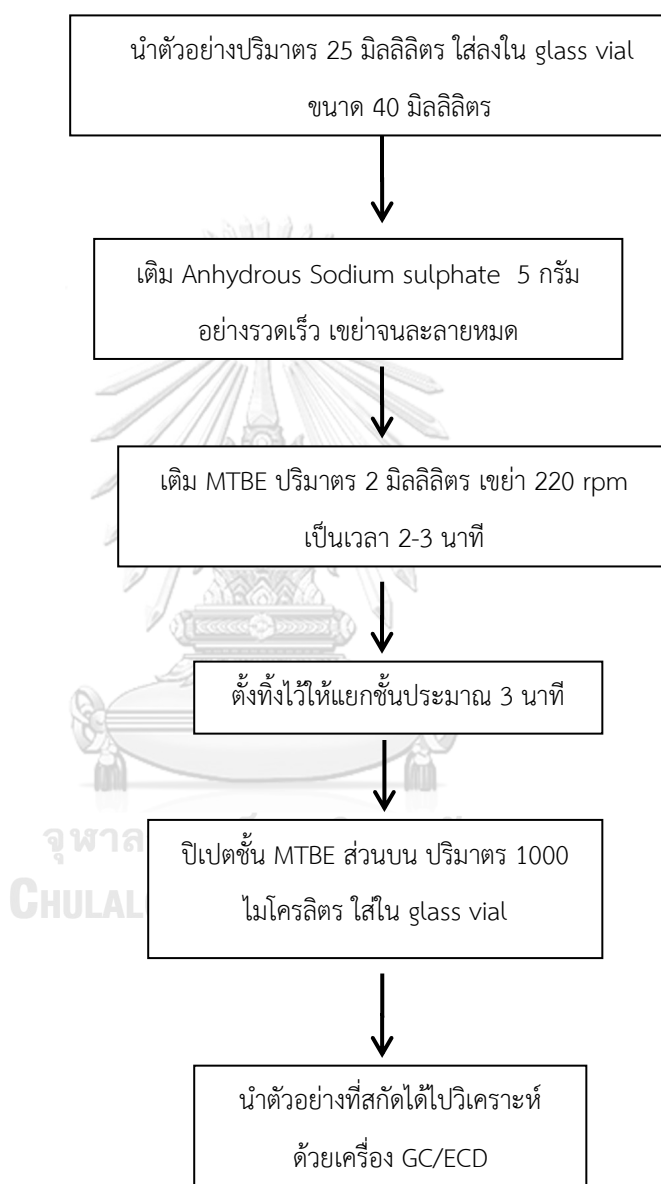
นำตัวดูดซับที่ได้มา carbonization โดยกระบวนการเผาแบบไร้ออกซิเจน
(pyrolysis process) ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงโดยใช้ horizontal tube

carbonized HKUST-1

รูปที่ 3- 4 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ HKUST-1(Cu) และการ carbonized HKUST-1(Cu)

3.3.2 การวิเคราะห์หาปริมาณไตรฮาโลมีเทน (THMs)

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณไตรฮาโลมีเทนตามวิธีการของ USEPA Method 551.1 (US EPA, 1990) ซึ่งมีขั้นตอนการวิเคราะห์อย่างละเอียด ดังแสดงในภาพที่ 3-5



รูปที่ 3- 5 ขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณไตรฮาโลมีเทนตามวิธีของ USEPA Method 551.1

สำหรับโปรแกรมเครื่อง GC/ECD ที่ใช้ คือ GC/ECD (Agilent GC6890) คอลัมน์ HP-1 (30 m x 0.32 mm i.d. x 0.25 µm film thickness) อุณหภูมิของอินเจคเตอร์เท่ากับ 200 °C ระบบการฉีดสารตัวอย่างเป็นแบบ split mode เท่ากับ 30 วินาที ใช้ก๊าซฮีเลียม และไนโตรเจนเป็นก๊าซพาด้วยอัตรา 60 ml/min ตั้งโปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องเริ่มที่ 45 °C และเพิ่มขึ้นเป็น 55 °C ด้วยอัตรา 0.5 °C/min คงไว้ 2 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 15 °C/min จนอุณหภูมิเท่ากับ 200 °C และอุณหภูมิของดีเทคเตอร์เท่ากับ 250 °C

การวิเคราะห์ร้อยละการนำกลับ (%Recovery)

เนื่องจากความเข้มข้นที่วัดได้จะเป็นความเข้มข้นที่ผ่านกระบวนการสกัดจึงต้องพิจารณาร้อยละการนำกลับดังสมการต่อไปนี้

$$\%Recovery = \frac{\text{ความเข้มข้นที่วัดได้}}{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้นที่ทราบ}} \times 100$$

โดยที่ร้อยละการนำกลับจะต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 95-120 (U.S.EPA method 551.1)

3.3.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ

ทำการศึกษสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับแต่ละชนิดจากขั้นตอนข้างต้นตามพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3- 1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

พารามิเตอร์	เครื่องมือ/วิธีการวิเคราะห์
โครงสร้างผลึก	X-ray Diffractometer (XRD)
พื้นที่จำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน	Surface Area and Porosity Analyzer
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	Fourier Transform Infrared (FT-IR)
ความเป็นประจุบนพื้นผิว (PZC)	Acid-Base Titration
ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว	Scanning Electron Microscope (SEM)

3.3.3.1 โครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวดูดซับโดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer

3.3.3.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน โดยใช้การวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจน ณ อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน โดยใช้สมการของ Brunner-Eller-Teller (BET) ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ในการวิเคราะห์ขนาดและปริมาตรรูพรุน

3.3.3.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยเครื่อง Fourier transform infrared (FT-IR) วิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปคโตรสโคป

3.3.3.4 ความเป็นประจุบนพื้นผิว (PZC)

นำน้ำดีไอออนไนซ์ปริมาตร 10 มิลลิลิตร มาปรับความเป็นกรด-ด่าง ให้อยู่ในช่วงพีเอช 3 ถึงพีเอช 11 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ซึ่งควบคุมให้ความแรงของประจุ (Ionic strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ วัดความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้นโดยใช้พีเอชมิเตอร์ จากนั้นนำตัวดูดซับปริมาณ 0.01 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ภายหลังจากการเขย่า จากนั้นนำไปเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น (pH_i) และสุดท้าย (pH_f)

3.3.3.5 ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยายต่าง ๆ (500 ถึง 40,000 เท่า)

3.3.4 การศึกษาข้อมูลเปรียบเทียบการดูดซับระหว่างโครงข่ายโลหะอินทรีย์และโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำ कार์บอไนเซชัน

- 1) ชั่ง MIL-53(Al) ที่อบแห้งแล้วมา 0.01 กรัม ใส่ในขวดสารละลายที่มีน้ำประปาโดยมีคลอโรฟอร์ม (TCM) เข้มข้น 500 ppb จำนวน 50 มิลลิลิตร
- 2) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมให้อุณหภูมิ เท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 3) กรองเอา MIL-53(Al) ออกโดยในลอนขนาด 0.22 ไมโครเมตร

4) นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ U.S.EPA method 551.1

5) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 โดยเปลี่ยนน้ำตัวอย่างเป็น โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรมีเทน (DBCM)

6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn), carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

ตารางที่ 3- 2 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลเปรียบเทียบการดูดซับระหว่างโครงข่ายโลหะอินทรีย์ และโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนเซชัน

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - เวลา - ชนิดของไตรฮาโลมีเทน - ชนิดของตัวกลางดูดซับ 	<ul style="list-style-type: none"> - 3 ชั่วโมง - TCM, TBM, BDCM และ DBCM - MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), PAC, carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn) และ carbonized HKUST-1(Cu)
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อน้ำประปา - pH - ความแรงประจุ - อุณหภูมิ - ความเข้มข้นเริ่มต้น 	<ul style="list-style-type: none"> - 0.01 กรัม ต่อ 50 มิลลิลิตร - pH 7.20 (น้ำประปา) - 4.60 มิลลิโมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - 500 ไมโครกรัมต่อลิตร
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของไตรฮาโลมีเทนที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วิธีวิเคราะห์ตามของ USEPA Method 551.1

3.3.5 การศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับ

แต่ละชนิด

- 1) ชั่ง carbonized MIL-53(Al) ที่อบแห้งแล้วมา 0.01 กรัม ใส่ในขวดสารละลายที่มีน้ำประปาโดยมีคลอโรฟอร์ม (TCM) เข้มข้น 500 ppb จำนวน 50 มิลลิลิตร
- 2) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมให้อุณหภูมิ เท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลาดั้งแต่ 0-24 ชั่วโมง โดยกรองเอา carbonized MIL-53(Al) ออกโดยไนลอนขนาด 0.22 ไมครอน
- 4) นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ U.S.EPA method 551.1
- 5) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 โดยเปลี่ยนน้ำตัวอย่างเป็น โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรมีเทน (DBCM)
- 6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น ถ่านกัมมันต์ชนิดผง carbonized ZIF-8(Zn) และ carbonized HKUST-1(Cu)

ตารางที่ 3- 3 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับ

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - เวลา - ชนิดของไตรฮาโลมีเทน - ชนิดของตัวกลางดูดซับ 	<ul style="list-style-type: none"> - 0, 1, 3, 5, 10, 30, 40, 60 นาทีจากนั้นเก็บตัวอย่างทุกๆ 2 ชั่วโมง - TCM, TBM, BDCM และ DBCM - ถ่านกัมมันต์, carbonized MIL-53(AI), carbonized ZIF-8(Zn), carbonized HKUST-1(Cu)
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อน้ำประปา - pH - ความแรงประจุ - อุณหภูมิ - ความเข้มข้นเริ่มต้น 	<ul style="list-style-type: none"> - 0.01 กรัม ต่อ 50 มิลลิลิตร - pH 7.20 (น้ำประปา) - 4.60 มิลลิโมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - 500 ไมโครกรัมต่อลิตร
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของไตรฮาโลมีเทนที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วิเคราะห์ตามของ USEPA Method 551.1

3.3.6 การศึกษาข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

- 1) เตรียมน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำประปาที่มีคลอโรฟอร์ม (TCM) เข้มข้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร
- 2) ชั่งตัวดูดซับที่อบแห้งแล้วมา 0.01 กรัม ใส่ในขวดสารละลายที่มีคลอโรฟอร์ม (TCM) ความเข้มข้นต่างๆจำนวน 50 มิลลิลิตร
- 3) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมให้อุณหภูมิ เท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่สมดุล
- 4) กรองเอาตัวดูดซับออกโดยไนลอนขนาด 0.22 ไมโครเมตร

5) นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ U.S.EPA method 551.1

6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 โดยเปลี่ยนน้ำตัวอย่างเป็น โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรมีเทน (DBCM)

7) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับ (ถ่านกัมมันต์ชนิดผง, carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn) และ carbonized HKUST-1(Cu))

8) นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลต่อปริมาณสารดูดซับ

ตารางที่ 3- 4 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับไตรฮาโลมีเทนของตัวกลางดูดซับ

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ชนิดของไตรฮาโลมีเทน - ความเข้มข้นไตรฮาโลมีเทน - ชนิดของตัวกลางดูดซับ 	<ul style="list-style-type: none"> - TCM, TBM, BDCM และ DBCM - 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร - ถ่านกัมมันต์, carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn), carbonized HKUST-1(Cu)
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อน้ำประปา - ระยะเวลาเขย่า - pH - ความแรงประจุ - อุณหภูมิ - ความเข้มข้นเริ่มต้น 	<ul style="list-style-type: none"> - 0.01 กรัม ต่อ 50 มิลลิลิตร - เวลาที่สมดุล - pH 7.20 (น้ำประปา) - 4.60 มิลลิโมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - 500 ไมโครกรัมต่อลิตร
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของไตรฮาโลมีเทนที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วิธีวิเคราะห์ตามของ USEPA Method 551.1

3.3.7 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือกของตัวกลางดูดซับ

- 1) วิเคราะห์ปริมาณอิเล็คโตรไลต์ในน้ำประปา ซึ่งได้แก่ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} และ NO_3^- ด้วยเครื่อง IC
- 2) เตรียมน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำประปาที่มีสารละลายผสมของคลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรมีเทน (DBCM) โดยเข้มข้นมลสารเดี่ยว เท่ากับ 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร
- 3) ชั่ง carbonized MIL-53(Al) ที่อบแห้งแล้วมา 0.01 กรัม ใส่ในขวดสารละลายที่เตรียมไว้จากข้อ 2 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
- 4) นำขวดสารละลายไปเขย่าด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที โดยควบคุมให้อุณหภูมิ เท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลาที่สมดุล
- 5) แยก carbonized MIL-53(Al) ออกโดยใช้ตัวกรองไนลอนขนาด 0.22 ไมครอน แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสกัดและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ THMs ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่อง GC-ECD
- 6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 3-5 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวกลางดูดซับที่เตรียม คือ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง, carbonized ZIF-8(Zn) และ carbonized HKUST-1(Cu)

ตารางที่ 3- 5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก THMs ของตัวดูดซับแต่ละชนิดในน้ำประปา

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ชนิดของไตรฮาโลมีเทน - ความเข้มข้นไตรฮาโลมีเทน (แบบผสม) - ชนิดของตัวกลางดูดซับ 	<ul style="list-style-type: none"> - TCM, TBM, BDCM และ DBCM - 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร (มลสารเดียว) - ถ่านกัมมันต์, carbonized MIL-53(Al), carbonized ZIF-8(Zn), carbonized HKUST-1(Cu)
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นอิเล็คโตรไลท์ - ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อน้ำประปา - ระยะเวลาเขย่า - pH - ความแรงประจุ - อุณหภูมิ 	<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของอิเล็คโตรไลท์ ได้แก่ Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-} และ NO_3^- - 0.01 กรัม ต่อ 50 มิลลิลิตร - เวลาที่สมดุล - pH 7.20 (น้ำประปา) - 4.60 มิลลิโมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของไตรฮาโลมีเทนที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - วิเคราะห์ตามของ USEPA Method 551.1

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับที่ทำการสังเคราะห์ โดยใช้การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (XRD), การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน, การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว (FTIR), การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ, พีเอชที่ประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (PZC) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) โดยพารามิเตอร์เหล่านี้ใช้ในการวิเคราะห์และอธิบายโครงสร้างของการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับและกลไกการดูดซับของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด ดังตารางที่ 4-4

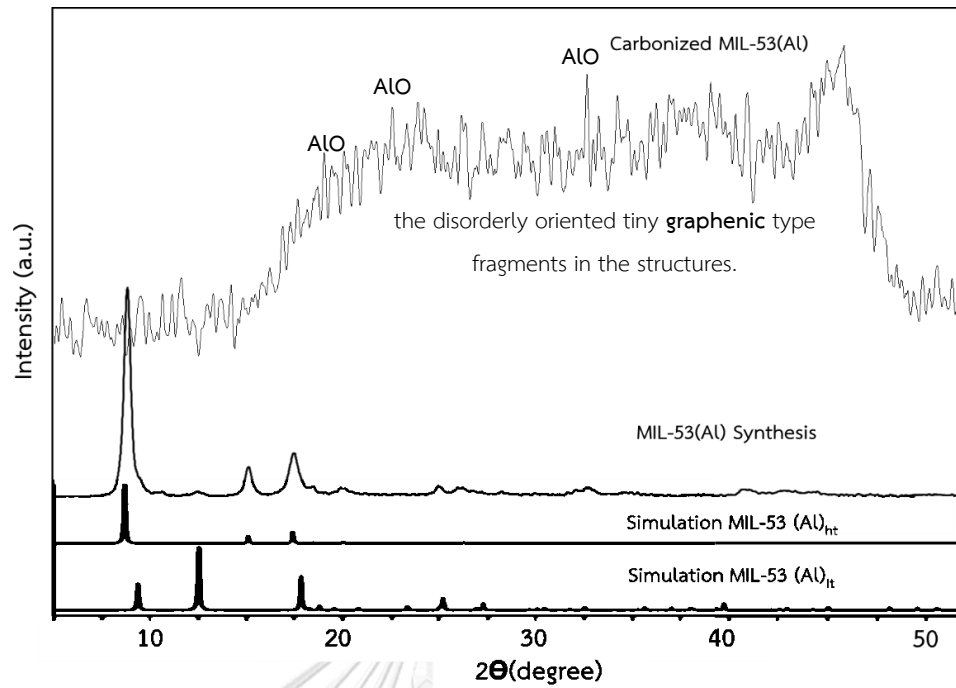
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) โดยใช้ X-Ray Powder Diffraction (XRD) ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer โดย Cu K α radiation โดยวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเลี้ยวเบนในช่วงมุม (2θ) 5 ถึง 50 องศา โดยจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ MIL-53(Al) พบว่าปรากฏพีคที่ 8.79, 10.62, 15.13, 17.51, 25.08 และ 33.01 องศา (2θ) แสดงดังรูปที่ 4-1 ซึ่งเป็นไปตามแบบจำลองรูปแบบ XRD ของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันภายใต้อุณหภูมิห้อง (Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015) และเป็นไปตามแบบจำลองของ MIL-53(Al)_{ht} ซึ่งเป็นรูปแบบ MIL-53(Al) ที่ใช้ความร้อนประมาณ 256 ถึง 420 องศาเซลเซียส ให้โมเลกุลอิสระของ BDC ที่เป็นตัวเชื่อมอินทรีย์อยู่ในรูพรุนระเหยออก ส่วนผลการวิเคราะห์ของ Carbonized MIL-53(Al) พบว่าพีคที่ปรากฏมีลักษณะพีคกว้างและไม่เป็นระเบียบตั้งแต่ช่วง 20 ถึง 45 องศา ดังรูปที่ 4-1 เนื่องจากเกิดการพังทลายของโครงสร้าง และพีคยอดเขาขนาดเล็กที่ปรากฏอย่างไม่เป็นระเบียบแสดงถึงการเกิดขึ้นของ graphenic ในโครงสร้าง นอกจากนี้พีคยอดเขาที่สูงออกมาจากพีคยอดเขาขนาดเล็กคือ AlO ที่เหลือ โดยจะมีมากหรือน้อยนั้น ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่เผา AlO จะก่อตัวขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และลดลงได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของโลหะอะลูมิเนียมซึ่งอยู่ที่ 2,470 องศาเซลเซียส ทำให้ AlO สามารถระเหยออกไปได้ สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบน

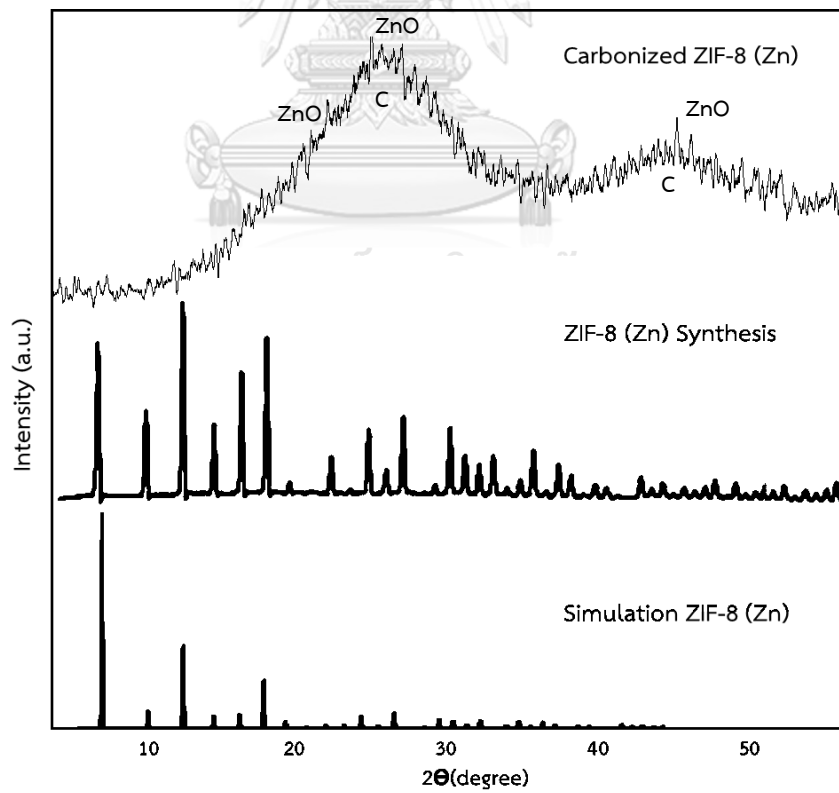
ของ MIL-53(AI) ที่ถูกทำการคาร์บอนไนซ์โดย Srinivas และคณะ, 2014 ที่ปรากฏพิคกว้างช่วง 20 ถึง 45 องศา (2 theta) และระบุว่ามีการเกิดขึ้นของ graphenic ในโครงสร้าง

สำหรับ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏพิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ 7.44, 10.49, 12.84, 14.82, 16.57, 18.15, 24.63 และ 26.81 องศา แสดงดังรูปที่ 4-2 สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์โดย Nordin และคณะ, 2015 และผลการวิเคราะห์ของ Carbonized ZIF-8(Zn) พบว่าปรากฏพิคลักษณะกว้างและสูงคล้ายยอดเขาอยู่ 2 พิคด้วยกันโดยจุดยอดของพิคอยู่ในช่วง 25 องศา และ 45 องศา ดังรูปที่ 4-2 สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZIF-8(Zn) ที่ทำการคาร์บอนไนซ์โดย Abbasi และคณะ, 2016; Ahmed และคณะ, 2018; Zhang และคณะ, 2018 ที่พบว่าปรากฏพิคกว้าง 2 พิคด้วยกัน โดยยอดพิคอยู่ในช่วง 25 และ 45 องศา ซึ่งพิคยอดเขาที่เกิดขึ้นแสดงถึงลักษณะเฉพาะของ graphitic carbon และพิคยอดเขาเล็ก ๆ ที่สูงออกมาคือ ZnO ที่เหลือ โดยจะมีมากหรือน้อยนั้น ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่เผา ZnO จะก่อตัวขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และลดลงได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของโลหะสังกะสีซึ่งอยู่ที่ 908 องศาเซลเซียส ทำให้ ZnO สามารถระเหยออกไปได้

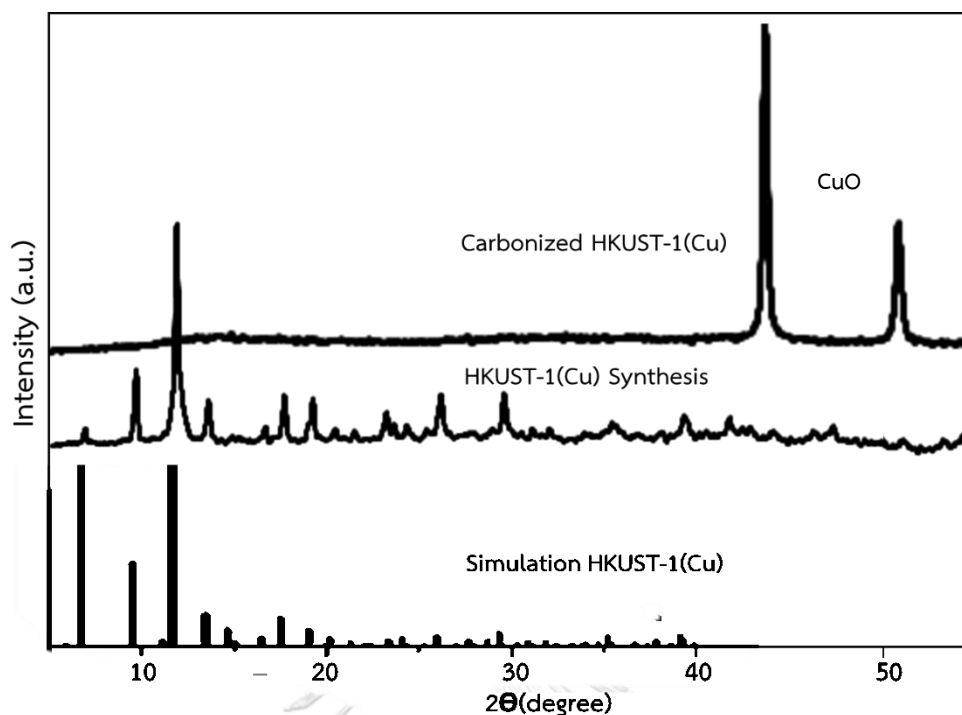
ส่วน HKUST-1(Cu) ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏพิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ 6.75, 9.52, 11.72, 13.45, 16.51, 17.55, 19.1, 21.3, 23.07, 23.48, 24.19, 25.27, 26, 29.47, 35.26 และ 39.2 องศา แสดงดังรูปที่ 4-3 ซึ่งเป็นไปตามรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามแบบจำลอง HKUST-1(Cu) ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน (Chiericatti และคณะ, 2012) และผลการวิเคราะห์ของ Carbonized HKUST-1(Cu) พบว่าปรากฏพิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ 43.31 และ 50.43 องศา ดังรูปที่ 4-3 สอดคล้องกับการศึกษาของ Nam และคณะ, 2018 ที่พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของ Carbonized HKUST-1(Cu) เปลี่ยนไปจากรูปแบบเดิมของ HKUST-1(Cu) เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 250 °C โดยจะปรากฏพิคของ CuO ขึ้นแทน และ CuO จะลดลงได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของโลหะทองแดงซึ่งอยู่ที่ 2,562 องศาเซลเซียส ทำให้ CuO สามารถระเหยออกไปได้



รูปที่ 4- 1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al) ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับ XRD Simulation ของ MIL-53(Al)



รูปที่ 4- 2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn) ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับ XRD Simulation ของ ZIF-8(Zn)



รูปที่ 4- 3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของ HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu) ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับ XRD Simulation ของ HKUST-1(Cu)

4.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุน

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยใช้การวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจน ที่สภาวะอุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน ซึ่งสมการที่นำมาใช้ในการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะคือ สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ผลการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจน (แสดงดังรูปที่ 4-6, 4-7, 4-8) โดยพบว่าปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนลดภายหลังกระบวนการคาร์บอนเซชัน ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงโดยจากการคำนวณพบว่า MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 700.86 และ 295.80 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบลักษณะของกราฟไอโซเทอมตาม IUPAC ดังรูปที่ 4-4 พบว่าตัวกลางดูดซับของ MIL-53(Al) เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 4 ซึ่งเป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) ซึ่งมีขนาดรูพรุน 2 ถึง 50 นาโนเมตร โดยรูพรุนขนาดใหญ่กว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก จึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของสารดูดซับเป็นสองชั้น (bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเข้าเต็มในรูพรุนอีกครั้ง และเมื่อความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 กราฟก็จะมีค่าชันลดลงจนกระทั่งคงที่ แต่เมื่อลดความดันนั้น จะพบว่าเส้นไอโซเทอมของการคายซับ จะอยู่เหนือ

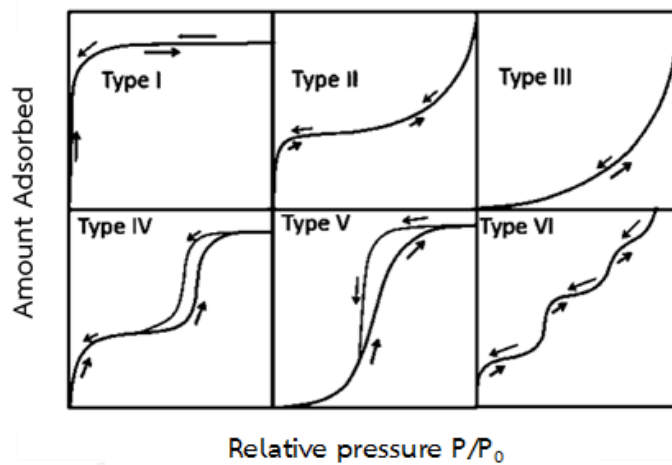
เส้นไอโซเทอมของการดูดซับ ทำให้เกิด Hysteresis loop เนื่องมาจากปรากฏการณ์ควบแน่นภายในรูพรุนขนาดเล็ก (Capillary condensation) โดยเมื่อเปรียบเทียบประเภทของ Hysteresis loop ที่เกิดขึ้นพบว่า เป็นประเภท H1 แสดงดังรูป 4-5 ซึ่งบ่งบอกถึงรูพรุนมีรูปร่างเป็นทรงกลมสม่ำเสมอ และมีการกระจายของขนาดรูพรุนน้อย อย่างไรก็ตามโดยจากข้อมูลพื้นฐานของโครงสร้าง MIL-53(Al) ควรมีโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous) (เล็กกว่า 2 นาโนเมตร) ซึ่งการคลาดเคลื่อนของขนาดรูพรุนของ MIL-53(Al) ที่สังเคราะห์ได้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015 ที่ทำการสังเคราะห์ MIL-53(Al) ที่อุณหภูมิห้องเช่นเดียวกัน พบว่าลักษณะรูพรุนที่เกิดขึ้นเป็นรูพรุนขนาดกลาง โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1,048 ตารางเมตรต่อกรัม อาจเกิดจากสารเคมีที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์หลงเหลืออยู่ในช่องว่างของรูพรุน เช่น ตัวเชื่อมอินทรีย์ (BDC) ที่ยังคงเหลืออยู่หลังการกระตุ้นรูพรุน โดยกระบวนการแคลซิเนชันเนื่องจากอุณหภูมิสูงไม่เพียงพอ ทำให้ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ Hysteresis loop แต่อย่างไรก็ตามลักษณะรูพรุนที่วัดได้มีความสม่ำเสมอสูง ในส่วนของ Carbonized MIL-53(Al) เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 2 ซึ่งเป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous) หรือตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) โดยไอโซเทอมแบบนี้จะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลชั้นเดียว (monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึงเกิดเป็นหลายชั้น (multilayer) ในต่อมาจากไอโซเทอมตรงบริเวณจุดเปลี่ยนโค้ง จะแสดงถึงการดูดซับชั้นเดียวนั้นเสร็จสมบูรณ์ จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ ซึ่ง Carbonized MIL-53(Al) มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย (295.80 ตารางเมตรต่อกรัม) ประกอบกับขนาดของรูพรุนมีขนาดใหญ่ที่สุดเท่ากับ 10.11 นาโนเมตร บ่งชี้ถึงความพังทลายของโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผลของสเปกตรัม XRD ดังที่กล่าวมาข้างต้น

ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับไนโตรเจนของ ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 656.25 และ 474.85 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบที่ 1 ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับที่เป็นลักษณะเฉพาะของตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร (microporous) โดยลักษณะสำคัญคือจะเกิดการดูดซับที่รวดเร็วในช่วงที่มีความดันสัมพัทธ์ต่ำ เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น ปริมาณการดูดซับก็จะเริ่มคงที่ แสดงให้เห็นว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว นอกจากนั้นยังแสดงถึงตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากแต่มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากโมเลกุลสารถูกดูดซับ

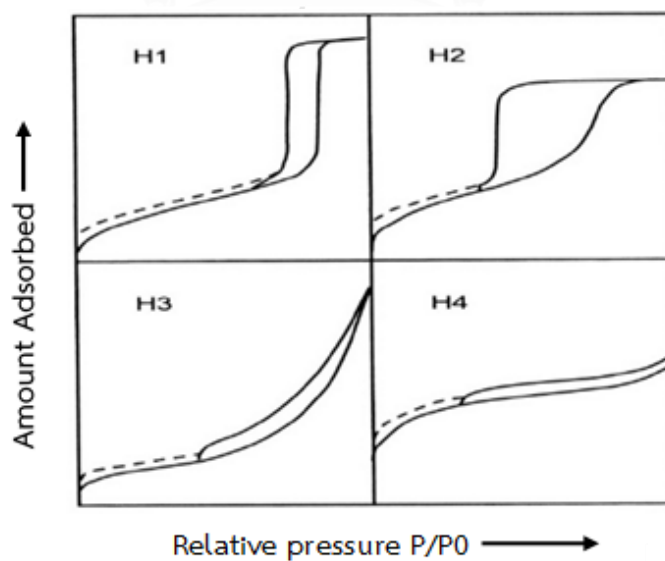
ไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กนั้นได้ สอดคล้องกับ Nabipour, Sadr และ Bardajee, 2017 โดยพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนของ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 656.25 ตารางเมตรต่อกรัม, 0.9 นาโนเมตร และ 0.459 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับ ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะเดียวกันของ Li, Zhang และ Huang, 2017 (พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 1182 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.553 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ซึ่งเห็นได้ว่า ZIF-8(Zn) ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า อาจเป็นเพราะในขั้นตอนล้างตัวดูดซับอาจจะล้างไม่สะอาดทำให้มีส่วนของตัวเชื่อมอินทรีย์หลงเหลืออยู่ในรูพรุน ส่วน Carbonized ZIF-8(Zn) นั้นจะเห็นได้ว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง (474.87 ตารางเมตรต่อกรัม) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการการเผาที่อุณหภูมิสูงไม่เพียงพอทำให้เกิดการลดพื้นที่ผิว สอดคล้องกับผลการทดลองของ Abbasi และคณะ, 2016 ที่บอกว่าการเผา ZIF-8(Zn) ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของโลหะสังกะสีซึ่งอยู่ที่ 908 องศาเซลเซียส ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการระเหยของสังกะสี ทำให้มีที่ว่างเพิ่มขึ้น

ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับในโตรเจนของ HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu) มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 449.87 และ 58.42 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับแบบที่ 1 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lestari และคณะ, 2016 ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับที่เป็นลักษณะเฉพาะของตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร (microporous adsorbent) การดูดซับส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กลักษณะไอโซเทอมจะโค้งเข้า (concave) หาแกน P/P_0 สารดูดซับมีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก โดยลักษณะไอโซเทอมแสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำๆ แต่ที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ เข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังแสดงถึงตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก แต่มีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ โมเลกุลสารถูกซับไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กนั้นได้ สอดคล้องกับ Chiericatti และคณะ, 2012 ที่ทำการสังเคราะห์ HKUST-1(Cu) ด้วยวิธีเดียวกัน โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 608 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.253 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมซึ่งใกล้เคียงกับ HKUST-1(Cu) ที่สังเคราะห์ได้ (พื้นที่ผิวจำเพาะ 449.87 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุน 0.274 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ส่วน Carbonized HKUST-1(Cu) เป็นไปตามไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 2 ซึ่ง

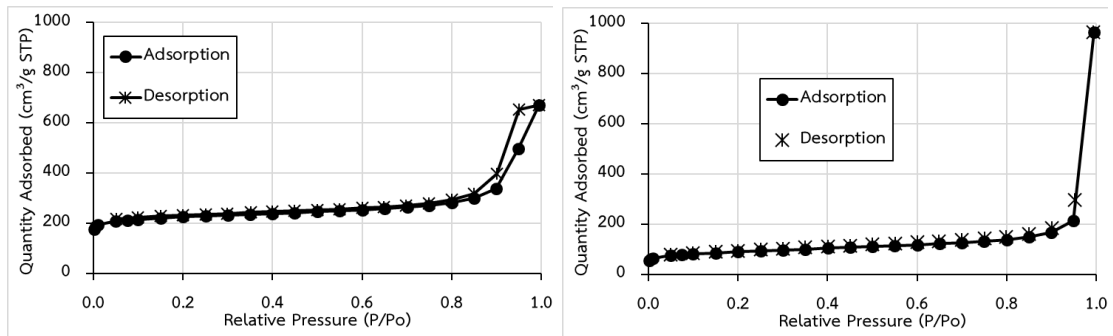
เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่ (Macroporous) หรือตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) โดยไอโซเทอมแบบนี้จะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลชั้นเดียว (monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึงเกิดเป็นหลายชั้น (multilayer) ในต่อมาจากไอโซเทอมตรงบริเวณจุดเปลี่ยนโค้ง จะแสดงถึงการดูดซับชั้นเดียวนั้นเสร็จสมบูรณ์ จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ ซึ่ง Carbonized HKUST-1(Cu) มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงอย่างมาก (58.42 ตารางเมตรต่อกรัม) อาจเกิดจากการเผาที่ใช้อุณหภูมิสูงไม่เพียงพอทำให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างทำให้พื้นที่ลดลง



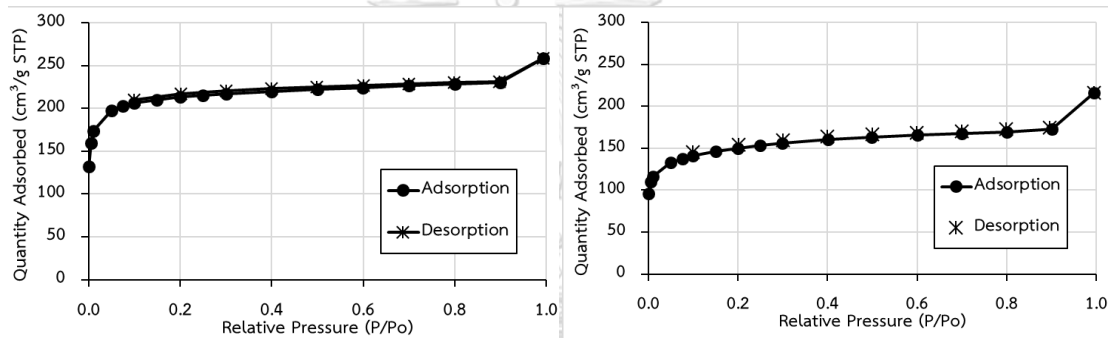
รูปที่ 4- 4 แสดงไอโซเทอมการดูดซับตามการจำแนกโดย IUPAC



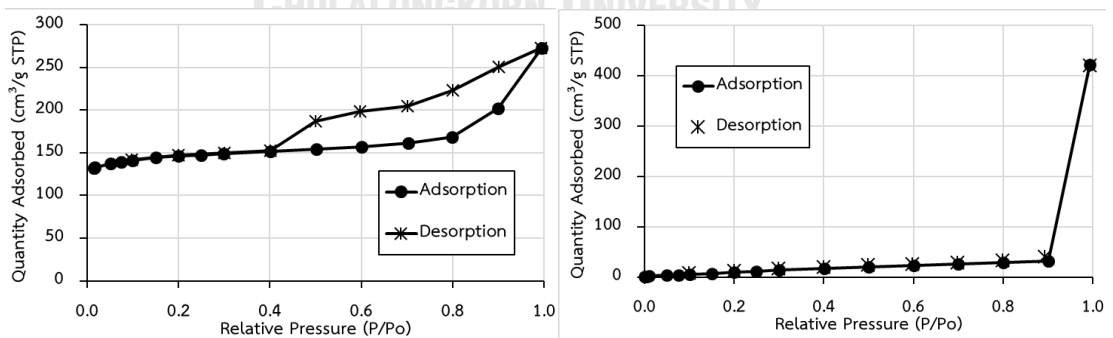
รูปที่ 4- 5 แสดงการจำแนก Hysteresis loop โดย IUPAC



รูปที่ 4- 6 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ N₂ ของ ของ MIL-53(Al) (ซ้าย)
และ Carbonized MIL-53(Al) (ขวา)



รูปที่ 4- 7 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ N₂ ของ ของ ZIF-8(Zn) (ซ้าย)
และ Carbonized ZIF-8(Zn) (ขวา)



รูปที่ 4- 8 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ N₂ ของ ของ HKUST-1(Cu) (ซ้าย)
และ Carbonized HKUST-1(Cu) (ขวา)

ตารางที่ 4- 1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาด และปริมาตรรูพรุนของ MIL-53(Al), HKUST-1(Cu), ZIF-8(Zn) และ Carbonized MOFs

ตัวกลางดูดซับ	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) BJH desorption	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
MIL-53(Al)	2.964	0.900	747.97
Carbonized MIL-53(Al)	10.11	1.497	295.80
ZIF-8(Zn)	0.900	0.459	656.25
Carbonized ZIF-8(Zn)	0.905	0.325	474.85
HKUST-1(Cu)	0.681	0.274	449.87
Carbonized HKUST-1(Cu)	0.967	0.672	58.42
PAC	21.6 ¹	0.457 ¹	1123 ¹

(ที่มา: ¹ต่อศักดิ์ นวนิล, 2560)

4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดูดซับ

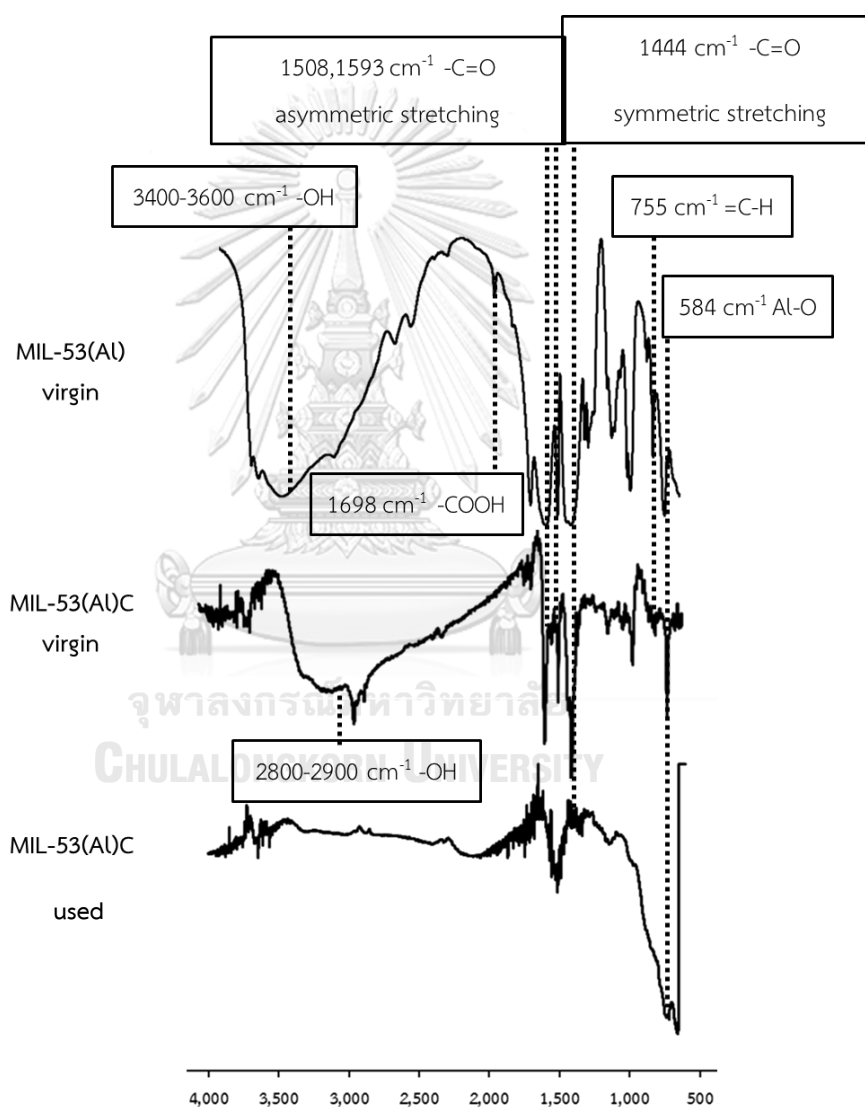
การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ วิเคราะห์โดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เป็นการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวกลางดูดซับโดยอาศัยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดทำให้หมู่ฟังก์ชันของสารแต่ละฟังก์ชันเกิดการสั่นที่มีความถี่แตกต่างกันโดยรายงานออกในรูปแบบเลขคลื่น หรือ Wave numbers โดยการวัดสเปกตรัมที่เกิดจากการสั่น การยืด และการงอของพันธะภายในโมเลกุลจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (IR) ที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งสเปกตรัมดังกล่าวจะแตกต่างกันไปตามชนิดหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล โดยผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ประกอบด้วย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ยังไม่ได้ทำการดูดซับและ ตัวดูดซับชนิดคาร์บอน ได้แก่ Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ทำการดูดซับแล้ว โดยแถบสเปกตรัมของ MIL-53(Al) แสดงดังรูปที่ 4-9 ปรากฏพีคที่ความถี่ 584 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ Al-O (Rahmani และRahmani, 2017) จากการเชื่อมระหว่างโลหะอะลูมิเนียมที่เป็นอะตอมกลางกับตัวเชื่อมอินทรีย์ (BDC) และปรากฏพีคที่

ความถี่ 755 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ $=\text{C}-\text{H}$ นอกจากนี้พบพีคของพันธะ $-\text{C}=\text{O}$ แบบยืดแบบสมมาตร ที่ $1,444$ และแบบยืดแบบไม่สมมาตรที่ $1,508$ และ $1,593\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นส่วนที่จะเกิดพันธะกับอะตอมกลาง พบพีคความถี่ที่ $1,698\text{ cm}^{-1}$ เป็นสเปกตรัมของหมู่คาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของตัวเชื่อมอินทรีย์ แสดงให้เห็นว่ายังคงมี BDC ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาหลงเหลือในช่องว่างของตัวกลางดูดซับ และยังเจอพีคความถี่ของพันธะ $\text{O}-\text{H}$ ช่วง $3,400-3,600\text{ cm}^{-1}$ ของหมู่ไฮดรอกซิล ส่วน Carbonized MIL-53(Al) ปรากฏพีคที่คล้ายกับ MIL-53(Al) แต่พีคความถี่การยืดแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของพันธะ $-\text{C}=\text{O}$ ลดลงเมื่อทำการคาร์บอนซ์ และเมื่อนำไปดูดซับแล้วพีคต่างๆ ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และมีพีคความถี่ของพันธะ $\text{O}-\text{H}$ หายไป

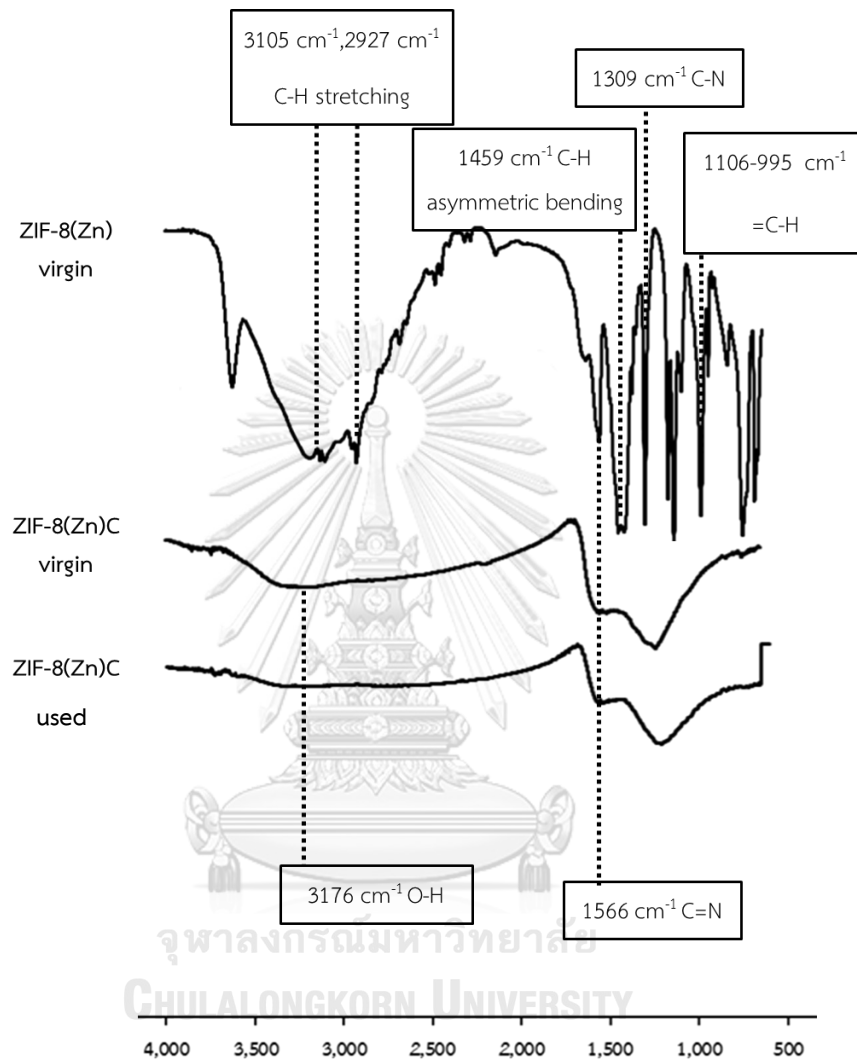
ส่วนแถบสเปกตรัมของ ZIF-8(Zn) แสดงดังรูปที่ 4-10 ปรากฏพีคความถี่ตรงกับ ZIF-8(Zn) ที่ทำการสังเคราะห์โดย Kaur และคณะ, 2017 โดยปรากฏพีคที่แสดงถึงพันธะต่างๆของไดเมทิลอิมิดาโซล ประกอบด้วยพีคที่ความถี่ $1,309\text{ cm}^{-1}$ จากการสั่นแบบยืดของพันธะ $\text{C}-\text{N}$ และพีคความถี่ที่ $3,105$ และ $2,927\text{ cm}^{-1}$ จากการสั่นแบบยืดของพันธะ $\text{C}-\text{H}$ ของวงอะโรมาติกและอะลิฟาติกของหมู่เมทิลตามลำดับ นอกจากนี้ยังเกิดพีคความถี่จากการสั่นแบบยืดของพันธะ $\text{C}=\text{N}$ ที่ $1,566\text{ cm}^{-1}$ ส่วน Carbonized ZIF-8(Zn) ปรากฏพีคความถี่ตรงกับ Zhang และคณะ, 2018 โดยยังคงมีพีคความถี่ของพันธะ $\text{C}=\text{N}$ แต่ความสูงของพีคลดลงและมีขนาดใหญ่ขึ้น และยังเจอพีคความถี่ของพันธะ $\text{O}-\text{H}$ ช่วง $3,000-3,500\text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะกว้างและต่ำ

แถบสเปกตรัมของ HKUST-1(Cu) แสดงดังรูปที่ 4-11 ปรากฏพีคความถี่ตรงกับ HKUST-1(Cu) ที่ทำการสังเคราะห์โดย Nam และคณะ, 2018; Yang และคณะ, 2018; Lestari และคณะ, 2016 โดยปรากฏพีคที่ความถี่ 730 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ $\text{Cu}-\text{O}$ ระหว่างอะตอมโลหะของ Cu ซึ่งเป็นอะตอมกลางเชื่อมกับอะตอมของออกซิเจนซึ่งเป็นอะตอมของตัวเชื่อมอินทรีย์ และพีคที่ความถี่ที่ $1,621\text{ cm}^{-1}$ เกิดการสั่นแบบยืดแบบสมมาตรของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ กลุ่มคาร์บอกซิเลตในกรดทรีมีลิก (H_3BTC) ส่วนพีคความถี่ที่ 1447 cm^{-1} กับ $1,380\text{ cm}^{-1}$ เกิดการสั่นแบบยืดแบบไม่สมมาตรและสมมาตรของพันธะ $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ กลุ่มคาร์บอกซิเลตใน H_3BTC ตามลำดับ นอกจากนี้ยังเกิดพีคความถี่ในตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง $3,395\text{ cm}^{-1}$ ที่มีลักษณะกว้างเกิดจากการสั่นในรูปแบบการยืดของพันธะ $\text{O}-\text{H}$ ของหมู่ไฮดรอกซิล ส่วน Carbonized HKUST-1(Cu) ปรากฏพีคความถี่คล้ายกับ HKUST-1(Cu) โดยพีคความถี่การยืดแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของพันธะ $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ลดลงเมื่อทำการคาร์บอนซ์ และลดลงอีกเมื่อทำการดูดซับแล้ว ตรงกับ Zhao, Ma และ Peng, 2019

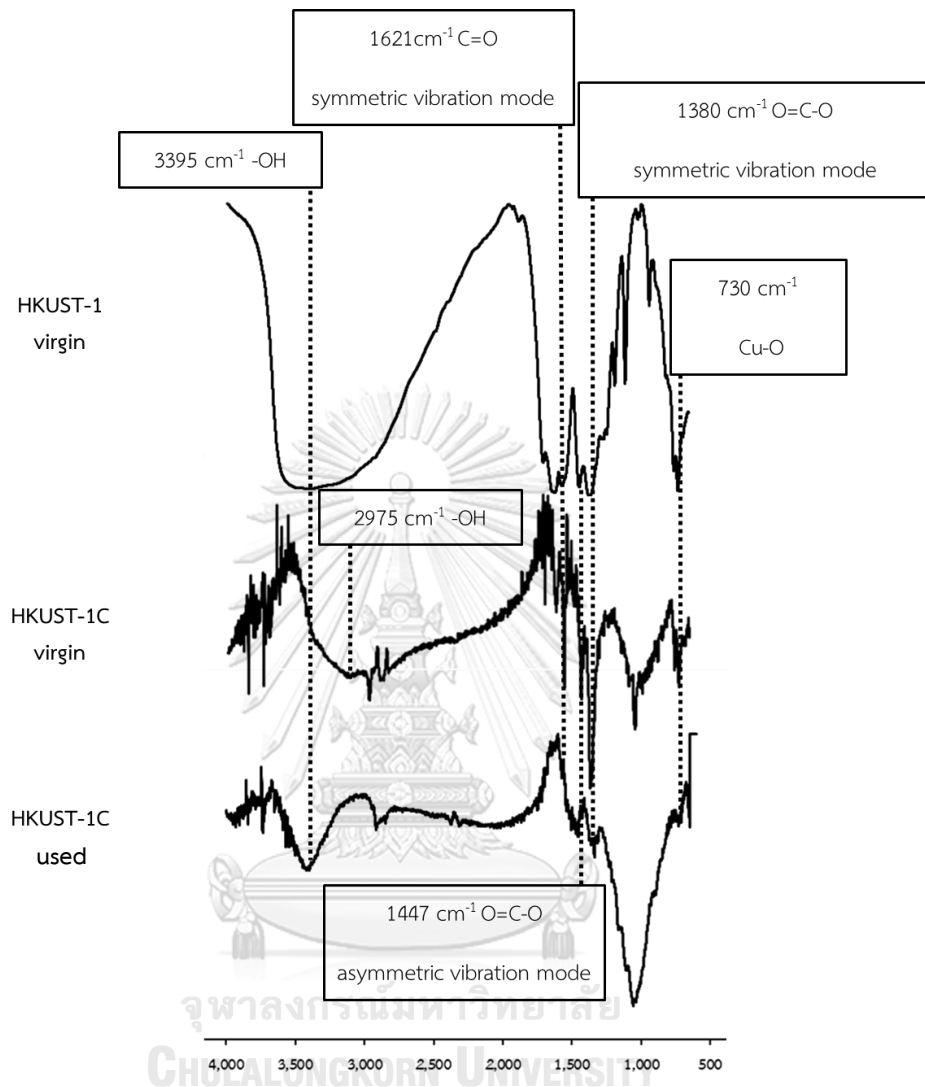
แถบสเปกตรัมของ PAC แสดงดังรูปที่ 4-12 ปรากฏพีกความถี่ตรงกับ PAC ที่ทำการวัดโดย Ao, Hu และ Kim, 2008; Nawarin และ Punyapalukul, 2018 โดยปรากฏพีกความถี่ยอดเขา 2 ลูก ที่ 777 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ของวงแหวนอะโรมาติก และที่ $1,066\text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ของหมู่แอลคีน ส่วนพีกหมู่ฟังก์ชันอะโรมาติก C=C ที่แสดงถึงความ เป็นคาร์บอนปรากฏพีกที่ความถี่ $1,516\text{ cm}^{-1}$ และความถี่ในตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง $3,300\text{--}3,500\text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะกว้างและต่ำ เกิดจากการสั่นในรูปแบบการยึดของพันธะ O-H ของหมู่ไฮดรอกซิล



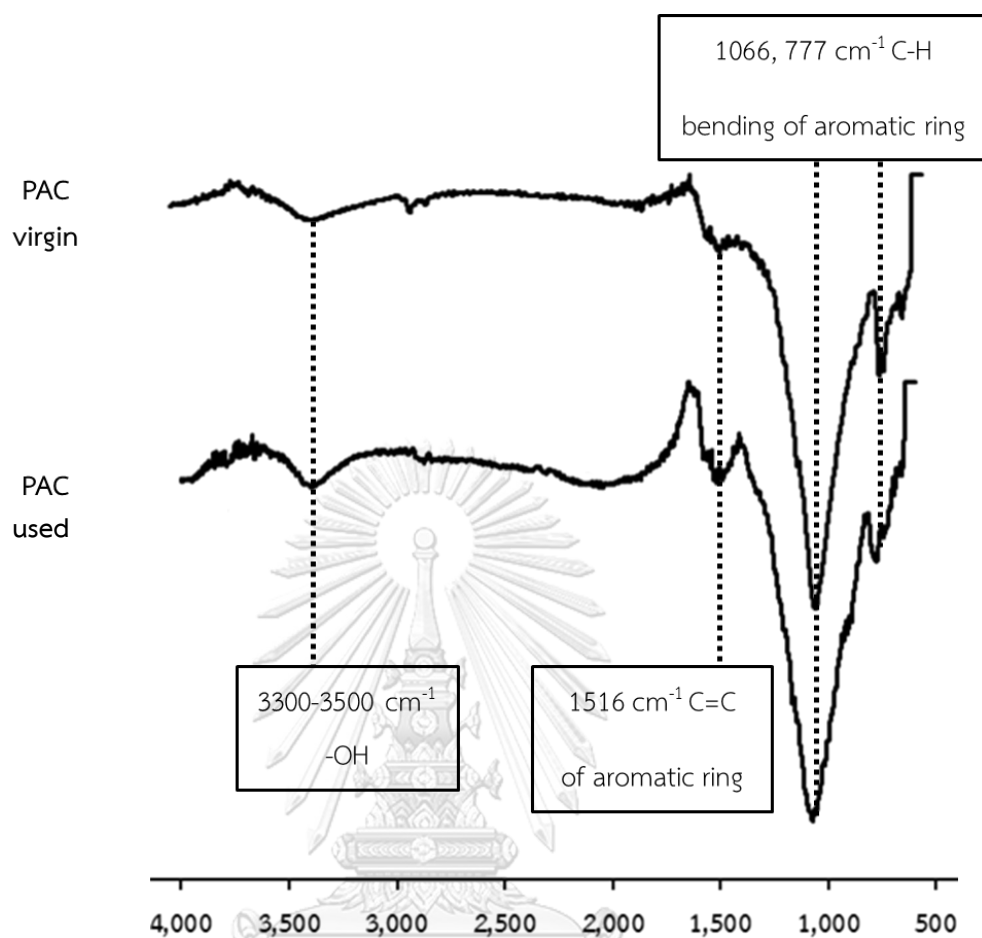
รูปที่ 4- 9 แสดงสเปกตรัม IR ของ MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al) โดย MIL-53(Al) ยังไม่ทำการดูดซับ (บน), Carbonized MIL-53(Al) ยังไม่ทำการดูดซับ (กลาง) และ Carbonized MIL-53(Al) ทำการดูดซับแล้ว (ล่าง)



รูปที่ 4- 10 แสดงสเปกตรัม IR ของ ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn) โดย ZIF-8(Zn) ยังไม่ทำการดูดซับ (บน), Carbonized ZIF-8(Zn) ยังไม่ทำการดูดซับ (กลาง) และ Carbonized ZIF-8(Zn) ทำการดูดซับแล้ว (ล่าง)



รูปที่ 4- 11 แสดงสเปกตรัม IR ของ HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดย HKUST-1(Cu) ยังไม่ทำการดูดซับ (บน), Carbonized HKUST-1(Cu) ยังไม่ทำการดูดซับ (กลาง) และ Carbonized HKUST-1(Cu) ทำการดูดซับแล้ว (ล่าง)



รูปที่ 4- 12 แสดงสเปกตรัม IR ของ PAC ยังไม่ทำการดูดซับ (บน) และ PAC ทำการดูดซับแล้ว (ล่าง)

4.1.4 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ

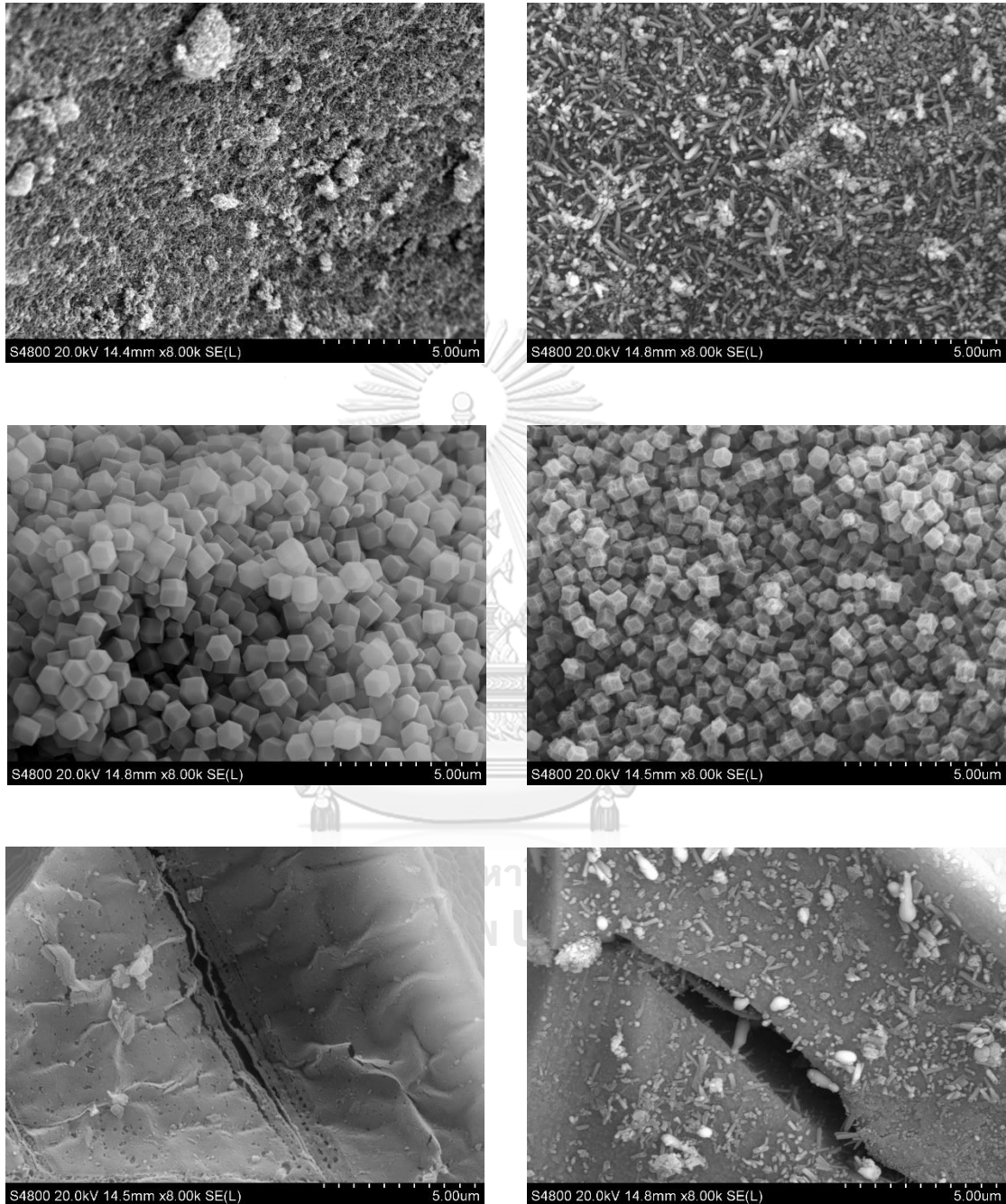
การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุบนตัวกลางดูดซับที่ทำการคาร์บอนไนเซชันสามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยใช้เครื่อง Elemental analysis (SEM-EDS) เพื่อใช้วิเคราะห์ผลการคาร์บอนไนเซชันแสดงดังตารางที่ 4-2 โดยพบว่า MOFs ที่ทำการคาร์บอนไนเซชันมีสัดส่วนของคาร์บอนลดลง เนื่องจากเกิดการสูญเสียคาร์บอนระหว่างการคาร์บอนไนเซชัน ทำให้สัดส่วนของออกซิเจนและโลหะเพิ่มขึ้น โดยออกซิเจนที่พบมาจากออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบของตัวเชื่อมอินทรีย์ (organic linker) ในโครงสร้างของ MOFs โดย Carbonized MIL-53(Al) มีชนิดธาตุที่พบเหมือนกับ MIL-53(Al) แต่มีปริมาณที่เปลี่ยนไป โดยมีปริมาณของออกซิเจนและอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงไม่เพียงพอ จึงเกิดการก่อตัวของ ALO ทำให้ปริมาณที่พบเพิ่มขึ้น

สำหรับ Carbonized ZIF-8(Zn) มีชนิดธาตุที่พบเหมือนกับ ZIF-8(Zn) แต่มีปริมาณที่เปลี่ยนไป โดยมีปริมาณของคาร์บอน และไนโตรเจนลดลง แต่ปริมาณของออกซิเจนและสังกะสีกลับเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงไม่เพียงพอ จึงเกิดการก่อตัวของ ZnO ทำให้พบธาตุออกซิเจนและอะลูมิเนียมในปริมาณสูง

ส่วน Carbonized HKUST-1(Cu) มีชนิดธาตุที่พบเหมือนกับ HKUST-1(Cu) เช่นกันโดยมีปริมาณของธาตุทองแดงและออกซิเจนปริมาณเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงไม่เพียงพอ จึงเกิดการก่อตัวของ CuO ทำให้พบธาตุทองแดงและออกซิเจนปริมาณเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4- 2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ

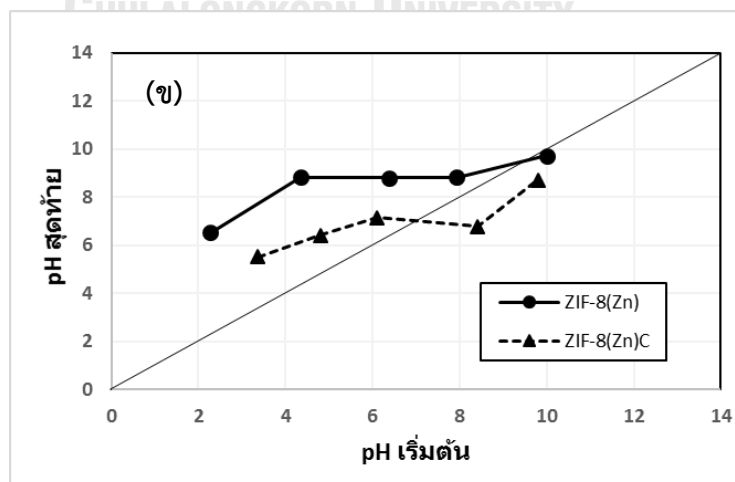
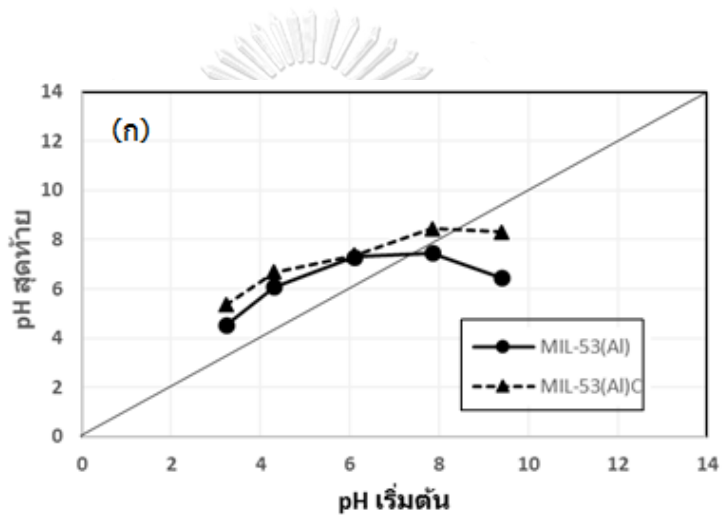
ตัวกลางดูดซับ	ปริมาณธาตุ (%)					
	คาร์บอน	ออกซิเจน	ไนโตรเจน	อะลูมิเนียม	สังกะสี	ทองแดง
MIL-53(Al)	46.88	27.53	-	25.59	-	-
Carbonized MIL-53(Al)	27.55	34.01	-	38.44	-	-
ZIF-8(Zn)	40.40	7.14	29.92		22.50	
Carbonized ZIF-8(Zn)	10.00	31.00	5.00	-	54.00	-
HKUST-1(Cu)	36.07	25.86	-	-	-	38.07
Carbonized HKUST-1(Cu)	26.03	32.36	-	-	-	41.56

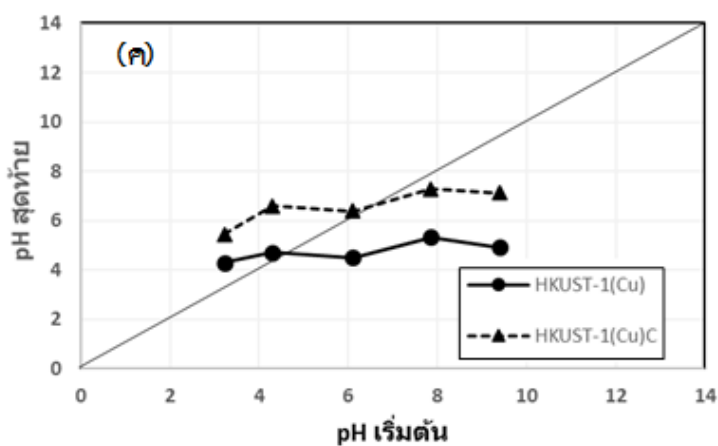


รูปที่ 4- 13 แสดงลักษณะ รูปร่าง พื้นผิว ของตัวดูดซับแต่ละชนิด โดยเครื่อง SEM-EDS MIL-53(Al) (ซ้ายบน), Carbonized MIL-53(Al) (ขวาบน), ZIF-8(Zn) (ซ้ายกลาง), Carbonized ZIF-8(Zn) (ขวากลาง), HKUST-1(Cu) (ซ้ายล่าง) และ Carbonized HKUST-1(Cu) (ขวาล่าง) โดยใช้กำลังขยาย 8,000 เท่า

4.1.5 การวิเคราะห์หาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ

จากการวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ ของ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยวิธี Acid-base titration ที่พีเอชตั้งแต่ 3 ถึง 11 ซึ่งควบคุมให้ความแรงของประจุ (Ionic strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) หลังจากเข้าสู่สมดุลจะทำการวัดพีเอชของสารละลาย ซึ่งกราฟที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวกับค่าพีเอช แสดงดังภาพที่ 4-14





รูปที่ 4- 14 ประจุนปนพื้นผิวของตัวดูดซับโดยวิธี Acid-base titration

(ก) ประจุนปนพื้นผิวของ MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al)

(ข) ประจุนปนพื้นผิวของ ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn)

(ค) ประจุนปนพื้นผิวของ HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu)

พบว่า MIL-53(Al) กับ Carbonized MIL-53(Al) มีค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์เท่ากับพีเอช 7.80 และ 8.10 ตามลำดับ สอดคล้องกับการศึกษาของ Li และคณะ, 2014 ส่วน ZIF-8(Zn) กับ Carbonized ZIF-8(Zn) มีค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์เท่ากับพีเอช 10 และ 6.85 ตามลำดับ สอดคล้องกับการศึกษาของ Khan และคณะ, 2015; Abbasi และคณะ, 2016 ตามลำดับ และ HKUST-1(Cu) กับ Carbonized HKUST-1(Cu) มีค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์เท่ากับพีเอช 4.50 และ 6.20 ตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อพีเอชของสารละลายมีค่าน้อยกว่าค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ ประจุที่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีประจุบวกและในทางตรงกันข้าม เมื่อพีเอชมีค่ามากกว่าค่าประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ ประจุนปนพื้นผิวตัวกลางดูดซับจะแสดงประจุลบ

ตารางที่ 4- 3 แสดงประจุที่ผิวเป็นศูนย์ของตัวกลางดูดซับ(pH_{PZC})

ตัวกลางดูดซับ	PZC	ประจุพื้นผิวที่พีเอช 7
MIL-53(Al)	7.80	+
ZIF-8(Zn)	10	+
HKUST-1(Cu)	4.50	-
Carbonized MIL-53(Al)	8.10	+
Carbonized ZIF-8(Zn)	6.85	-
Carbonized HKUST-1(Cu)	6.20	-
PAC	9.00 ¹	+

(ที่มา: ¹ต่อศักดิ์ นวนิล, 2560)

4.1.6 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวกลางดูดซับที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นทั้ง MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยลักษณะภายนอกของตัวดูดซับแต่ละชนิดแสดงดังรูปที่ 4-15 และโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยายต่าง ๆ พบว่า MIL-53(Al) และ Carbonized MIL-53(Al) มีขนาดอนุภาคเล็กมากเมื่อเทียบกับ MOFs ชนิดอื่นที่ทำการศึกษา แสดงดังรูปที่ 4-16 และอนุภาคมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อน มีลักษณะเป็นรูปร่างยาวและพื้นผิวขรุขระ โดย MIL-53(Al) มีพื้นผิวละเอียดและเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์สามารถประเมินขนาดได้อย่างคร่าวๆ เห็นได้ว่า MIL-53(Al) มีขนาดแท่งเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร โดยแท่งยาวประมาณ 300 นาโนเมตร ซึ่งมีลักษณะสอดคล้องกับการสังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิห้องเช่นเดียวกัน (Sánchez-Sánchez และคณะ, 2015) ส่วนลักษณะของพื้นผิว Carbonized MIL-53(Al) นั้นยังคงลักษณะเหมือน MIL-53(Al) แต่เห็นได้ชัดว่าอนุภาคมีการหดตัวเห็นรูปร่างผลึกได้ชัดเจนยิ่งขึ้น มีความขรุขระและความหนาแน่นมากกว่า MIL-53(Al) เนื่องมาจากการโดนเผาที่ความร้อนสูง ซึ่งอาจทำให้เกิดการจับตัวกันของอนุภาค มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับการศึกษาของ Srinivas และคณะ, 2014 ที่พบว่าอนุภาคยังคงรูปร่างเหมือนก่อนเผาแต่มีการหดตัวของอนุภาค

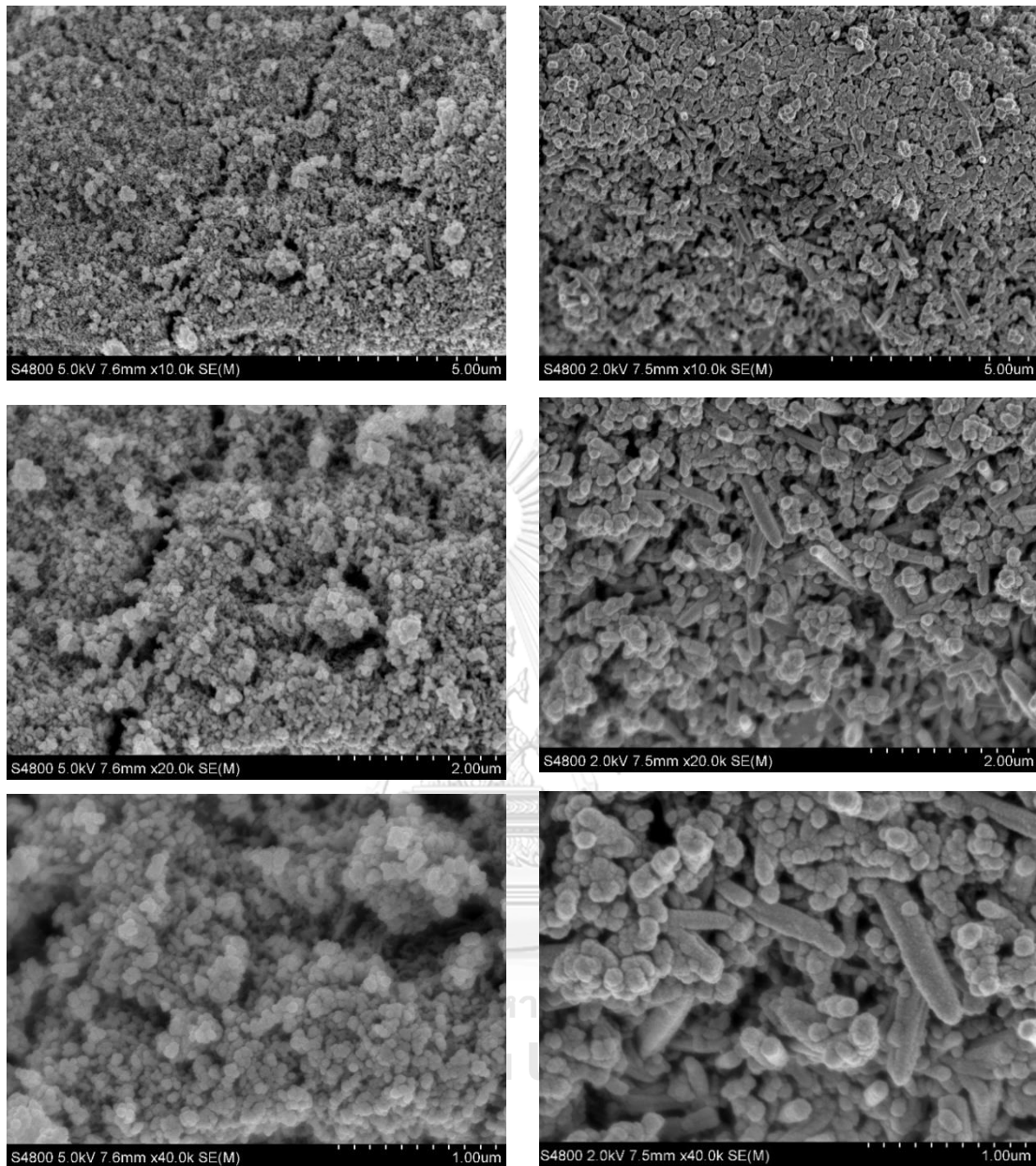
ส่วน ZIF-8(Zn) และ Carbonized ZIF-8(Zn) มีรูปร่างและลักษณะเป็นทรงลูกบาศก์ แสดงดังรูปที่ 4-17 อนุภาคมีขนาดระดับไมโครเมตรซึ่งมีขนาดใหญ่และมีพื้นผิวเรียบกว่า MIL-53(Al) อย่าง

เห็นได้ชัด โดยลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของ ZIF-8(Zn) มีลักษณะสอดคล้องกับการสังเคราะห์โดย Kaur และคณะ, 2017 ส่วน Carbonized ZIF-8(Zn) มีรูปร่างและลักษณะเป็นทรงลูกบาศก์แต่มีพื้นผิวขรุขระต่างกับ ZIF-8(Zn) โดยมีลักษณะสอดคล้องกับการศึกษาของ Chaikittisilp และคณะ, 2012 ที่พบว่า Carbonized ZIF-8(Zn) มีพื้นผิวหยาบแต่ยังคงลักษณะเป็นรูปทรงลูกบาศก์เช่นเดิม

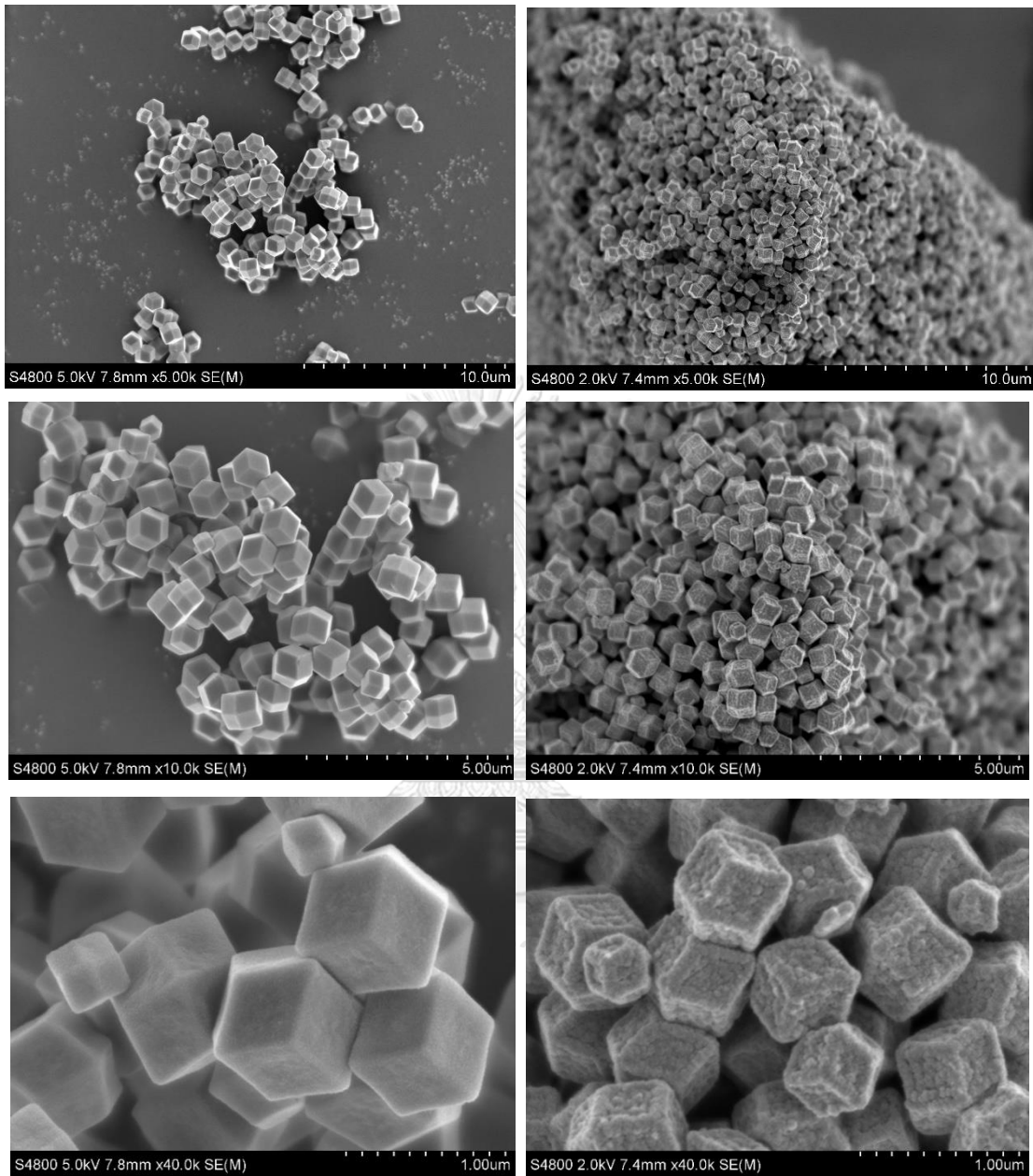
HKUST-1(Cu) และ Carbonized HKUST-1(Cu) มีลักษณะเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมแปดด้าน สมมาตรแสดงดังรูปที่ 4-18 อนุภาคมีขนาดระดับไมโครเมตรซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า MIL-53(Al) อย่างเห็นได้ชัด โดยลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของ HKUST-1(Cu) มีลักษณะสอดคล้องกับการสังเคราะห์โดย Lin และHsieh, 2015 ที่มีรูปทรงหกเหลี่ยม ผิวเรียบ และมีอนุภาคขนาดไมโครเมตร ส่วน Carbonized HKUST-1(Cu) ยังคงรูปร่างอนุภาคเป็นทรงหกเหลี่ยมแต่มีการแตกหักของอนุภาค เนื่องจากการคาร์บอนไนเซชัน



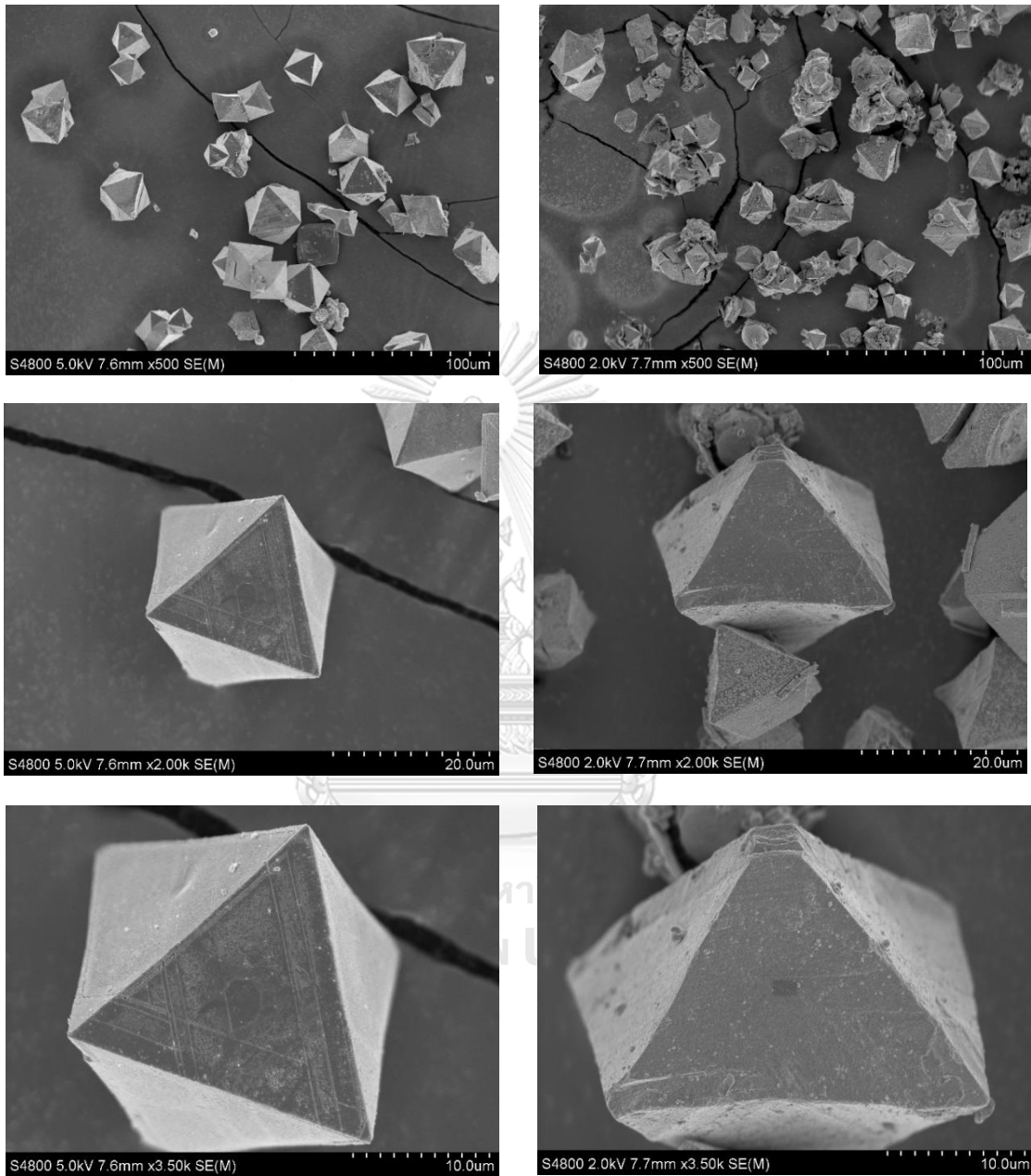
รูปที่ 4- 15 แสดงลักษณะภายนอกของ MIL-53(Al) กับ Carbonized MIL-53(Al)(ก), ZIF-8(Zn) กับ Carbonized ZIF-8(Zn)(ข) และ HKUST-1(Cu) กับ Carbonized HKUST-1(Cu)(ค) ตามลำดับ



รูปที่ 4- 16 ภาพขยายพื้นผิวของ MIL-53(Al) (ซ้าย) และ Carbonized MIL-53(Al) (ขวา) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 10,000 เท่า(บน), 20,000 เท่า (กลาง) และ 40,000 เท่า (ล่าง) ตามลำดับ



รูปที่ 4- 17 ภาพขยายพื้นผิวของ ZIF-8(Zn) (ซ้าย) และ Carbonized ZIF-8(Zn) (ขวา) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 5,000 เท่า (บน), 10,000 เท่า (กลาง) และ 40,000 เท่า (ล่าง) ตามลำดับ



รูปที่ 4- 18 ภาพขยายพื้นผิวของ HKUST-1(Cu) (ซ้าย) และ Carbonized HKUST-1(Cu) (ขวา)
 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 500 เท่า (บน), 2,000 เท่า (กลาง)
 และ 3,500 เท่า (ล่าง) ตามลำดับ

ตารางที่ 4- 4 สรุปลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ลักษณะทางกายภาพ และเคมี	HKUST-1(Cu)	ZIF-8(Zn)	MIL-53(Al)	HKUST-1(Cu)C	ZIF-8(Zn)C	MIL-53(Al)C	PAC
พื้นที่ผิวจำเพาะ	449.87	656.25	747.97	58.42	474.85	295.80	1123
ปริมาตรรูพรุน	0.274	0.459	0.900	0.672	0.325	1.497	0.457
ขนาดรูพรุนเฉลี่ย	0.681	0.900	2.964	0.967	0.905	10.11	21.60
pH _{pzc}	4.50	10	7.80	6.20	6.85	8.10	9.00
ประจุบนพื้นผิวที่พีเอช 7	-	+	+	-	-	+	+

ตารางที่ 4- 5 สมบัติของน้ำประปาและความเข้มข้นของอิเลกโตรไลต์ในน้ำประปา (พินิตา, 2554)

พารามิเตอร์	น้ำประปา						
pH	7.20						
Conductivity ($\mu\text{mol cm}^{-1}$)	323						
TDS (mg L^{-1})	202						
Ionic strength (mM)	4.6						
Electrolytes (mg L^{-1})	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	16.27	7.53	5.10	26.18	26.4	1.34	45.2
Background THMs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TCM	TBM	DBCM	BDCM			
	14.26	ND	ND	8.42			
Solubility in water (g L^{-1})	8.09	2.7	3.0	4.5			

*ND means Not Detected

4.2 การศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเท

ทำการศึกษากระบวนการดูดซับภายใต้ระบบที่ละเทของตัวกลางดูดซับชนิดผง โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ส่วน ประกอบด้วย การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติและโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์ (Adsorption efficiency), การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic), การแพร่เข้าสู่รูพรุน (Intraparticle diffusion) และไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm)

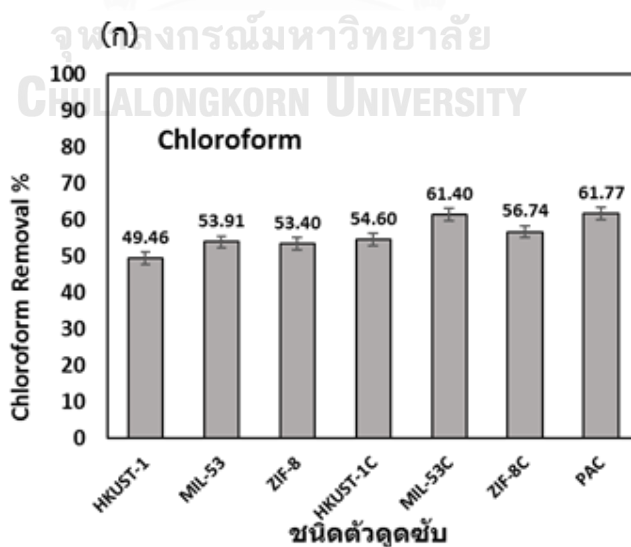
4.2.1 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติและโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์

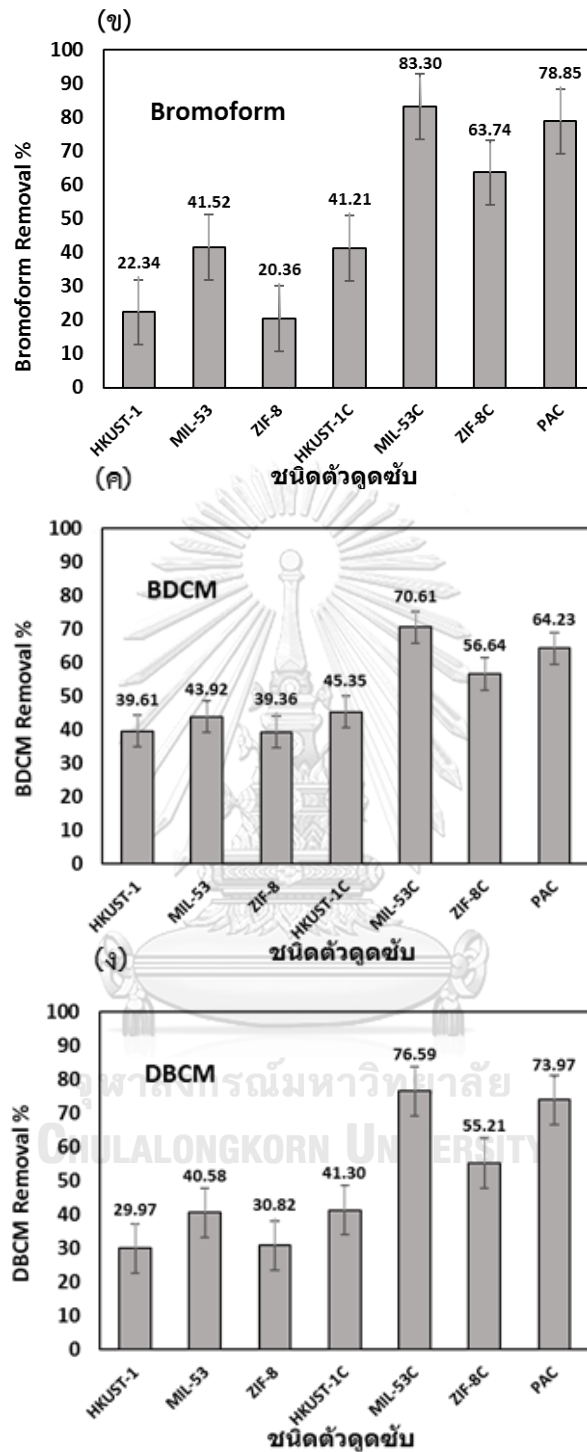
โดยทำการศึกษาการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอรามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอรามีเทน (DBCM) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำประปาจริง ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยตัวกลางดูดซับชนิดผง ได้แก่ MIL-53 (Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า (PAC)

4.2.1.1 ผลการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติและโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์

ผลการศึกษาข้อมูลเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิดของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติและโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้าแสดงดังรูป 4-19(ก, ข, ค และ ง ตามลำดับ) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร พบว่าการดูดซับโดยโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไนซ์มีการดูดซับที่สูงกว่าโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติ โดย carbonized MIL-53(Al) มีการดูดซับที่ดีที่สุด ซึ่งดูดซับได้ถึง 60-80% รองลงมา คือ ถ่านกัมมันต์ชนิดผง ซึ่งเห็นได้ว่าตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิดสามารถดูดซับไตรฮาโลมีเทนชนิดโบรโมฟอร์มได้ดีที่สุด อยู่ที่ประมาณ 80% รองลงมาคือ ไดโบรโมคลอรามีเทน อยู่ที่ประมาณ 75%, โบรโมไดคลอรามีเทน อยู่ที่ประมาณ 70% และดูดคลอโรฟอร์มได้น้อยที่สุดอยู่ที่ประมาณ 60% (TCM<BDCM<DBCM<TBM) เช่นเดียวกับ carbonized ZIF-8(Zn) ที่มีการดูดซับโบรโมฟอร์มได้ดีที่สุด (ประมาณ 64%) ส่วนสารอีก 3 ชนิดมีการดูดซับที่ใกล้เคียงกัน (อยู่ในช่วงประมาณ 55-

57%) ปัจจัยที่อาจส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับทั้ง 3 คือความแตกต่างของโครงสร้างขนาดโมเลกุลของไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด โดยคลอโรฟอร์มเป็นสารที่มีขนาดเล็กที่สุด โดยมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยสุดอยู่ที่ 119.39 กรัมต่อโมล รองลงมา คือสารโบรมไคคลอรามีเทน (163.83 กรัมต่อโมล), ไดโบรมไคคลอรามีเทน (208.28 กรัมต่อโมล) และโบรมิฟอร์ม ที่มีขนาดใหญ่ที่สุด มีน้ำหนักโมเลกุลมากที่สุดอยู่ที่ 252.73 กรัมต่อโมล เนื่องจากโบรมิฟอร์มมีขนาดโมเลกุลใหญ่จึงเกิดการดูดซับได้ดีกว่าสารชนิดอื่น แตกต่างจาก carbonized HKUST-1(Cu) ที่สามารถดูดซับสารคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุด (ประมาณ 55%) และดูดซับโบรมิฟอร์มได้น้อยที่สุด (ประมาณ 41%) อาจเนื่องมาจาก carbonized HKUST-1(Cu) มีความชอบน้ำมากกว่าตัวดูดซับชนิดอื่นๆ จึงเหมาะสำหรับดูดซับสารที่มีโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้พบว่าตัวดูดซับทั้ง 7 ชนิด ดูดซับสารคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับสารชนิดอื่น โดยถูกดูดซับได้ประมาณ 50-60% ดังรูป(ก) สาเหตุอาจเป็นเพราะสารคลอโรฟอร์มเป็นสารที่มีขนาดเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับสารไตรฮาโลมีเทนอีก 3 ชนิด จึงทำให้สารคลอโรฟอร์มสามารถแพร่ผ่านรูพรุนได้เร็วและง่ายกว่าสารไตรฮาโลมีเทนอีก 3 ชนิด จะเห็นได้ว่าโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนซ์มีการดูดซับที่สูงกว่าโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติ ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงเลือกเอาตัวดูดซับที่ทำการคาร์บอนซ์มาทำการทดลองเพื่อศึกษาหาจลนพลศาสตร์, การแพร่เข้าสู่รูพรุน, ไอโซเทอมชนิดมัลสารเดี่ยว และชนิดมัลสารผสมต่อไป





รูปที่ 4- 19 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับไตรฮาโลมีเทน โดยตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร โดยใช้ น้ำประปาจริง ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และ ionic strength เท่ากับ 4.6 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอรามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอรามีเทน (DBCM) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำประปาจริง ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยตัวกลางดูดซับที่ทำการคาร์บอนไนซ์ชนิดผง ได้แก่ Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า (PAC)

แบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายการดูดซับข้างต้นคือ จลนพลศาสตร์อันดับ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic) ดังสมการที่ 4.1 และจลนพลศาสตร์อันดับ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic) ดังสมการที่ 4.2

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

เมื่อ q_t คือ ปริมาณการดูดซับจำเพาะที่เวลาใดๆ (ไมโครกรัมต่อกรัม), q_e คือ ปริมาณการดูดซับจำเพาะที่สมดุล (ไมโครกรัมต่อกรัม), k_1 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 1 เสมือน (นาที่⁻¹), k_2 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 เสมือน (กรัมต่อมิลลิกรัมนาที่) และ t คือ ระยะเวลาของการดูดซับ (นาที่) รวมทั้งหาค่าอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (Initial adsorption rate; h) (มิลลิกรัมต่อกรัม·นาที่) และครึ่งชีวิตในการดูดซับ (half life time; $t_{\frac{1}{2}}$) (นาที่) ของจลนพลศาสตร์การดูดซับอันดับที่ 2 เสมือนได้ดังสมการที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ

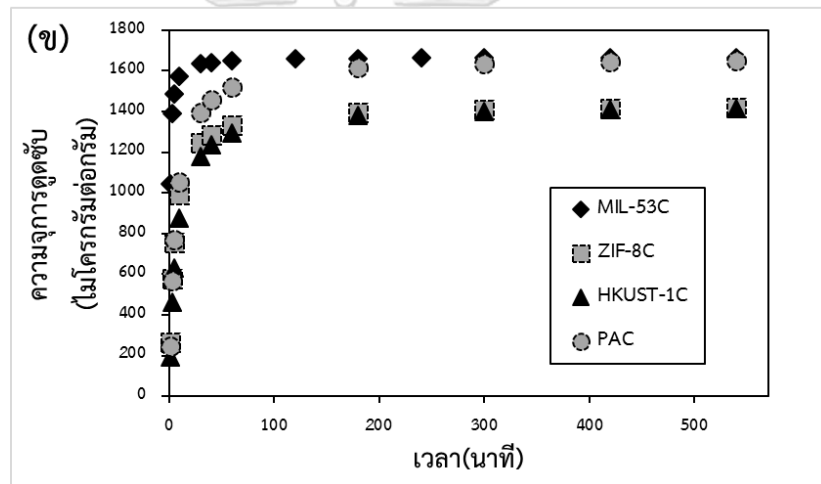
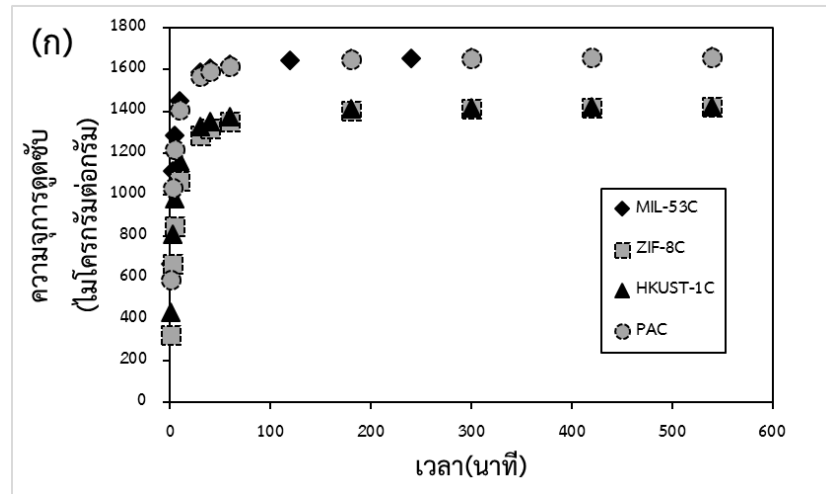
$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.3)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.4)$$

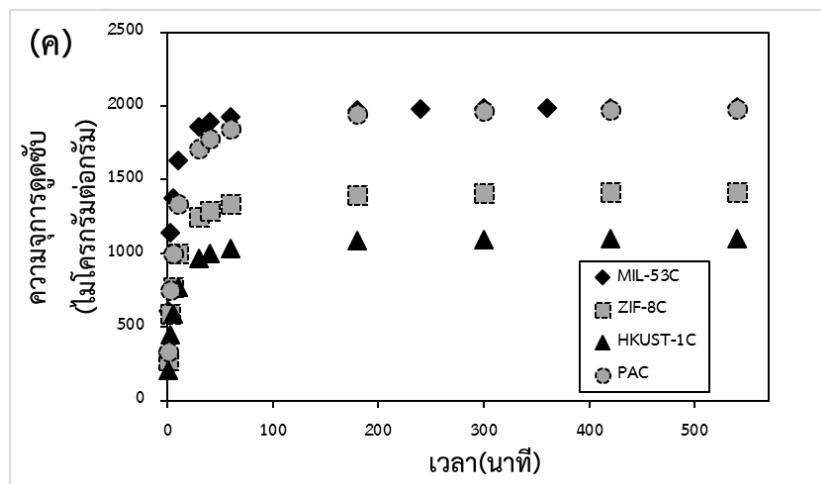
4.2.2.1 ผลการศึกษาการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ

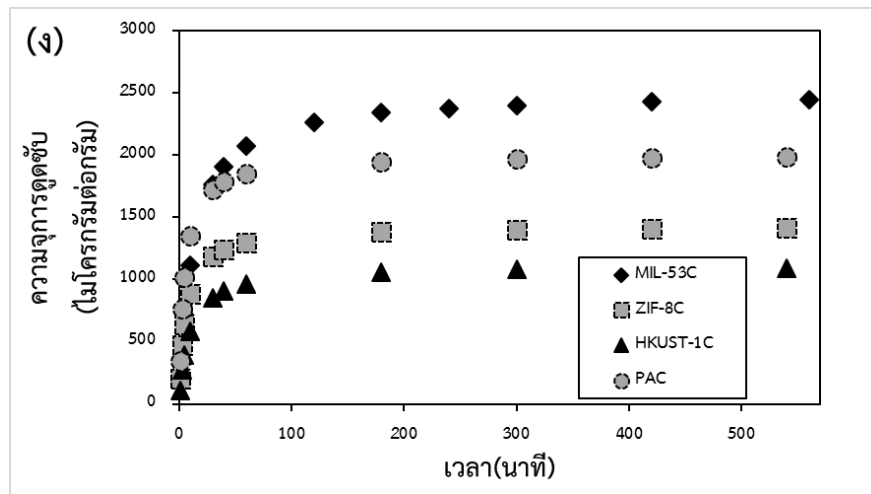
ผลการศึกษาการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมไดคลอรามีเทน (BDCM), ไดโบรโมคลอรามีเทน (DBCM) และโบรโมฟอร์ม (TBM) แสดงดังรูปที่ 4-20 (ก, ข, ค และ ง ตามลำดับ) จะเห็นได้ว่า carbonized MIL-53(Al) สามารถดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด ได้อย่างรวดเร็วใกล้เคียงกับ PAC พิจารณาได้จากความเข้มข้นของสารไตรฮาโลมีเทน ที่ลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 10 นาที และเข้าสู่ภาวะสมดุลภายในระยะเวลา 40 นาที โดยเมื่อเปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด โดยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 4-21 และมีค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับแสดงดังตารางที่ 4-5 ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน โดย carbonized MOFs ทั้ง 3 ชนิด และ PAC สอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือน

เมื่อพิจารณาตัวแปรต่าง ๆ ของสมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือน (ตารางที่ 4-5) พบว่า carbonized MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับช่วงเริ่มต้น (h) ของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด สูงกว่า carbonized MOFs ชนิดอื่น และ PAC อธิบายได้ว่า carbonized MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนช่วงเริ่มต้นสูงกว่าตัวดูดซับตัวอื่น และหากเปรียบเทียบอัตราเร็วในการดูดซับช่วงเริ่มต้นดังกล่าวระหว่างสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด บนตัวกลางดูดซับทั้งหมดพบว่าการดูดซับสารคลอโรฟอร์มของตัวดูดซับทั้งหมด มีค่าอัตราเร็วเริ่มต้นในการดูดซับสูงกว่าสารไตรฮาโลมีเทนชนิดอื่น อาจเป็นเพราะขนาดโมเลกุลของสารคลอโรฟอร์มมีขนาดเล็กทำให้สามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนได้เร็วกว่าทำให้ค่าอัตราเร็วในการดูดซับเริ่มต้นสูงกว่าสารชนิดอื่น ในทางตรงข้ามกันเมื่อพิจารณาระยะเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับ ($t_{1/2}$) จะเห็นได้ว่า carbonized MIL-53(Al) มีระยะเวลาครึ่งชีวิตในการดูดซับใกล้เคียงกับ PAC ดังนั้นเมื่อพิจารณาระยะเวลาเพื่อเข้าสู่สมดุลและตัวแปรต่าง ๆ ในส่วนของ สมการจลนพลศาสตร์การดูดซับลำดับที่ 2 เสมือนที่กล่าวไปข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า carbonized MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด สูงกว่าตัวดูดซับอื่นๆ และ PAC

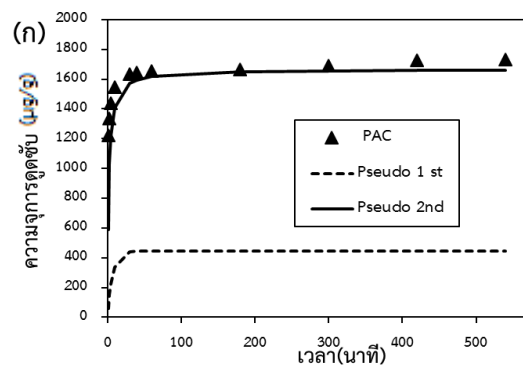
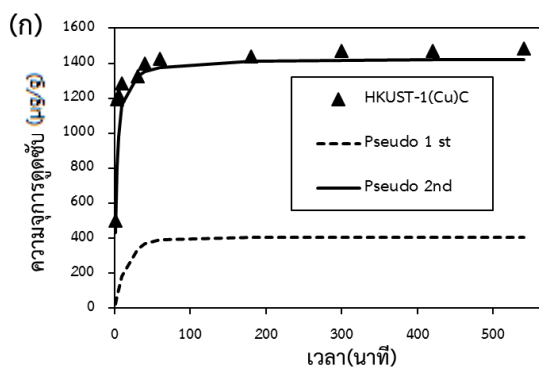
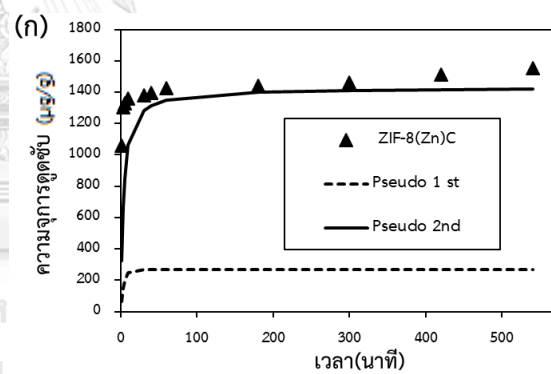
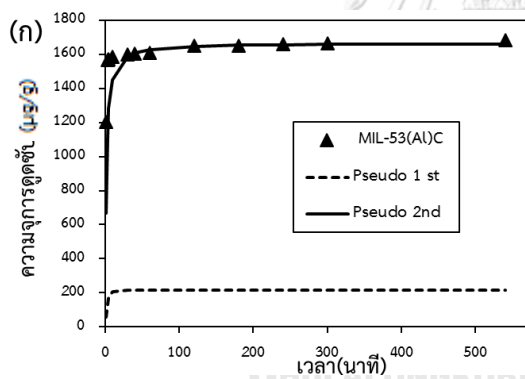


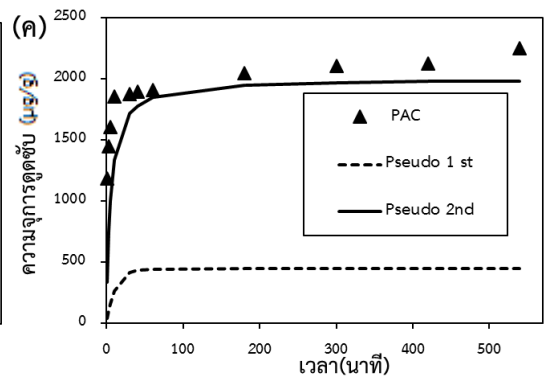
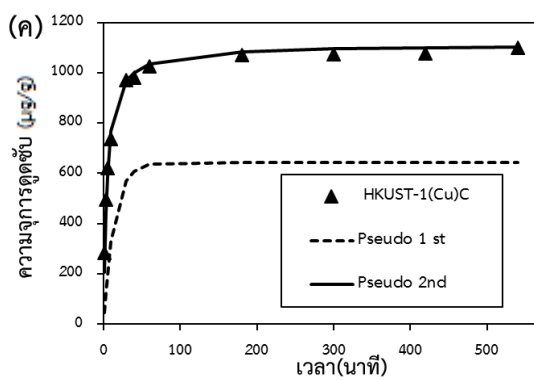
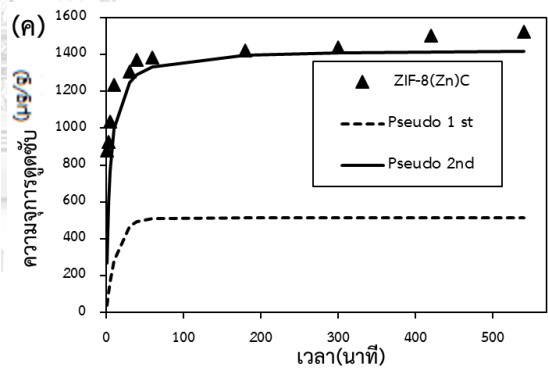
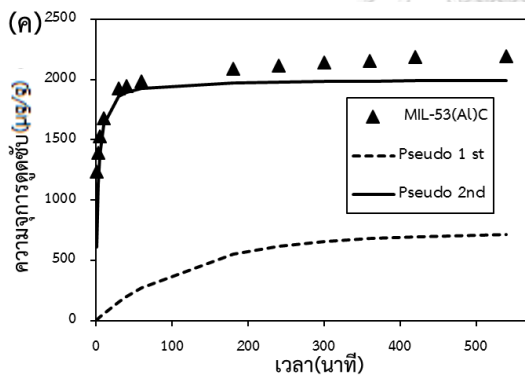
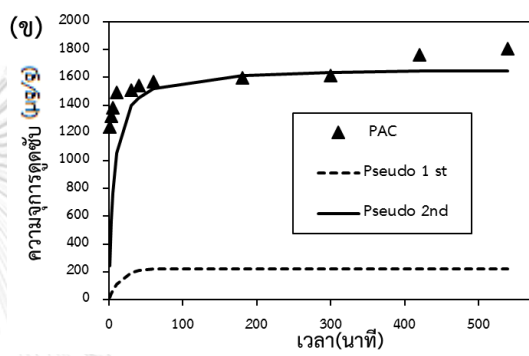
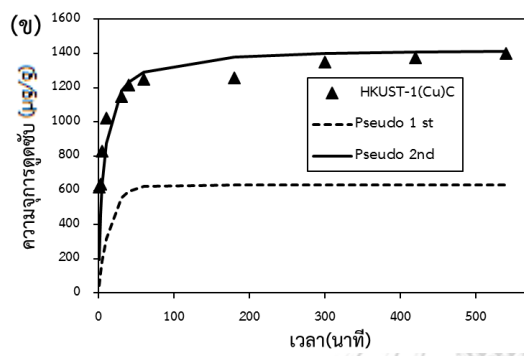
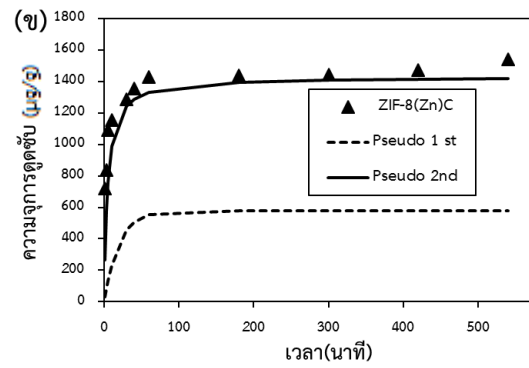
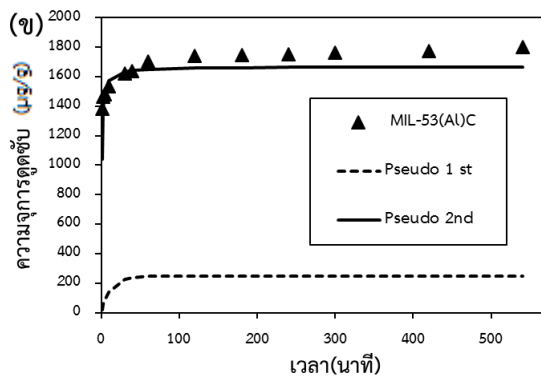
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

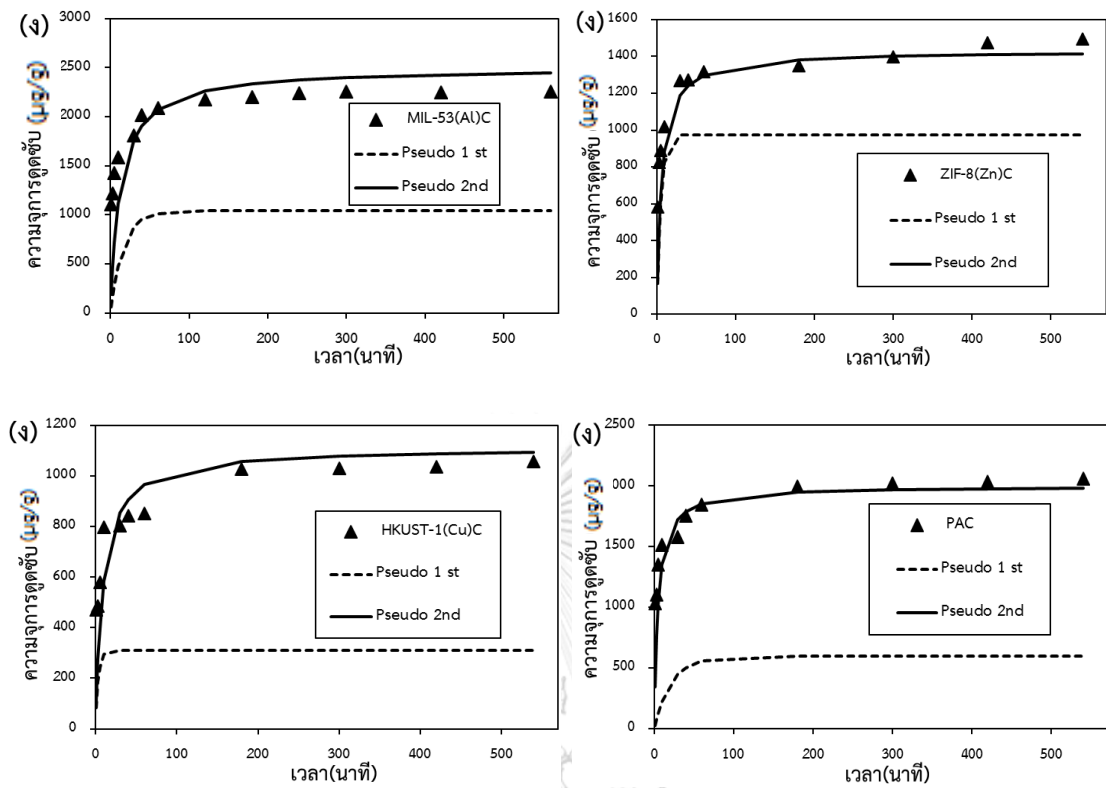




รูปที่ 4- 20 แสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอโรมีเทน (ค)ไดโบรโมคลอโรมีเทน (ง)โบรโมฟอร์ม บนตัวกลางดูดซับ Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC







รูปที่ 4- 21 เปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม
 (ข)โบรมไคคลอรัลไมเทน (ค)ไดโบรมไคคลอรัลไมเทน (ง)โบรมไคฟอรัล บนตัวกลางดูดซับ
 Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

ตารางที่ 4-6 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ TCM DBCM BDCM และ TBM โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

มลสาร	ตัวกลาง ดูดซับ	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน			จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน				
		q _e (µg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (µg/g)	k ₂ (g/ µg.min)	h (µg/g.min)	t _{0.5} (min)	R ²
TCM	MIL-53(Al)C	216.74	0.3080	0.6891	1666.67	0.0004000	1111.11	1.50	0.9999
	ZIF-8(Zn)C	267.12	0.2720	0.8674	1428.57	0.0002040	416.67	3.43	0.9991
	HKUST-1(Cu)C	403.47	0.0612	0.7681	1428.57	0.0003100	625.00	2.29	0.9999
DBCM	PAC	445.19	0.1410	0.9975	1666.67	0.0003000	833.33	2.00	0.9998
	MIL-53(Al)C	721.26	0.0794	0.9918	2000.00	0.0001250	500.00	4.00	0.9997
	ZIF-8(Zn)C	514.45	0.0793	0.9366	1428.57	0.0001630	333.33	4.20	0.9992
BDCM	HKUST-1(Cu)C	643.74	0.0715	0.9690	1111.11	0.0002025	250.00	4.44	0.9999
	PAC	442.48	0.0886	0.8394	2000.00	0.0001000	400.00	5.00	0.9984
	MIL-53(Al)C	248.02	0.0831	0.9942	1666.67	0.0002400	666.67	2.50	0.9998
BDCM	ZIF-8(Zn)C	579.58	0.0512	0.9326	1428.57	0.0001580	322.58	4.43	0.9989
	HKUST-1(Cu)C	632.01	0.0700	0.9646	1428.57	0.0001113	227.27	6.29	0.9991
	PAC	221.25	0.0699	0.7448	1666.67	0.0001028	285.71	5.83	0.9969

ตารางที่ 4-6 (ต่อ) แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับ TCM DBCM BDCM และ TBM โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

มลสาร	ตัวกลาง ดูดซับ	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน			จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน				
		q _e (µg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (µg/g)	k ₂ (g/ µg.min)	h (µg/g.min)	t _{0.5} (min)	R ²
TBM	MIL-53(Al)C	1041.27	0.0612	0.9537	2500.00	0.000080	500.00	5.00	0.9999
	ZIF-8(Zn)C	975.45	0.1879	0.9814	1428.57	0.000114	232.56	6.14	0.9988
	HKUST-1(Cu)C	309.67	0.0785	0.6683	1111.11	0.000127	156.25	7.11	0.9995
	PAC	597.35	0.0455	0.7682	2000.00	0.000104	416.67	4.80	0.9998



4.2.3 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน (Intraparticle diffusion)

การดูดซับเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (mass transfer) จากก๊าซหรือของเหลวมายังของแข็งหรือของเหลว ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับเกิดขึ้นเป็น 3 ขั้นตอนติดต่อกัน ประกอบด้วย

ขั้นที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในน้ำจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่รอบนอกของตัวกลางดูดซับ ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion) เป็นระยะที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะฟุ้งกระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวกลางดูดซับ และขั้นตอนที่ 3 การดูดซับ (Adsorption) เป็นระยะที่เกิดการเกาะติดบนผิวในรูพรุนระหว่างตัวถูกดูดซับและพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ ซึ่งอัตราการดูดซับมีความสำคัญมากต่อกระบวนการดูดซับ อัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็ว โดยอัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีการต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล กล่าวคือขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ โดยแบบจำลองที่ใช้อธิบายกลไกการดูดซับ คือแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาค ของ Weber-Morris ดังสมการที่ 4.5

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4.5)$$

โดย k_p คือค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาค ($\mu\text{g/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)

4.2.3.1 ผลการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดผง

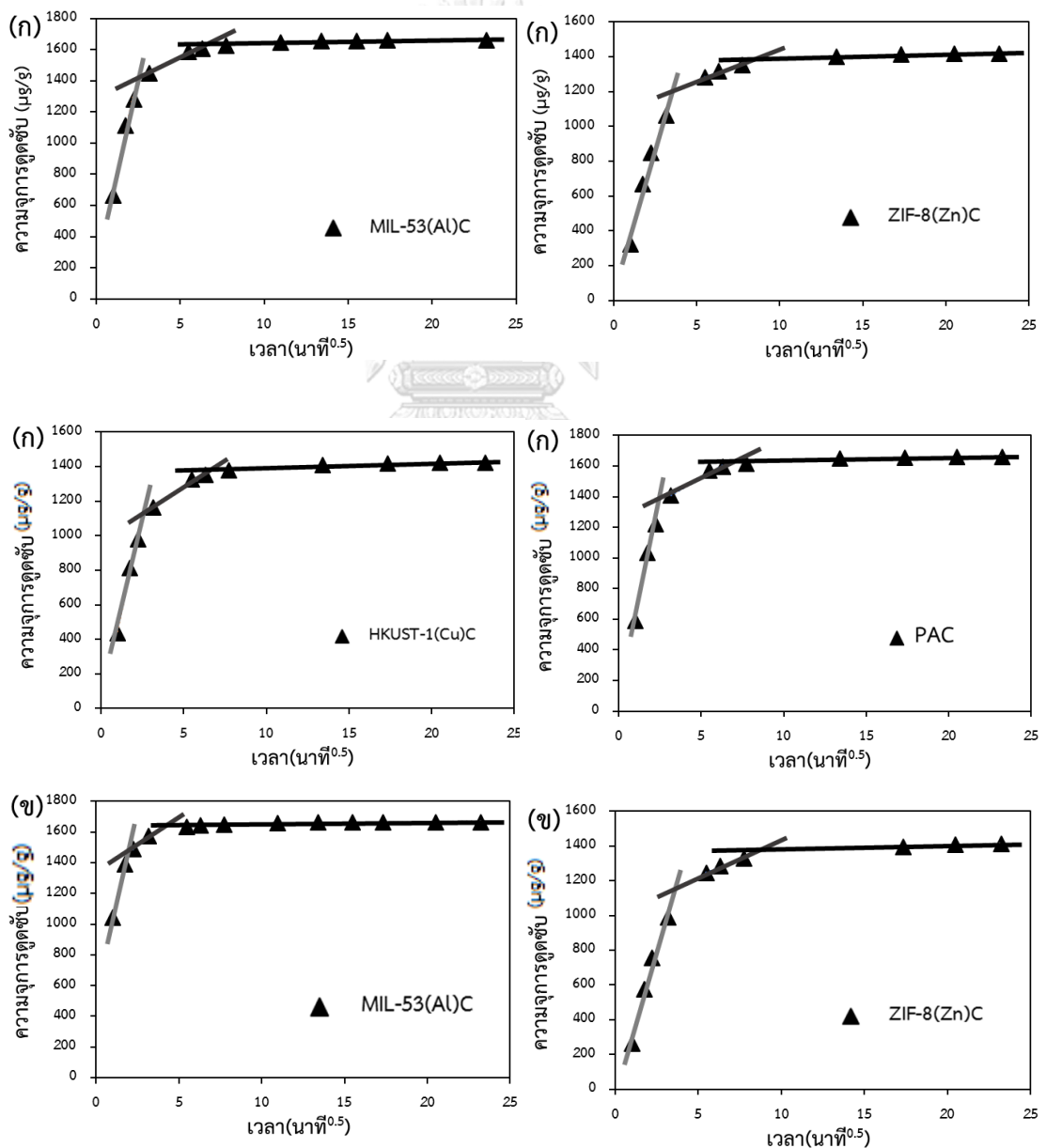
ผลการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด โดย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC แสดงดังรูปที่ 4-22 จากรูปจะเห็นว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q_t และ $t^{\frac{1}{2}}$ แบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนตามความชันที่เกิดขึ้น โดยความชันแรกอธิบายถึงขั้นตอนที่ 1 ของกลไกการดูดซับซึ่งคือการแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นขั้นตอนที่สารไตรฮาโลมีเทนในน้ำประปาผ่านชั้นของเหลวรอบนอกของตัวกลางดูดซับ ส่วนความชันที่ 2 อธิบายถึงขั้นตอนการแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion หรือ Pore diffusion) เป็นขั้นตอนที่สารไตรฮาโลมีเทนในน้ำประปาแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับ และส่วนสุดท้ายของกราฟที่ไม่เกิดความชันที่เปลี่ยนแปลงอธิบายถึงขั้นตอนการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่มวลสารเกาะติดบนผิวภายในรูพรุนของตัวกลางดูดซับ โดยเป็นขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการดูดซับซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจึงไม่ใช่ขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ ดังนั้นขั้นตอนการแพร่ภายนอกและขั้นตอนการแพร่ภายใน โดย

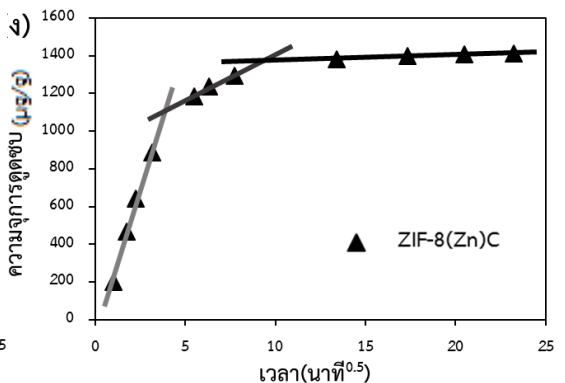
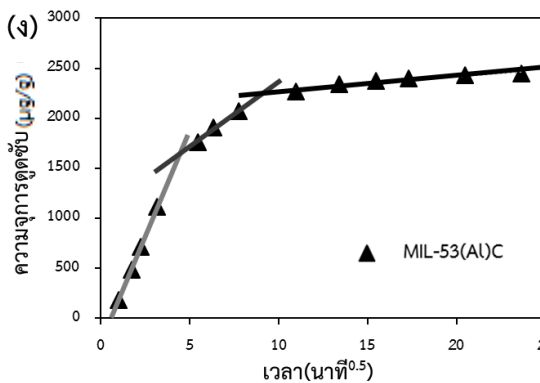
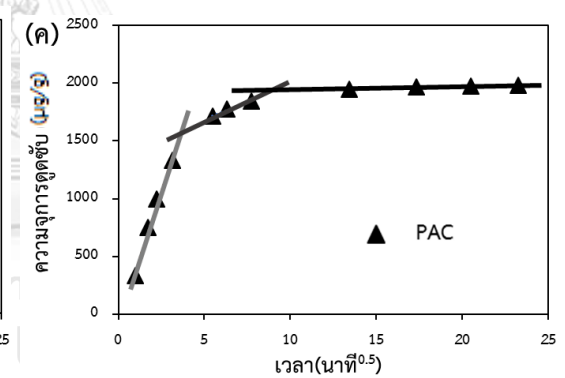
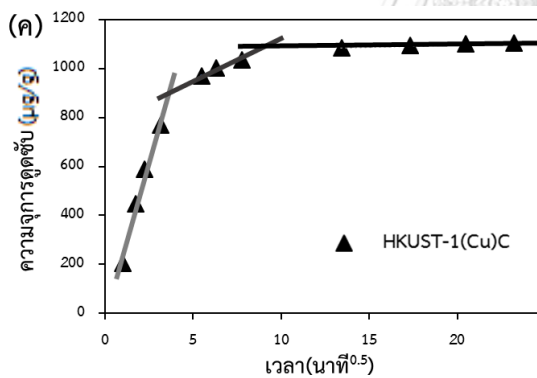
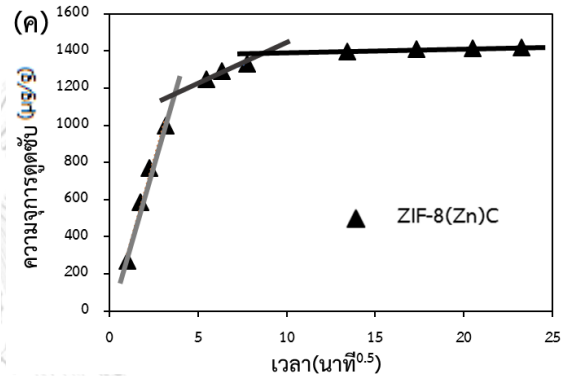
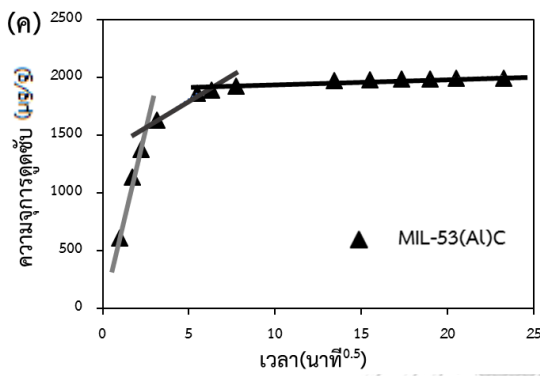
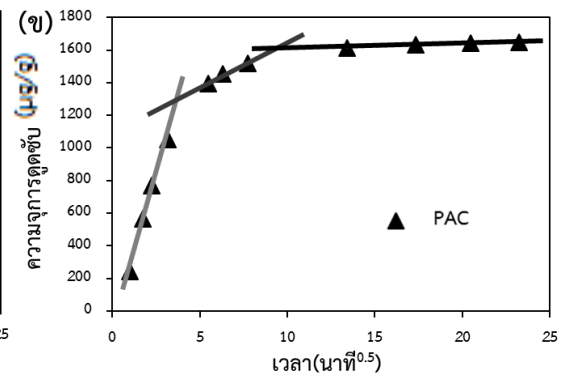
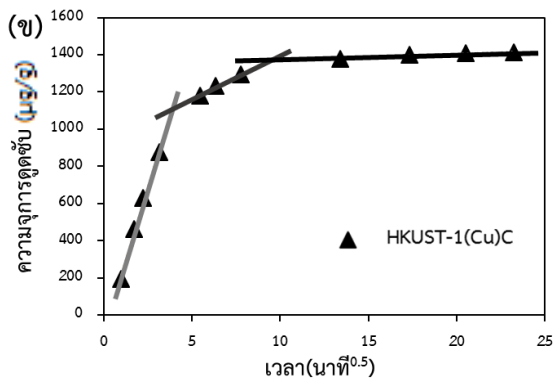
พิจารณาได้จากค่าคงที่อัตราการดูดซับ K_{ip1} และ K_{ip2} ตามลำดับ โดย Carbonized MIL-53(Al) พบว่าอัตราการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดเกิดการเปลี่ยนแปลง 2 อัตราก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยช่วงแรกเป็นขั้นตอนการแพร่ภายนอกแสดงถึงช่วงที่สารไตรฮาโลมีเทน แพร่เข้าสู่ผิวหน้าของ Carbonized MIL-53(Al) และช่วงต่อมาคือขั้นตอนการแพร่ภายในแสดงถึงช่วงที่สารไตรฮาโลมีเทนแพร่เข้าสู่รูพรุนของ Carbonized MIL-53(Al) เพื่อจะเกิดการดูดซับบนผิวภายในรูพรุน และเมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการดูดซับของทั้ง 2 ขั้นตอน (ตารางที่ 4-7) พบว่าขั้นตอนการแพร่ภายใน (K_{ip2}) รูพรุนมีค่าน้อยกว่า ดังนั้นการแพร่ของไตรฮาโลมีเทนเข้าสู่รูพรุนของ Carbonized MIL-53(Al) เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ เช่นเดียวกับการดูดซับของ Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC โดยเมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการดูดซับของทั้ง 2 ขั้นตอน พบว่าขั้นตอนการแพร่ภายในรูพรุน มีค่าน้อยกว่าเช่นเดียวกัน ดังนั้นการแพร่ของไตรฮาโลมีเทนเข้าสู่รูพรุนตัวดูดซับจึงเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ

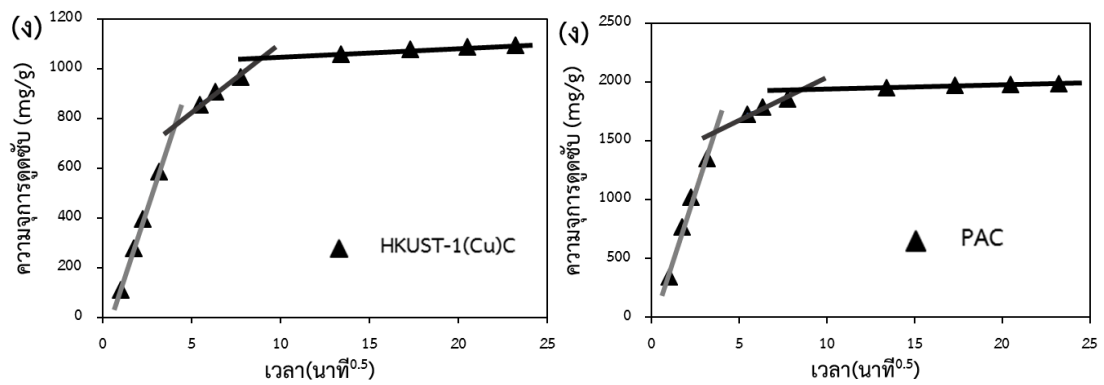
เมื่อแบ่งพิจารณาตามขั้นตอนต่างๆของกลไกการดูดซับบนตัวกลางดูดซับระหว่าง Carbonized MIL-53(Al) และ PAC โดยสำหรับการแพร่ภายนอกของไตรฮาโลมีเทน เข้าสู่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับทั้ง 2 ตัว พบว่า PAC มีค่าคงที่การดูดซับ (K_{ip1}) ของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ตัวน้อยกว่า Carbonized MIL-53(Al) อย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าการแพร่ของสารไตรฮาโลมีเทนเข้าสู่ผิวหน้าของ PAC ถูกจำกัดมากกว่า Carbonized MIL-53(Al) อาจเป็นเพราะ PAC มีอนุภาคที่ใหญ่กว่า Carbonized MIL-53(Al) นอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกระหว่างสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{ip1}) ของสารโบรโมฟอร์มมากกว่าสาร และตัวอื่นคลอโรฟอร์มมีค่าคงที่น้อยที่สุด เช่นเดียวกับ Carbonized MIL-53(Al) กับ Carbonized ZIF-8(Zn) อาจเป็นเพราะตัวดูดซับทั้ง 3 ตัว มีความชอบน้ำมากกว่าจึงทำให้การแพร่เข้าสู่รูพรุนของสารโบรโมฟอร์มสูงกว่าสารไตรฮาโลมีเทนตัวอื่น ส่วน Carbonized HKUST-1(Cu) นั้นเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอกระหว่างสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด พบว่าค่าคงที่อัตราการแพร่ภายนอก (K_{ip1}) ของสารคลอโรฟอร์ม มีค่ามากกว่าสารอีก 3 ตัว (TCM>BDCM>DBCM>TBM) อาจเป็นเพราะ Carbonized HKUST-1(Cu) มีความชอบน้ำมากกว่าตัวดูดซับชนิดอื่นจึงทำให้การแพร่เข้าสู่รูพรุนของสารคลอโรฟอร์มสูงกว่าสารไตรฮาโลมีเทนตัวอื่น

สำหรับขั้นตอนการแพร่ภายในของสารไตรฮาโลมีเทนเข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับ ทั้ง 4 ตัว พบว่า Carbonized MIL-53(Al) และ Carbonized ZIF-8(Zn) มีค่าคงที่อัตราการแพร่ภายใน (K_{ip2})

ของสารคลอโรฟอร์มน้อยกว่าสารตัวอื่น อาจเป็นเพราะการแพร่ภายนอกของสารคลอโรฟอร์มถูกจำกัดเนื่องจากความไม่ชอบน้ำของตัวดูดซับทำให้สารคลอโรฟอร์มแพร่เข้าสู่รูพรุนของ Carbonized MIL-53(Al) และ Carbonized ZIF-8(Zn) ได้น้อยกว่าตัวอื่น แต่ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายใน (K_{p2}) ของ Carbonized HKUST-1(Cu) นั้นกลับพบว่าสารคลอโรฟอร์ม มีค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในสูงกว่าสารไตรฮาโลมีเทนชนิดอื่น อาจเป็นเพราะขนาดโมเลกุลของสารคลอโรฟอร์มเล็กที่สุด ทำให้แพร่เข้าสู่รูพรุนของ Carbonized HKUST-1(Cu) ได้มากกว่าตัวอื่น ในส่วน PAC นั้นพบว่ามีค่าคงที่อัตราการแพร่ภายใน (K_{p2}) ของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญ





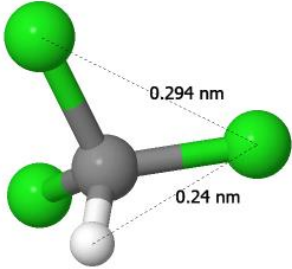
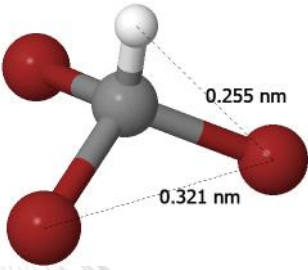
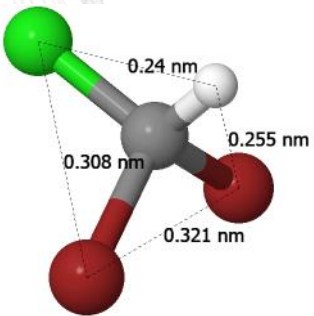
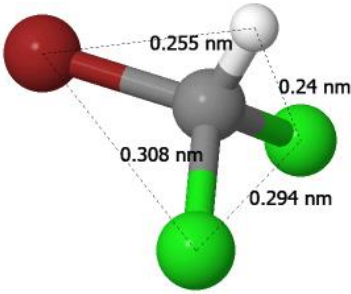


รูปที่ 4- 22 กลไกการดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอโรมีเทน
(ค)ไดโบรโมคลอโรมีเทน (ง)โบรโมฟอร์ม โดยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคของ
Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

ตารางที่ 4- 7 แสดงค่าคงที่กลไกการดูดซับ โดยแบบจำลองการแพร่ภายใน

มลสาร	ตัวกลางดูดซับ	External diffusion step			Intraparticle diffusion step		
		K_{ip1}	C_1	R^2	K_{ip2}	C_2	R^2
TCM	Carbonized MIL-53(Al)	475.73	182.44	0.979	51.79	1289.3	0.977
	Carbonized ZIF-8(Zn)	309.81	34.187	0.968	29.99	1120.9	0.983
	Carbonized HKUST-1(Cu)	446.6	2.139	0.988	62.10	970.69	0.979
	PAC	437.87	89.50	0.983	61.03	1219.70	0.978
BDCM	Carbonized MIL-53(Al)	484.31	567.35	1.00	90.942	1284.7	1.00
	Carbonized ZIF-8(Zn)	324.44	32.977	0.981	37.042	1045.7	0.984
	Carbonized HKUST-1(Cu)	314.42	98.121	0.992	48.637	918.8	0.986
	PAC	373.44	100.62	0.990	53.493	1108	0.985
DBCМ	Carbonized MIL-53(Al)	525.32	5.7925	0.988	99.149	1316.1	1.00
	Carbonized ZIF-8(Zn)	325.53	25.685	0.979	36.121	1055.6	0.984
	Carbonized HKUST-1(Cu)	260.1	25.774	0.980	28.83	813.15	0.984
	PAC	460.80	82.45	0.986	57.087	1407.4	0.985
TBM	Carbonized MIL-53(Al)	530.00	250.40	0.999	132.190	1051.5	0.990
	Carbonized ZIF-8(Zn)	336.40	94.304	0.992	47.69	929.34	0.986
	Carbonized HKUST-1(Cu)	219.53	103.59	0.998	48.36	594.19	0.988
	PAC	463.47	71.27	0.984	55.35	1426.3	0.985

ตารางที่ 4- 8 แสดงขนาดโมเลกุลของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด (คำนวณโดยโปรแกรม JSmol)

ไตรฮาโลมีเทน	ขนาดโมเลกุล
คลอโรฟอร์ม (TCM)	
โบรมีนฟอร์ม (TBM)	
ไดโบรมีคลอโรมีเทน (DBCM)	
โบรมีไดคลอโรมีเทน (BDCM)	

4.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว

โดยทำการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม(TBM), โบรโมไดคลอรามีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอรามีเทน (DBCM) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400, 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำประปาจริง ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยตัวกลางดูดซับที่ทำการคาร์บอนไนซ์ชนิดผง ได้แก่ Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า (PAC)

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนเป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารไตรฮาโลมีเทนที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ กับความเข้มข้นของสารไตรฮาโลมีเทนที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุล เพื่อหาไอโซเทอมที่เหมาะสม โดยใช้แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดิช ดังสมการที่ (4.6), ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ ดังสมการที่ (4.7), ไอโซเทอมการดูดซับของชิปส์ ดังสมการที่ (4.8) และไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิก-เพเทอร์สัน ดังสมการที่ (4.9)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.6)$$

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (4.8)$$

$$q_e = \frac{K_j C_e}{1 + b_j C_e^{\beta}} \quad (4.9)$$

โดยที่ q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (ไมโครกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม) ที่สภาวะสมดุล หรือเรียกว่าค่าความจุการดูดซับที่สมดุล, q_m คือ ปริมาณสูงสุดของสารถูกดูดซับ (ไมโครกรัม) ต่อปริมาณของตัวกลางดูดซับ (กรัม), b คือ ค่าคงที่ของสมการแลงเมียร์, K_F คือ ค่าคงที่

ของฟรูดิช (ไมโครกรัมต่อกรัม), K_s คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของชิปส์, n คือ ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย, K_f คือ ค่าคงที่การดูดซับของเรดลิก-เพเทอร์สัน, b_f คือ ค่าคงที่การดูดซับของเรดลิก-เพเทอร์สัน, β คือ ตัวประกอบ ความหลากหลายของพื้นผิว

4.2.4.1 ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว

ผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า (PAC) แสดงดังรูปที่ 4-23(ก, ข, ค และ ง ตามลำดับ) จากกราฟจะเห็นได้ว่า Carbonized MIL-53(Al) มีความจุการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดสูงกว่า Carbonized MOFs ตัวอื่น และ PAC อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับระหว่าง คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม(TBM), โบรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรมีเทน (DBCM) โดย Carbonized MIL-53(Al) พบว่าความจุการดูดซับของ $TCM < BDCM < DBCM < TBM$ และเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของชิปส์ แสดงดังรูปที่ 4-24 และมีค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ แสดงดังตารางที่ 4-11 ส่วน PAC มีความจุการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนใกล้เคียงกับ Carbonized MIL-53(Al) และพบว่าความจุการดูดซับของ $TCM < BDCM < DBCM < TBM$ เหมือนกับ Carbonized MIL-53(Al) และเมื่อพิจารณา R^2 ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิกและปีเตอร์สัน ส่วน Carbonized ZIF-8(Zn) มีความจุการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณา R^2 ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับสาร TCM กับ TBM สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิกและปีเตอร์สัน ส่วน DBCM กับ BDCM สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของชิปส์ และ Carbonized HKUST-1(Cu) พบว่าความจุการดูดซับของ TCM ใกล้เคียงกับ BDCM ตามมาด้วย DBCM และ TBM ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2) ที่เข้าใกล้ 1 พบว่าการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของชิปส์, ไอโซเทอมการดูดซับของฟรูดิช และไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิกและปีเตอร์สัน

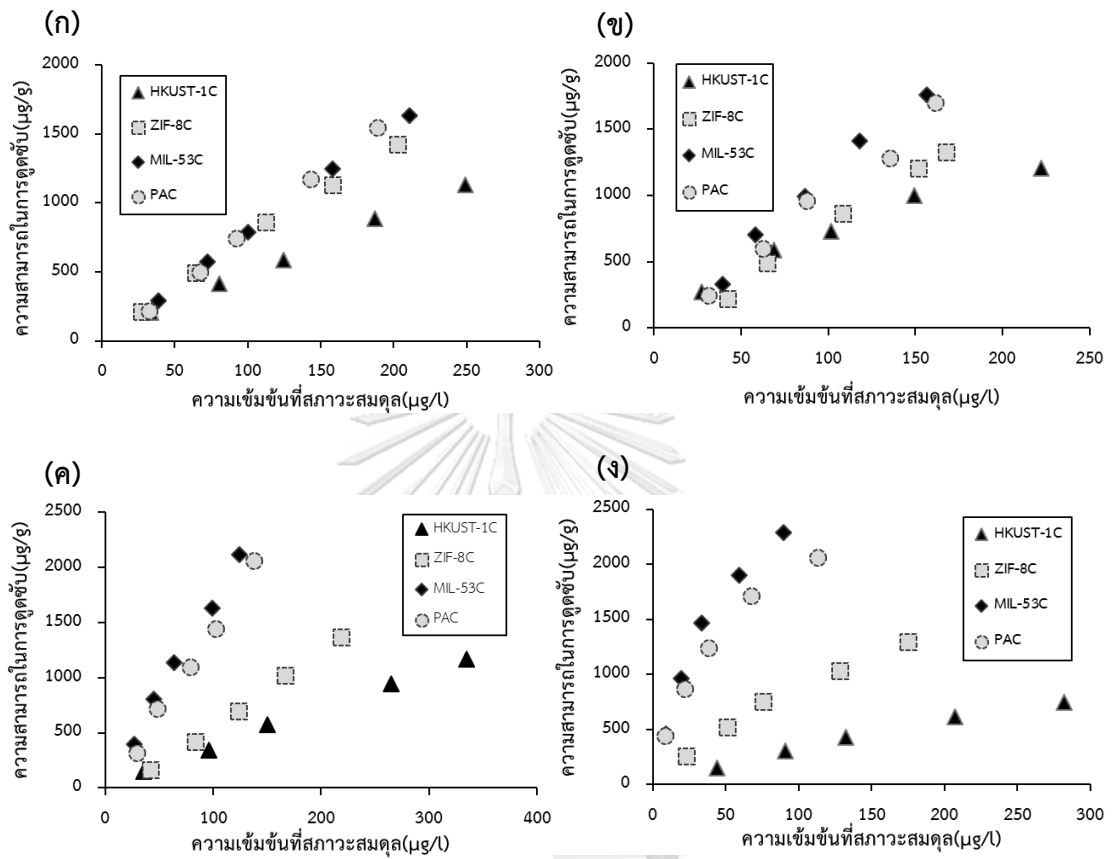
โดยเมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพและเคมีของ Carbonized MIL-53(Al) เห็นได้ว่ามีลักษณะหลายประการที่ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนได้สูง ทั้งลักษณะพื้นที่

ผิวและอนุภาคของ Carbonized MIL-53(Al) โดยจากผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 4-16) พื้นผิวมีความขรุขระและละเอียด แต่มีการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ เพราะเกิดการจับตัวกันของอนุภาค โดยอนุภาคมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิดอื่น และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 10.11 นาโนเมตร ทำให้ TCM, BDCM, DBCM และ TBM ที่มีขนาดโมเลกุลประมาณ 0.3 นาโนเมตร (ตารางที่ 4-8) สามารถเข้าถึงพื้นที่ภายในได้ โดยโมเลกุลของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ตัว พบว่าขนาด $TCM < BDCM < DBCM < TBM$ ซึ่งสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความจุการดูดซับของโบโมฟอร์มสูงกว่าคลอโรฟอร์ม ($TCM < BDCM < DBCM < TBM$) เนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่สามารถถูกดูดซับได้ดีกว่าโมเลกุลขนาดเล็ก และประกอบกับสมบัติ Carbonized MIL-53(Al) มีความไม่ชอบน้ำเหมือน PAC ซึ่งสารไตรฮาโลมีเทนเป็นสารที่ไม่แตกตัว มีสมบัติความไม่ชอบน้ำ โดยชนิดและปริมาณของโบโรอะตอมและคลอโรอะตอมมีผลต่อความชอบน้ำของสารไตรฮาโลมีเทน กล่าวคือ การมีโบโรอะตอมอยู่ในโมเลกุลมากส่งผลให้มลสารมีสมบัติไม่ชอบน้ำสูงกว่าการมีคลอโรอะตอม ซึ่งพบว่าค่าการละลายน้ำของ TCM นั้นมีค่า 8.09 กรัมต่อลิตร ซึ่งสูงกว่า TBM ที่มีค่าการละลายน้ำแค่ 2.7 กรัมต่อลิตร ดังตารางที่ 4-5 ทำให้ TCM มีความชอบน้ำสูงกว่า TBM โดยอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ Carbonized MIL-53(Al) ดูดซับ TBM ได้ดีกว่า TCM เช่นเดียวกับ PAC นอกจากนี้กลไกการดูดซับที่อาจเกิดขึ้นระหว่างมลสารกับ Carbonized MIL-53(Al) คือ แรงทางประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนและคู่ขั้ว (ion-dipole electrostatic force) เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับสามารถแตกตัว (+/-) ที่ค่าพีเอชต่างกันทำให้สามารถเกิดแรงระหว่างไอออนนั้นกับประจุตรงข้ามที่อยู่ในโมเลกุลของมลสารได้ โดยที่พีเอช 7.20 (พีเอชของน้ำประปา) ประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ของ Carbonized MIL-53(Al) มีค่า 8.10 ดังตารางที่ 4-4 ซึ่งมีค่ามากกว่าพีเอชของน้ำประปา ดังนั้นพื้นผิวของ Carbonized MIL-53(Al) จะแสดงประจุเป็นบวก ($Al-OH_2^+$) ทำให้สามารถดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนที่แสดงประจุเป็นลบได้ดี ทำให้ TBM ที่มีค่าการกระจายประจุดีลบสูงกว่าไตรฮาโลมีเทนตัวอื่น (C อะตอม) ดังตารางที่ 4-10 ($TBM > DBCM > BDCM > TCM$) ทำให้อาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ Carbonized MIL-53(Al) ดูดซับ TBM ได้ดีกว่า TCM

ในส่วนของ Carbonized ZIF-8(Zn) ที่มีการดูดซับที่น้อยกว่า Carbonized MIL-53(Al) และ PAC นั้น เมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพและเคมี เห็นได้จากผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 4-17) Carbonized ZIF-8(Zn) มีขนาดอนุภาคใหญ่ และลักษณะพื้นผิวขรุขระจึงมีพื้นผิวสัมผัสกับน้ำได้ดีกว่าพื้นผิวที่เรียบ แต่มีความขรุขระน้อยกว่า

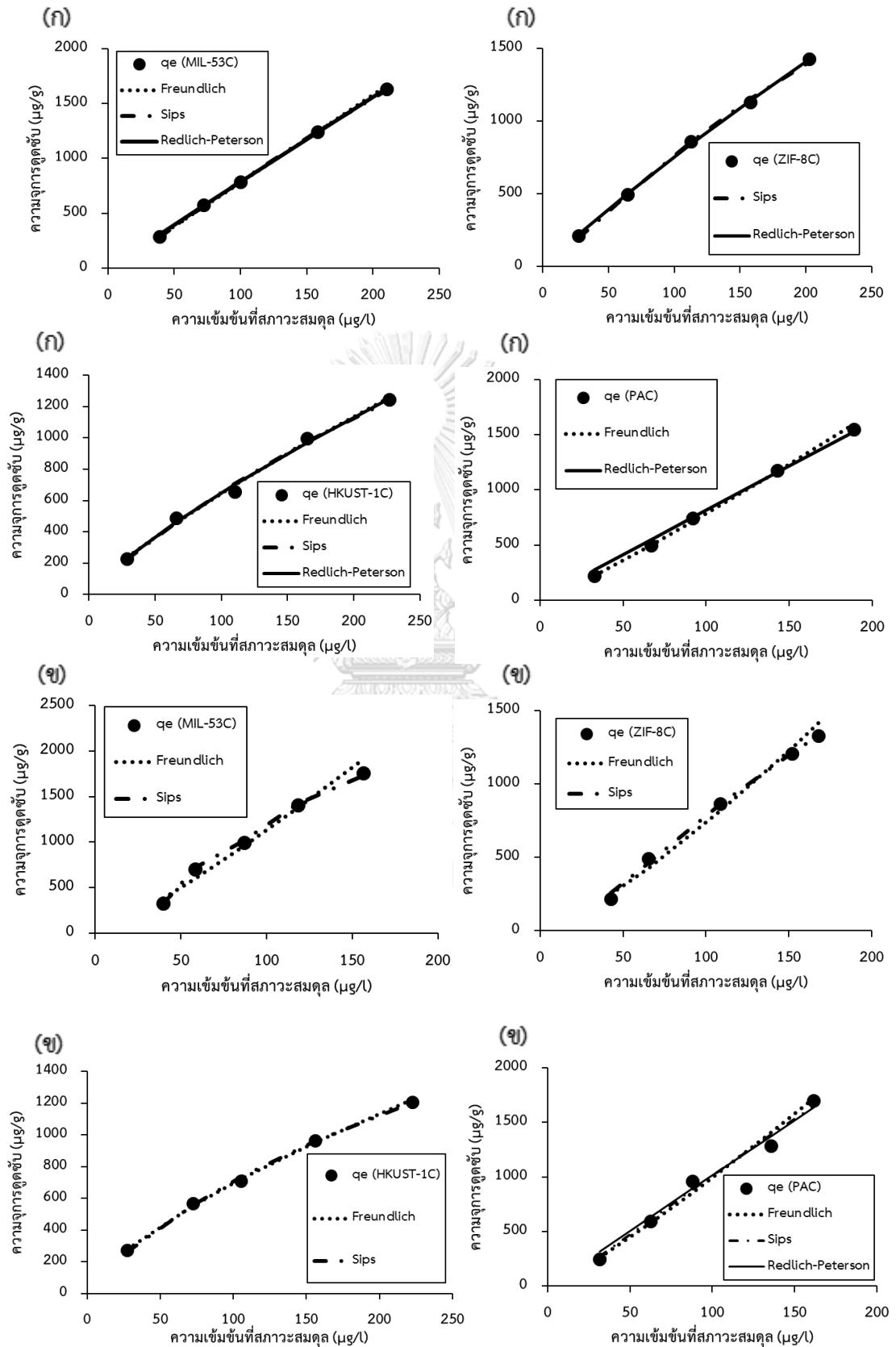
Carbonized MIL-53(Al) (รูปที่ 4-16) อย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นการดูดซับจึงถูกจำกัดทำให้โมเลกุลของสารไตรฮาโลมิเทนเข้าสู่รูพรุนได้น้อย นอกจากนี้เห็นได้ว่า Carbonized ZIF-8(Zn) มีการดูดซับสารไตรฮาโลมิเทนได้ใกล้เคียงกัน ดังนั้นแรงทางประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนและคู่ขั้วอาจจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เนื่องจากประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ของ Carbonized ZIF-8(Zn) ถึงจะแสดงประจุเป็นลบ แต่เมื่อพิจารณาค่า pH_{pzc} มีค่า 6.85 ดังตารางที่ 4-4 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพีเอชของน้ำประปา ดังนั้นแรงทางประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนและคู่ขั้วในอาจจะไม่ใช่สาเหตุหลักในกลไกการดูดซับของ Carbonized ZIF-8(Zn)

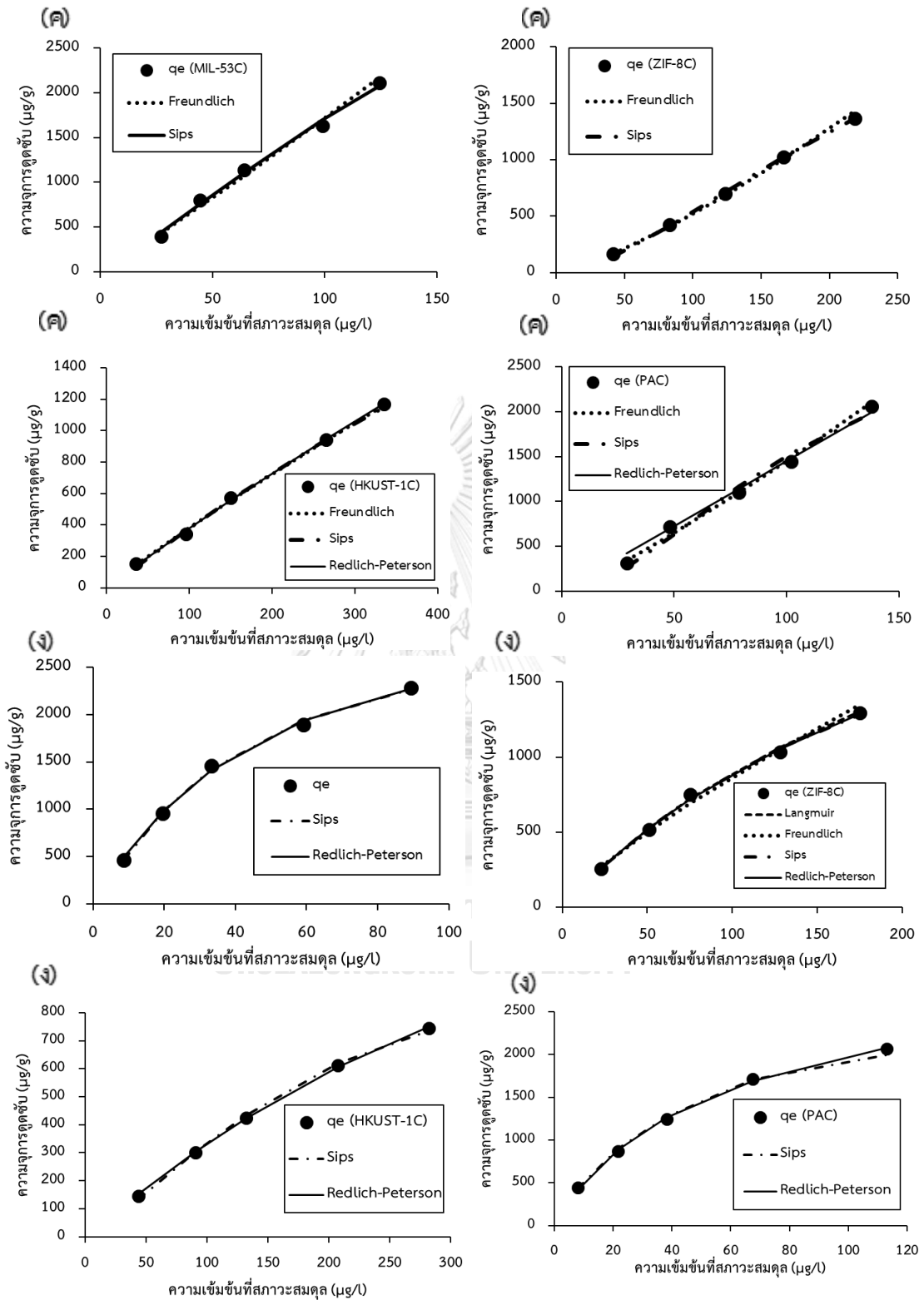
ส่วน Carbonized HKUST-1(Cu) ที่พบว่ามีประสิทธิภาพการดูดซับสารไตรฮาโลมิเทนได้น้อยที่สุดนั้น เมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพและเคมี เห็นได้จากผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 4-18) Carbonized HKUST-1(Cu) มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า Carbonized MOFs ตัวอื่นมาก และพื้นผิวมีลักษณะภายนอกเรียบ ทำให้การดูดซับถูกจำกัดเนื่องจากโมเลกุลของสารไตรฮาโลมิเทนเข้าสู่รูพรุนได้น้อย โดยกลไกที่ทำให้ Carbonized HKUST-1(Cu) นั้นสามารถดูดซับ TCM และ BDCM ได้ดีกว่า DBCM และ TBM อาจเนื่องมาจากความชอบน้ำของมลสารและตัวกลางดูดซับ โดย Carbonized HKUST-1(Cu) อาจมีความชอบน้ำสูงกว่าตัวดูดซับตัวอื่น ทำให้สามารถดูดซับ TCM และ BDCM ที่มีความชอบน้ำสูงกว่า DBCM และ TBM ได้มากกว่า อีกเหตุผลหนึ่งอาจเนื่องมาจากประจุที่พื้นผิวเป็นศูนย์ของ Carbonized HKUST-1(Cu) มีค่า 6.20 ดังตารางที่ 4-4 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าพีเอชของน้ำประปา ดังนั้นพื้นผิวของ Carbonized HKUST-1(Cu) จะแสดงประจุเป็นลบ ($Cu-O^-$) ทำให้สามารถดูดซับสารไตรฮาโลมิเทนที่แสดงประจุเป็นลบน้อยๆ ได้ดีกว่า TBM ที่มีค่าการกระจายประจุดังตารางที่ 4-10 ติดลบสูงกว่าไตรฮาโลมิเทนตัวอื่น ($TBM > DBCM > BDCM > TCM$) ทำให้อาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ Carbonized HKUST-1(Cu) ดูดซับ TCM และ BDCM ได้ดีกว่า DBCM และ TBM



รูปที่ 4- 23 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบมัลติสแตท (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอรามีเทน (ค)ไดโบรโมคลอรามีเทน (ง)โบรโมฟอร์ม โดยตัวกลางดูดซับ Carbonized MIL-53(Al),

Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC





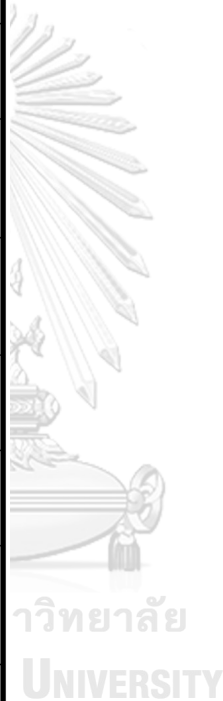
รูปที่ 4- 24 เปรียบเทียบแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ (ก)คลอโรฟอร์ม (ข)โบรโมไดคลอรามีเทน (ค)ไดโบรโมคลอรามีเทน (ง)โบรโมฟอร์ม โดยตัวกลางดูดซับ Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

ตารางที่ 4-9 แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ TCM DBCM BDCM และ TBM โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

มด สาร	ตัวกลาง ดูดซับ	ไอโซเทอมแลงเมียร์			ไอโซเทอมฟรุนด์ลิช			ไอโซเทอมซิปส์				ไอโซเทอมเรดลิชและปีเตอร์สัน			
		K_L (μg)	q_m ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_F ($\mu\text{g/g}$)	$1/n$	R^2	K_S (μg) ^{1/n}	q_m	n	R^2	K_j (μg)	b_j (μg) ^{1/β}	β	R^2
TCM	MIL-53(Al)C	0.0003	16666	0.9988	7.25	1.015	0.9993	0.000620	6335	0.847	0.9997	8.084	0.002700	0.50100	0.9996
	ZIF-8(Zn)C	0.0004	20000	0.9861	10.07	0.852	0.9993	0.001070	3879	0.846	0.9986	9.052	0.019160	0.50900	0.9993
	HKUST-1(Cu)C	0.0026	3333	0.9910	15.55	0.809	0.9947	0.001830	5669	1.079	0.9941	37.046	1.568200	0.23850	0.9947
DBCM	PAC	0.0019	3333	0.9956	4.55	1.118	0.9981	0.000240	2904	0.623	0.9977	12.604	0.421900	0.05440	0.9994
	MIL-53(Al)C	0.0028	5000	0.9823	12.91	1.062	0.9929	0.001190	7989	0.847	0.9948	16.973	0.001990	0.00004	0.9941
	ZIF-8(Zn)C	0.0028	1250	0.9837	1.33	1.295	0.9969	0.000092	3309	0.602	0.9996	6.019	0.001990	0.00003	0.9992
BDCM	HKUST-1(Cu)C	0.0013	3333	0.9944	5.58	0.918	0.9985	0.000585	5401	0.947	0.9984	4.263	0.011500	0.50500	0.9986
	PAC	0.0031	3333	0.9878	7.09	1.156	0.9945	0.000201	3346	0.554	0.9839	14.480	0.000069	0.00100	0.9952
	MIL-53(Al)C	0.0032	2500	0.9497	5.12	1.172	0.9791	0.000056	7097	0.862	0.9988	11.437	0.000001	0.06980	0.9862
BDCM	ZIF-8(Zn)C	0.0033	1428	0.9592	2.11	1.270	0.9878	0.000293	3127	0.654	0.9972	7.851	0.000001	0.42370	0.9950
	HKUST-1(Cu)C	0.0057	2000	0.9879	26.81	0.706	0.9984	0.003818	4089	1.151	0.9984	9.147	0.000018	1.97584	0.9624
	PAC	0.0029	2500	0.9820	4.90	1.152	0.9825	0.000550	7592	0.817	0.9844	10.130	0.000001	0.49999	0.9850

ตารางที่ 4-9(ต่อ) แสดงค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ TCM DBCM BDCM และ TBM โดย Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC

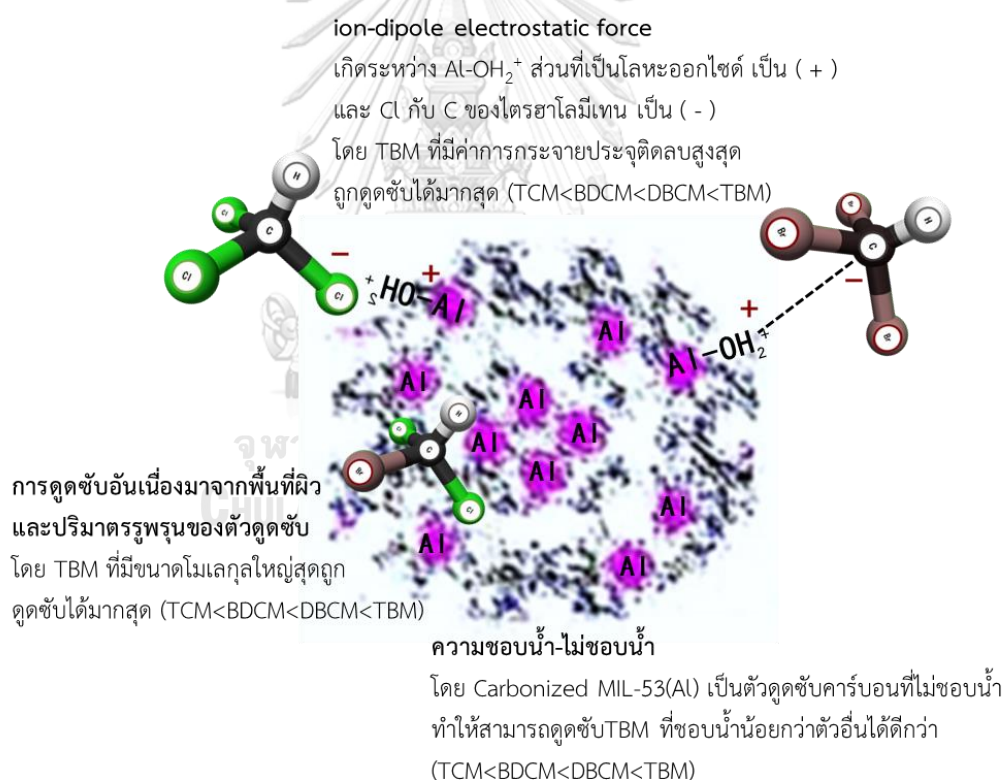
มลสาร	ตัวกลางดูดซับ	ไอโซเทอมแลงเมียร์			ไอโซเทอมฟรุนด์ลิช			ไอโซเทอมซีปส์				ไอโซเทอมเรดลิชและปีเตอร์สัน			
		K_L (μg)	q_m ($\mu\text{g}/\text{g}$)	R^2	K_F ($\mu\text{g}/\text{g}$)	$1/n$	R^2	K_S (μg) $^{1/n}$	q_m	n	R^2	K_j (L/g)	b_j ($\text{L}/\mu\text{g}$) $^{1/\beta}$	β	R^2
TBM	MIL-53(ADC)	0.0121	5000	0.9902	117.65	0.682	0.9697	0.014501	3141	0.865	0.9983	62.21	0.00810	1.151	0.9977
	ZIF-8(Zn)C	0.0036	3333	0.9975	22.60	0.791	0.9928	0.003935	2971	0.981	0.9976	12.91	0.00672	0.914	0.9977
	HKUST-1(Cu)C	0.0007	5000	0.9939	5.46	0.882	0.9915	0.000127	2564	0.820	0.9987	3.612	0.00018	1.344	0.9993
	PAC	0.0266	2500	0.9910	137.78	0.589	0.9847	0.000049	5851	0.823	0.9970	63.61	0.03420	0.900	0.9984



ตารางที่ 4- 10 ค่าการกระจายตัวของประจุ (Dipole Charges) ในโมเลกุลไตรฮาโลมีเทน (พัชราภรณ์, 2554)

THMs	TCM (CHCl ₃)		BDCM (CHBrCl ₂)		DBCM (CHBr ₂ Cl)		TBM (CHBr ₃)	
Charges	C	-0.11393	C	-0.21659	C	-0.33013	C	-0.45580
	H	+0.24071	H	+0.24468	H	+0.24893	H	+0.25410
	Cl(1)	-0.04224	Cl(1)	-0.03862	Cl	-0.03639	Br(1)	+0.06725
	Cl(2)	-0.04233	Cl(2)	-0.03862	Br(1)	+0.05880	Br(2)	+0.06725
	Cl(3)	-0.04220	Br	+0.04915	Br(2)	+0.05880	Br(3)	+0.06720

*คำนวณโดย Chem Office Ultra 2005



รูปที่ 4- 25 แสดงกลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง
TCM, BDCM, DBCM และ TBM กับ Carbonized MIL-53(Al)

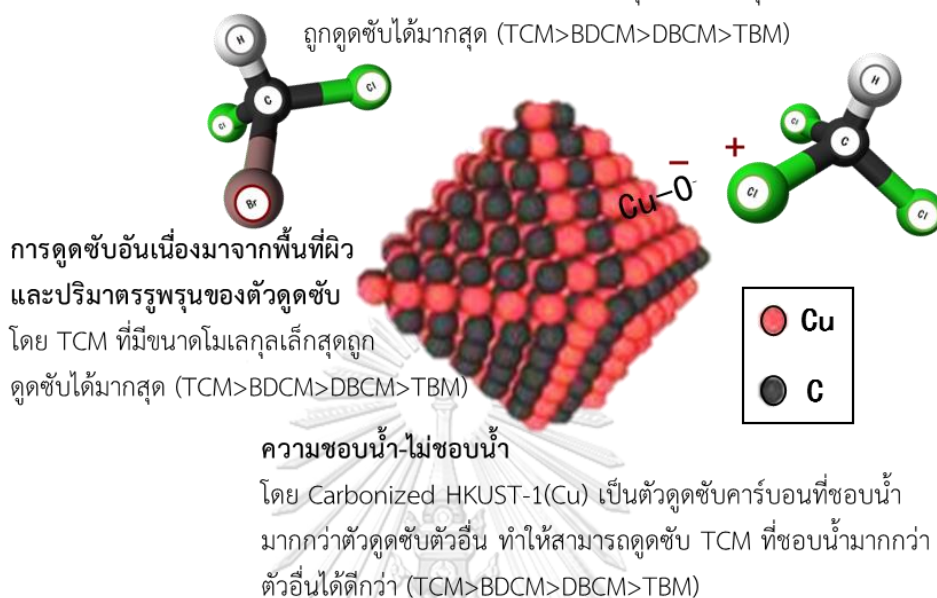
ion-dipole electrostatic force

เกิดระหว่าง Cu-O⁻ ส่วนที่เป็นโลหะเป็น (-)

และ Cl กับ C ของไตรฮาโลมีเทนเป็น (-)

โดย TCM ที่มีค่าการกระจายประจุติดลบน้อยสุด

ถูกดูดซับได้มากที่สุด (TCM>BDCM>DBCM>TBM)



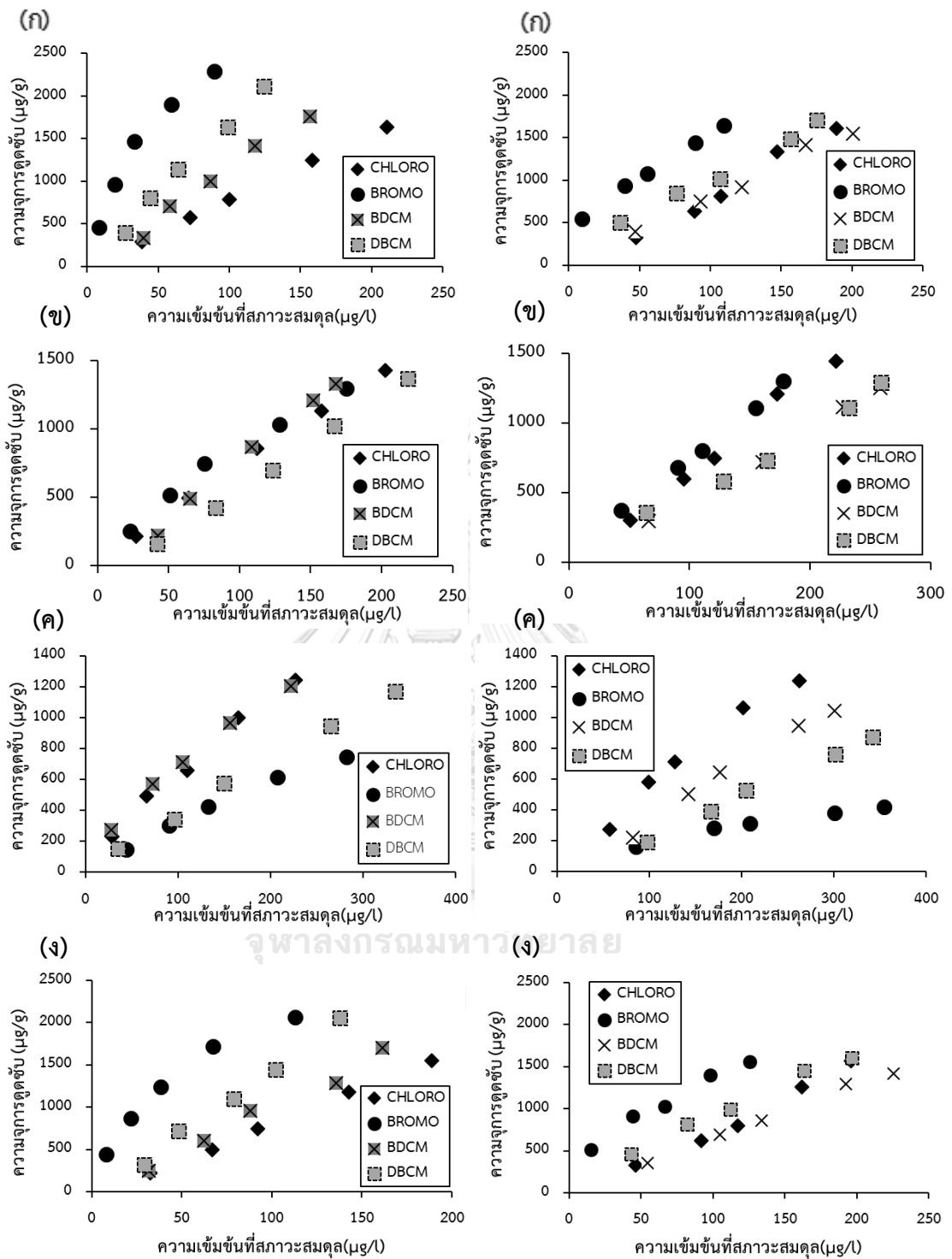
รูปที่ 4- 26 แสดงกลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่าง
TCM, BDCM, DBCM และ TBM กับ Carbonized HKUST-1(Cu)

4.2.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารผสม

โดยทำการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบโรฟอร์ม (TBM), โบโรไดคลอรามีเทน (BDCM) และไดโบโรคลอรามีเทน (DBCM) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400, 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำประปาจริง ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวกลางดูดซับที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยตัวกลางดูดซับที่ทำการคาร์บอนไนซ์ชนิดผง ได้แก่ Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn) และ Carbonized HKUST-1(Cu) โดยเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผงเกรดการค้า (PAC) ซึ่งผลการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับมลสารผสมของสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด พบว่า Carbonized MIL-53(Al) และ PAC ให้ผลการทดลองเช่นเดียวกันกับการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบมลสารเดี่ยว คือสามารถดูดซับ TBM ได้มากที่สุด รองลงมาคือ DBCM ส่วน TCM และ BDCM ดูดซับได้ใกล้เคียงกัน แสดงดังรูปที่ 4-27 เช่นเดียวกับ Carbonized HKUST-1(Cu) ที่พบว่าสามารถดูดซับ TCM ได้มากที่สุด รองลงมาคือ BDCM และ TBM ถูกดูดซับได้น้อยที่สุด ซึ่งผลที่ออกมาเป็นไปในทางเดียวกันกับการดูดซับไตรฮาโล

มีเทนในมลสารเดี่ยว ส่วน Carbonized ZIF-8(Zn) พบว่าดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดได้ใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติการคัดเลือกการดูดซับของตัวดูดซับระหว่างแบบมลสารผสมและแบบมลสารเดี่ยวมีลำดับเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างประสิทธิภาพการดูดซับไตรฮาโลมีเทนแบบผสมกับไตรฮาโลมีเทนแบบเดี่ยวพบว่าความจุการดูดซับ (q_e) ของไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด บนพื้นผิวของตัวดูดซับทั้งหมดมีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดเกิดการแย่งชิงพื้นที่ในการดูดซับทำให้ความสามารถของตัวกลางดูดซับลดลง





รูปที่ 4- 27 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบมัลติสตาเรเดียว(ซ้าย) และแบบมัลติสตาเรผสม(ขวา) โดยตัวกลางดูดซับ (ก) Carbonized MIL-53(Al) (ข) Carbonized ZIF-8(Zn) (ค) Carbonized HKUST-1(Cu) และ (ง) PAC

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) ทั้งหมด 3 ชนิด คือ MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ HKUST-1(Cu) และทำการคาร์บอนไนซ์เซชัน (Carbonization) รวมทั้งศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ เพื่อใช้เป็นตัวกลางดูดซับในการศึกษากระบวนการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ได้แก่ คลอโรฟอร์ม (TCM), โบรโมฟอร์ม (TBM), โบรโมไดคลอโรมีเทน (BDCM) และไดโบรโมคลอโรมีเทน (BDCM) ภายใต้ระบบที่ละเท ประกอบด้วย การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ การแพร่เข้าสู่รูพรุน และไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว น้ำประปาชนิดมลสารผสม

5.1.1 ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดผงสามารถยืนยันได้ว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MIL-53(Al), ZIF-8(Zn) และ HKUST-1(Cu) นอกจากนี้ยังทำให้ทราบถึงการคาร์บอนไนซ์ MOFs ด้วยอุณหภูมิสูงไม่เพียงพอที่จะทำให้โลหะระเหยนั่นทำให้พื้นที่ผิวของ MOFs ลดลง โดยสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างกันของตัวกลางดูดซับดังกล่าวซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด

5.1.2 การศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเท

5.1.2.1 การศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับโดยใช้สมการอันดับ 1 เสมือน และอันดับ 2 เสมือน โดยจากการศึกษาพบว่าจลนพลศาสตร์การดูดซับบนตัวกลางดูดซับ carbonized MIL-53(Al) มีอัตราเร็วในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดสูงกว่า carbonized ZIF-8(Zn), carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC พิจารณาได้จากระยะเวลาเข้าสู่สมดุลที่เร็วกว่าและอัตราเร็วในการดูดซับช่วงเริ่มต้นที่สูงกว่า โดยใช้เวลาเข้าสู่สมดุลประมาณ 40 นาที ซึ่งเร็วกว่า PAC จลนพลศาสตร์การดูดซับทั้งหมดมีความสอดคล้องกับสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน

5.1.2.2 การศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุน

จากการศึกษาการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับพบว่าขั้นตอนการแพร่ของสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด เข้าสู่รูพรุนของ carbonized MIL-53(Al) เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับ เช่นเดียวกับ carbonized MOFs อีก 2 ตัว รวมทั้ง PAC นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับ PAC ขนาดรูพรุนของ carbonized MIL-53(Al) พบว่าลักษณะของรูพรุนมีผลความสำคัญต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ เนื่องจากมีขนาดใหญ่กว่าและเป็นรูพรุนที่มีความสม่ำเสมอ (Uniform) ทำให้การเข้าถึงพื้นที่ผิวภายในเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า PAC ที่มีขนาดรูพรุนที่หลากหลายและไม่สม่ำเสมอ

5.1.2.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารเดี่ยว

จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด แบบมลสารเดี่ยวในน้ำประปาจริง พบว่า carbonized MIL-53(Al) มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด รองมาคือ PAC เนื่องจากสมบัติทางกายภาพและเคมีของ carbonized MIL-53(Al) ส่งผลทำให้เกิดการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนได้สูงกว่าตัวอื่น ส่วน carbonized ZIF-8(Zn) และ carbonized HKUST-1(Cu) เกิดการดูดซับน้อยกว่า carbonized MIL-53(Al) เนื่องจากขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวภายนอกเรียบกว่าอย่างเห็นได้ชัดทำให้สารไตรฮาโลมีเทนเข้าไปยังรูพรุนได้น้อย โดยเมื่อพิจารณาจากค่า R^2 พบว่าไอโซเทอมการดูดซับของ carbonized MIL-53(Al) ในการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์ ส่วน PAC กับ Carbonized ZIF-8(Zn) พบว่าสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิกซ์และปีเตอร์สัน และ สอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์, ไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิกซ์ และไอโซเทอมการดูดซับของ carbonized HKUST-1(Cu) ไอโซเทอมการดูดซับของเรดลิกซ์และปีเตอร์สัน โดยกลไกการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนคาดว่าเกิดจากแรงทางประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนและคู่อิทธิพล (Ion-dipole electrostatic force) และความชอบน้ำของสารกลุ่มไตรฮาโลมีเทน รวมถึงขนาดอนุภาคของ carbonized MOFs ซึ่งส่งผลต่อการแพร่เข้าสู่รูพรุนภายใน

5.1.2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับในน้ำประปาชนิดมลสารผสม

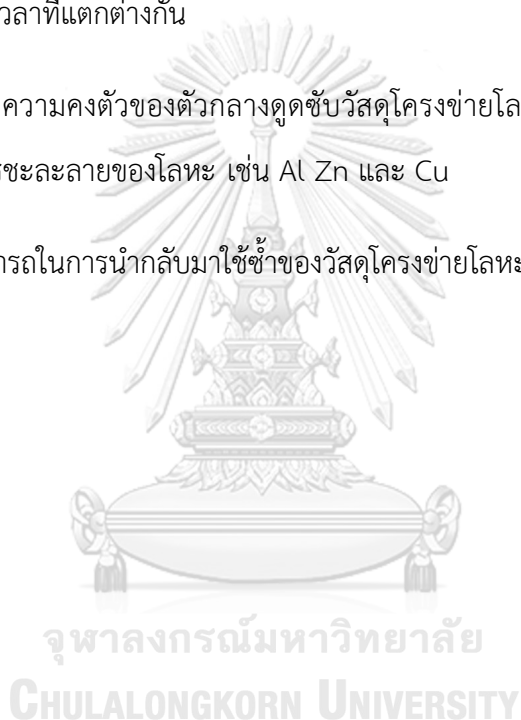
จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด แบบมลสารผสมในน้ำประปาจริง พบว่าตัวดูดซับทั้ง 4 ตัวความสามารถในการคัดเลือกการดูดซับสารแบบมลสารผสมและแบบมลสารเดี่ยวมีลำดับเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อเปรียบเทียบระหว่างประสิทธิภาพการดูดซับไตรฮาโลมีเทนแบบผสมกับไตรฮาโลมีเทนแบบเดี่ยวพบว่าความจุการดูดซับ

(q_e) ของไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิด บนพื้นผิวของตัวดูดซับทั้งหมดมีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าไตรฮาโลมีเทนทั้ง 4 ชนิดเกิดการแย่งชิงพื้นที่ในการดูดซับทำให้ความสามารถของตัวกลางดูดซับลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิดโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไซท์ มีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ศึกษาการดูดซับสารไตรฮาโลมีเทน ทั้ง 4 ชนิดโดยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไซท์ที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน
2. ควรศึกษาความคงตัวของตัวกลางดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไซท์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการชะละลายของโลหะ เช่น Al Zn และ Cu
3. ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ทำการคาร์บอนไซท์





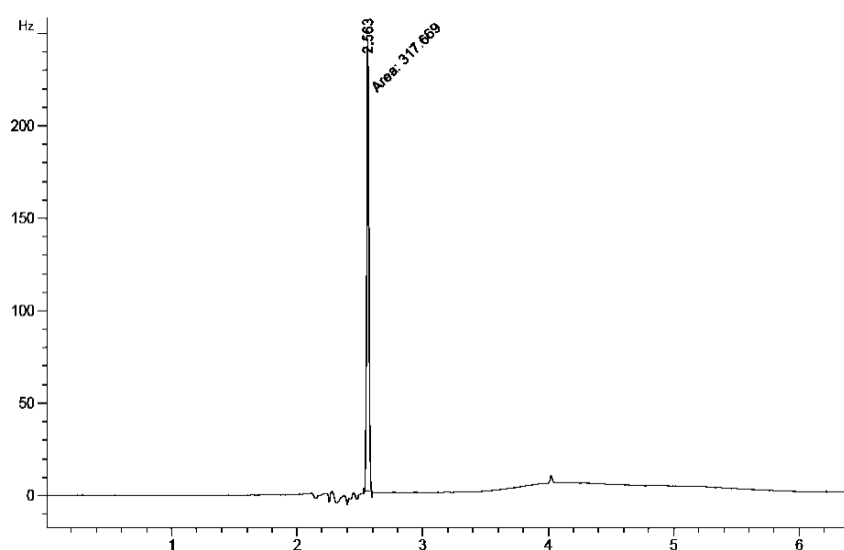
ภาคผนวก ก

GC โครมาโตแกรม (Chromatogram) ของ TCM TBM BDCM และ DBCM

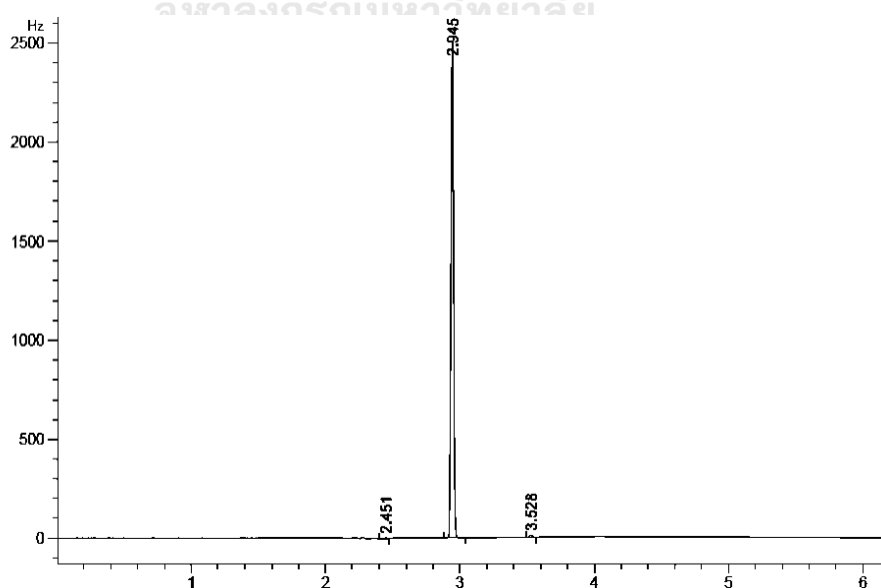
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ก-1 โครมาโตแกรม (Chromatogram) ของ TCM TBM BDCM และ DBCM ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย GC ในการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำประปาจริงชนิดมลสารเดี่ยว

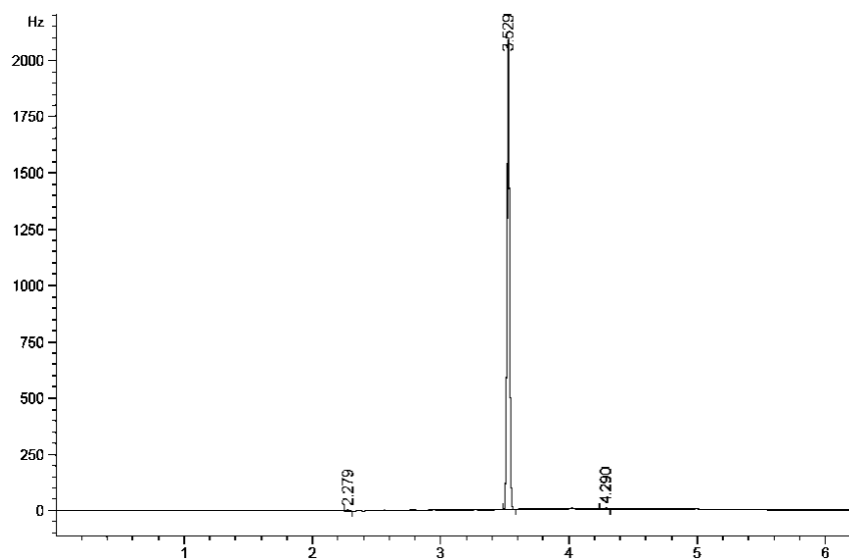
ไตรฮาโลมีเทน	TCM	BDCM	DBCM	TBM
เวลาที่สารใช้ในคอลัมน์ (นาที) (Retention time)	2.557	2.94	3.52	4.28



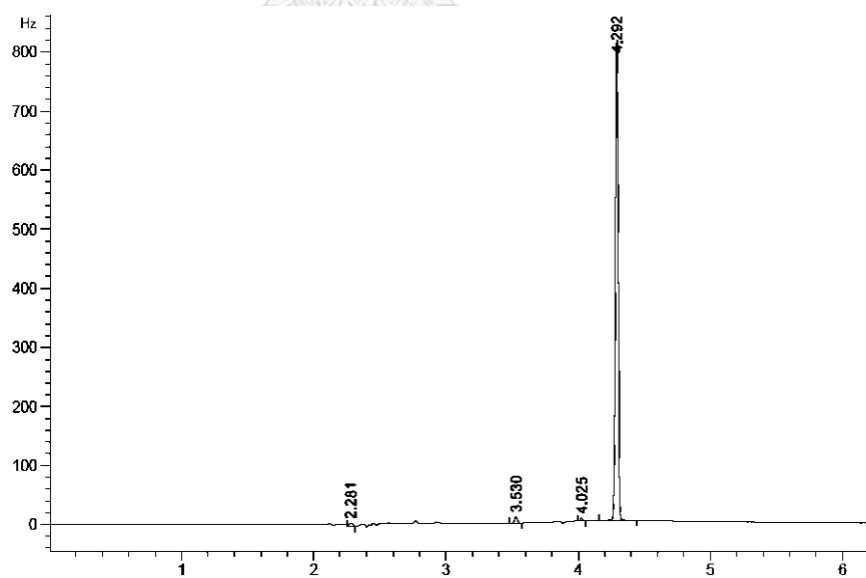
รูปที่ ก-1 แสดงโครมาโตแกรมของ TCM



รูปที่ ก-2 แสดงโครมาโตแกรมของ BDCM



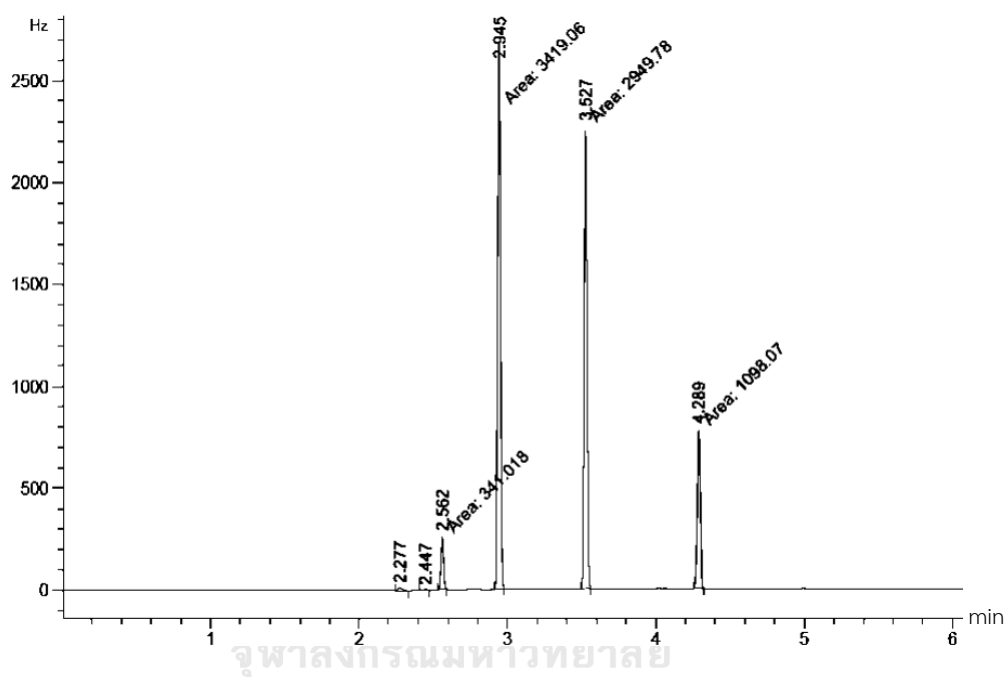
รูปที่ ก-3 แสดงโครมาโตแกรมของ DBCM



รูปที่ ก-4 แสดงโครมาโตแกรมของ TBM

ตารางที่ ก-2 โครมาโตแกรม (Chromatogram) ของ TCM TBM BDCM และ DBCM ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย GC ในการศึกษากระบวนการดูดซับในน้ำประปาจริงชนิดผสม

ไตรฮาโลมีเทน	TCM	BDCM	DBCM	TBM
เวลาที่สารใช้ในคอลัมน์ (นาที) (Retention time)	2.557	2.94	3.52	4.28

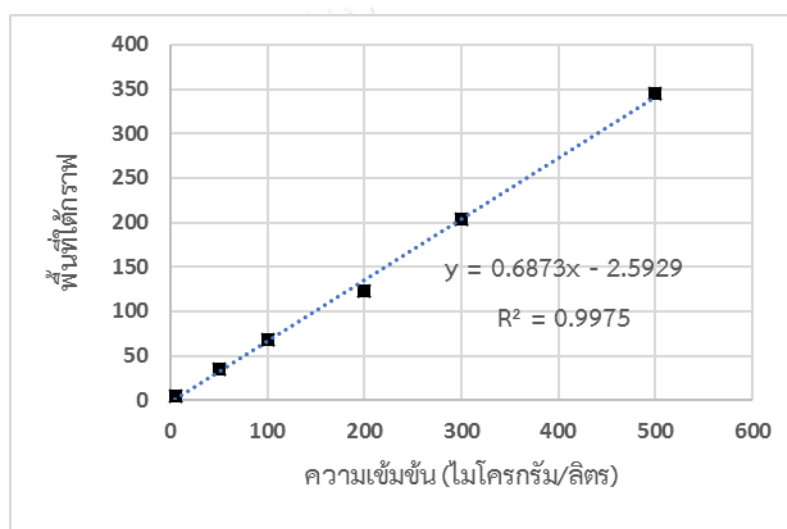


รูปที่ ก-5 แสดงโครมาโตแกรมของ TCM TBM BDCM และ DBCM ในมลสารผสม

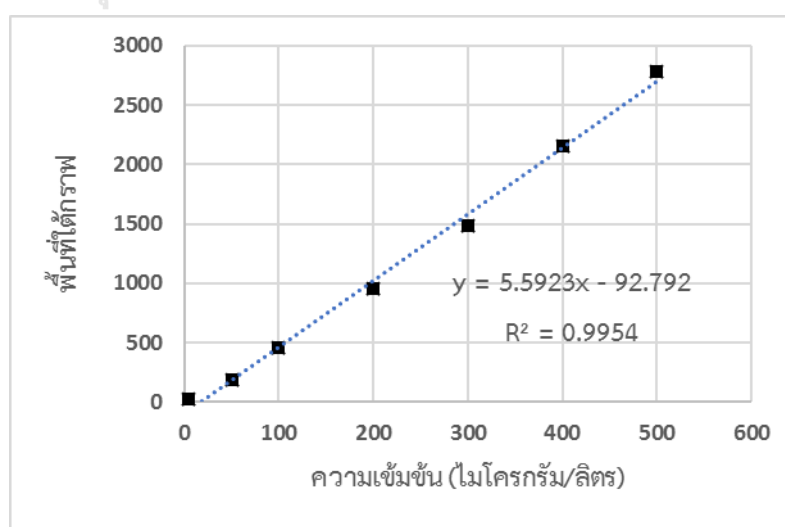


ตารางที่ ข-1 แสดงสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบที่ละเทในมลสารเดียว

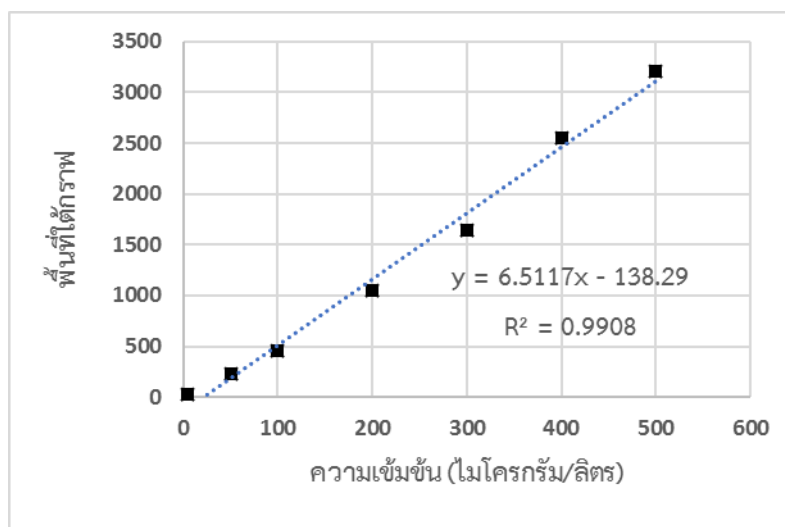
ไตรฮาโลมีเทน	สมการเส้นตรง	สัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2)
TCM	$y = 0.6873X - 2.5929$	0.9975
DBCM	$y = 5.5923X - 92.792$	0.9954
BDCM	$y = 6.5117X - 138.29$	0.9908
TBM	$y = 2.4026X + 10.531$	0.9958



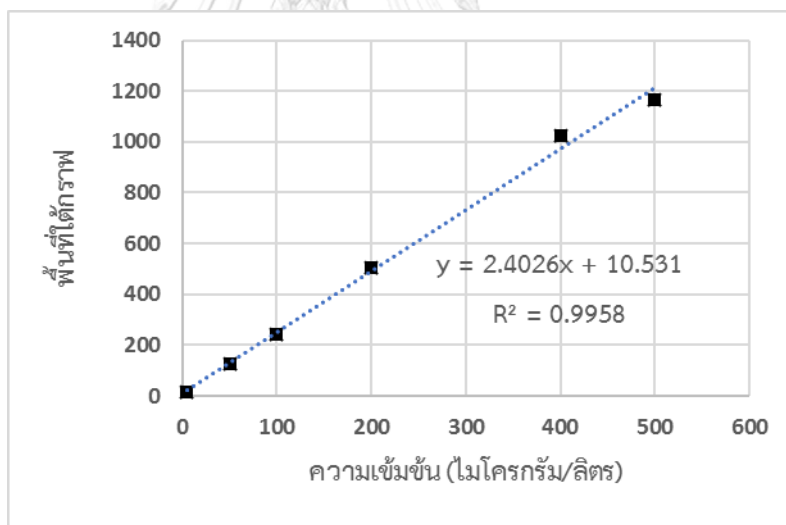
รูปที่ ข-1 แสดงกราฟมาตรฐานของ TCM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมลสารเดียว



รูปที่ ข-2 แสดงกราฟมาตรฐานของ DBCM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมลสารเดียว



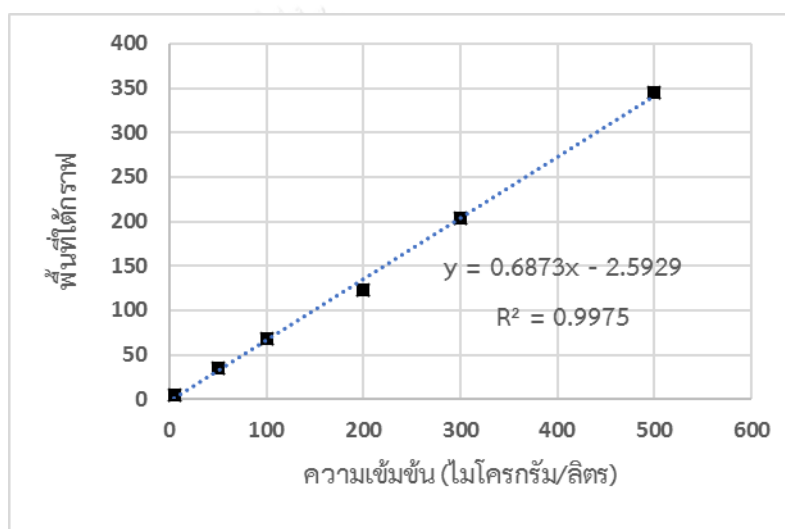
รูปที่ ข-3 แสดงกราฟมาตรฐานของ BDCM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมลสารเดี่ยว



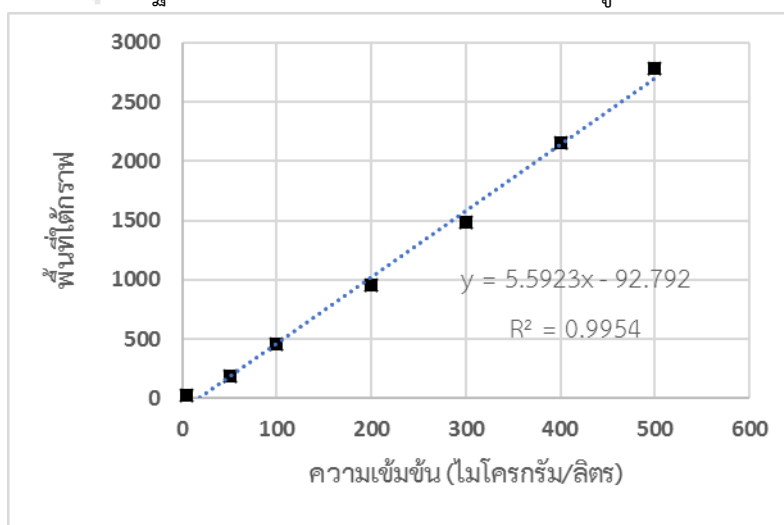
รูปที่ ข-4 แสดงกราฟมาตรฐานของ TBM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมลสารเดี่ยว

ตารางที่ ข-2 แสดงสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบคัดเลือก
ในมลสารผสม

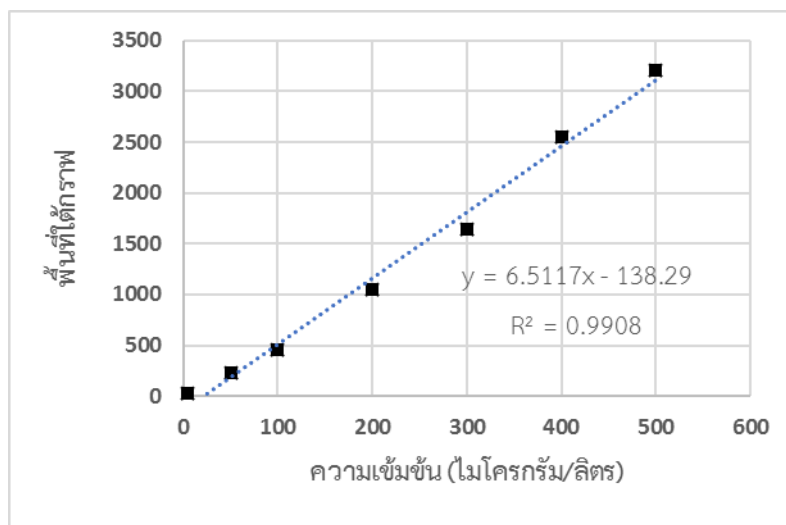
ไตรฮาโลมีเทน	สมการเส้นตรง	สัมประสิทธิ์การกำหนด (R^2)
TCM	$y = 0.6873X - 2.5929$	0.9975
DBCM	$y = 5.5923X - 92.792$	0.9954
BDCM	$y = 6.5117X - 138.29$	0.9908
TBM	$y = 2.548X - 3.2157$	0.9998



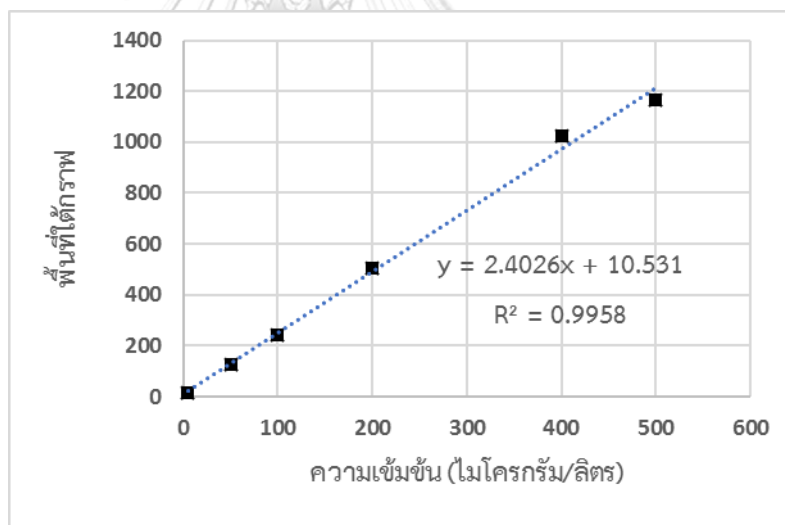
รูปที่ ข-5 แสดงกราฟมาตรฐานของ TCM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมลสารผสม



รูปที่ ข-6 แสดงกราฟมาตรฐานของ BDCM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมลสารผสม



รูปที่ ข-7 แสดงกราฟมาตรฐานของ BDCM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมัลติสตาต



รูปที่ ข-8 แสดงกราฟมาตรฐานของ TBM ในการศึกษากระบวนการดูดซับแบบมัลติสตาต



ตารางที่ ค-1 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ TCM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)			Carbonized ZIF-8(Zn)		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	280.415	666.667	1	285.227	322.38
3	208.319	1111.111	3	235.887	666.376
5	207.012	1282.052	5	230.572	847.176
10	203.964	1449.276	10	224.512	1063.608
30	201.032	1587.302	30	220.161	1281.943
40	200.045	1606.426	40	217.068	1315.704
60	199.465	1626.017	60	211.598	1351.291
120	191.626	1646.091	180	208.599	1401.847
180	191.046	1652.893	300	204.201	1412.416
240	189.594	1656.315	420	193.789	1416.994
300	187.998	1658.375	540	186.144	1419.551
540	184.224	1662.050			
Carbonized HKUST-1(Cu)			PAC		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	438.851	434.535	1	294.683	587.918
3	299.338	810.524	3	271.691	1034.156
5	295.022	980.141	5	251.864	1219.240
10	281.747	1162.614	10	229.888	1408.269
30	273.488	1327.356	30	211.817	1570.606
40	259.164	1351.291	40	210.467	1593.568
60	253.331	1376.105	60	208.304	1617.211
180	250.998	1410.643	180	206.083	1649.849
300	244.186	1417.760	300	201.119	1656.535
420	244.069	1420.832	420	194.094	1659.417
540	241.456	1422.545	540	192.613	1661.023

ตารางที่ ค-2 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ DBCM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโอมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)			Carbonized ZIF-8(Zn)		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	299.601	400.000	1	355.397	269.823
3	269.371	857.143	3	345.845	587.528
5	242.052	1111.111	5	323.334	768.505
10	211.237	1428.571	10	284.123	999.386
30	162.045	1764.706	30	269.739	1249.680
40	157.623	1818.182	40	256.914	1290.067
60	150.681	1875.000	60	253.708	1333.151
120	129.422	1956.522	180	246.458	1395.282
180	124.337	1967.213	300	243.479	1408.410
240	118.321	1973.684	420	229.955	1414.112
300	115.852	1978.022	540	226.258	1417.300
360	110.109	1981.132			
540	108.536	1985.294			
Carbonized HKUST-1(Cu)			PAC		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	458.163	204.493	1	331.707	333.333
3	415.447	448.421	3	278.307	750.000
5	390.495	588.918	5	246.801	1000.000
10	367.393	769.814	10	197.370	1333.333
30	320.667	968.049	30	193.365	1714.286
40	318.914	1000.246	40	189.756	1777.778
60	309.438	1034.658	60	186.637	1846.154
180	300.995	1084.402	180	158.958	1945.946
300	300.063	1094.930	300	146.445	1967.213
420	299.715	1099.505	420	142.550	1976.471
540	295.117	1102.063	540	117.965	1981.651

ตารางที่ ค-3 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ BDCM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโอมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)			Carbonized ZIF-8(Zn)		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	221.504	476.191	1	371.716	263.070
3	205.628	909.091	3	347.673	576.782
5	202.646	1111.111	5	297.593	757.430
10	191.508	1333.334	10	284.646	989.975
30	174.535	1538.462	30	258.540	1244.747
40	170.366	1568.628	40	244.827	1286.121
60	157.872	1600.000	60	230.125	1330.339
120	149.771	1632.653	180	227.300	1394.254
180	149.398	1643.836	300	226.710	1407.781
240	147.691	1649.485	420	220.932	1413.659
300	145.593	1652.893	540	206.987	1416.946
420	143.806	1656.805			
540	137.893	1658.987			
Carbonized HKUST-1(Cu)			PAC		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	408.598	195.526	1	247.930	244.192
3	405.214	460.517	3	232.423	566.557
5	366.891	631.758	5	220.685	769.806
10	328.083	876.085	10	198.109	1053.170
30	303.109	1180.432	30	195.483	1395.664
40	289.567	1234.018	40	188.566	1454.803
60	282.802	1292.701	60	182.742	1519.174
180	280.886	1380.215	180	177.691	1614.420
300	262.932	1399.159	300	174.113	1634.921
420	257.742	1407.438	420	144.520	1643.867
540	252.244	1412.080	540	135.167	1648.880

ตารางที่ ค-4 ผลเฉลี่ยการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ TBM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-53(Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC โดยใช้น้ำประปาจริง ที่อุณหภูมิห้องที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)			Carbonized ZIF-8(Zn)		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	301.260	185.185	1	317.438	200.070
3	279.098	483.871	3	269.491	468.878
5	237.421	714.286	5	256.553	641.170
10	205.472	1111.111	10	230.512	885.093
30	161.260	1764.706	30	180.710	1185.853
40	119.105	1904.762	40	180.112	1238.457
60	105.241	2068.966	60	170.644	1295.945
120	88.129	2264.151	180	164.888	1381.446
180	82.800	2337.662	300	154.538	1399.918
240	74.234	2376.238	420	139.171	1407.986
300	71.970	2400.000	540	135.503	1412.509
420	72.708	2427.746			
540	71.750	2445.415			
Carbonized HKUST-1(Cu)			PAC		
T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	T (นาที)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
1	405.211	137.401	1	306.889	344.371
3	402.052	330.471	3	292.196	768.473
5	383.624	459.645	5	243.755	1019.608
10	339.925	650.282	10	210.887	1350.649
30	339.038	898.797	30	197.538	1723.757
40	331.082	943.887	40	162.336	1785.408
60	329.309	993.740	60	144.525	1851.632
180	294.254	1069.023	180	113.917	1947.971
300	293.723	1085.470	300	109.209	1968.454
420	292.337	1092.674	420	106.658	1977.365
540	288.008	1096.718	540	100.827	1982.351

1. ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบชนิดมัลติสตาตเดี่ยวในน้ำประปาจริง

ตารางที่ ค-5 ผลเฉลยการไอโซเทอมการดูดซับ TCM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-5 3 (Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-5 3 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)				Carbonized ZIF-8(Zn)			
C_0 ($\mu\text{g/l}$)	C_t ($\mu\text{g/l}$)	Q_t ($\mu\text{g/g}$)	นน. (g)	C_0 ($\mu\text{g/l}$)	C_t ($\mu\text{g/l}$)	Q_t ($\mu\text{g/g}$)	นน. (g)
96.84	38.70	290.73	0.01	69.75	26.96	213.91	0.01
187.34	72.24	575.52	0.01	163.48	64.45	495.17	0.01
257.52	99.89	788.16	0.01	284.44	112.46	859.90	0.01
407.06	158.10	1244.80	0.01	383.86	157.97	1129.49	0.01
536.79	210.52	1631.34	0.01	487.84	202.65	1425.97	0.01
Carbonized HKUST-1(Cu)				PAC			
C_0 ($\mu\text{g/l}$)	C_t ($\mu\text{g/l}$)	Q_t ($\mu\text{g/g}$)	นน. (g)	C_0 ($\mu\text{g/l}$)	C_t ($\mu\text{g/l}$)	Q_t ($\mu\text{g/g}$)	นน. (g)
74.78	28.67	230.53	0.01	76.60	32.59	220.06	0.01
163.81	65.74	490.32	0.01	166.44	66.92	497.61	0.01
241.62	109.93	658.48	0.01	240.60	92.04	742.80	0.01
364.26	164.78	997.40	0.01	377.49	142.76	1173.63	0.01
475.68	226.94	1243.69	0.01	498.68	188.94	1548.67	0.01

ตารางที่ ค-6 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับ DBCM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-5 3 (Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-5 3 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)				Carbonized ZIF-8(Zn)			
C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)
106.75	27.19	397.81	0.01	74.53	41.93	162.99	0.01
204.90	44.62	801.41	0.01	167.81	83.14	423.35	0.01
291.07	64.02	1135.23	0.01	263.14	123.51	698.17	0.01
425.17	98.99	1630.92	0.01	370.94	166.56	1021.90	0.01
547.28	124.37	2114.55	0.01	491.93	218.48	1367.25	0.01
Carbonized HKUST-1(Cu)				PAC			
C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)
65.69	35.34	151.75	0.01	92.34	28.94	316.98	0.01
164.42	95.91	342.56	0.01	191.79	48.11	718.41	0.01
264.92	149.99	574.64	0.01	298.67	78.87	1099.04	0.01
453.56	264.73	944.14	0.01	391.42	102.01	1447.07	0.01
568.87	334.93	1169.70	0.01	549.45	137.84	2058.01	0.01

ตารางที่ ค-7 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับ BDCM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-5 3 (Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-5 3 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)				Carbonized ZIF-8(Zn)			
C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)
105.82	39.41	332.04	0.01	86.28	42.47	219.07	0.01
199.33	58.23	705.50	0.01	163.34	65.03	491.59	0.01
285.79	86.78	995.08	0.01	281.98	108.57	867.06	0.01
400.44	118.22	1411.09	0.01	393.12	151.76	1206.75	0.01
508.04	156.42	1758.06	0.01	433.74	167.72	1330.10	0.01
Carbonized HKUST-1(Cu)				PAC			
C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)
82.56	27.46	275.46	0.01	31.46	80.79	246.63	0.01
186.54	72.51	570.17	0.01	62.47	182.13	598.31	0.01
247.37	105.34	710.14	0.01	87.87	279.59	958.60	0.01
349.27	156.17	965.50	0.01	135.60	392.55	1284.78	0.01
463.35	222.32	1205.17	0.01	161.42	501.64	1701.09	0.01

ตารางที่ ค-8 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับ TBM โดยตัวกลางดูดซับชนิดผง ประกอบด้วย MIL-5 3 (Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu), Carbonized MIL-5 3 (Al), Carbonized ZIF-8(Zn), Carbonized HKUST-1(Cu) และ PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(Al)				Carbonized ZIF-8(Zn)			
C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)
100.77	8.58	460.92	0.01	74.02	22.71	256.56	0.01
211.52	19.48	960.21	0.01	154.51	51.07	517.22	0.01
325.72	33.22	1462.52	0.01	225.40	75.39	750.03	0.01
438.67	59.04	1898.18	0.01	334.67	128.07	1033.015	0.01
546.70	89.28	2287.10	0.01	434.33	175.25	1295.43	0.01
Carbonized HKUST-1(Cu)				PAC			
C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	นน. (g)
73.00	43.76	146.20	0.01	97.03	7.97	445.31	0.01
150.95	90.71	301.22	0.01	196.00	21.73	871.38	0.01
217.39	132.32	425.34	0.01	286.67	38.19	1242.38	0.01
329.88	207.31	612.87	0.01	410.56	67.43	1715.65	0.01
430.85	282.11	743.69	0.01	526.14	113.03	2065.51	0.01

2. ไอโซเทอมสมดุลการดูดซับแบบชนิดมลสารผสมในน้ำประปาจริง

ตารางที่ ค-9 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับมลสารแบบผสม โดย Carbonized MIL-53(AI) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้ น้ำประปาจริง

Carbonized MIL-53(AI)						
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	TCM			TBM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	111.98	47.78	320.99	118.06	9.28	543.86
0.01	215.36	88.79	632.85	226.88	39.63	936.25
0.01	270.25	107.21	815.19	270.91	55.44	1077.35
0.01	414.07	147.36	1333.56	377.63	89.32	1441.52
0.01	510.09	188.72	1606.81	438.09	109.43	1643.28
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	DBCM			BDCM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	135.81	36.41	497.02	125.65	47.07	392.90
0.01	245.11	76.03	845.41	243.18	93.29	749.43
0.01	310.72	106.89	1019.16	304.99	122.21	913.90
0.01	453.56	156.59	1484.82	450.97	167.40	1417.85
0.01	517.03	175.30	1708.67	509.28	200.67	1543.04

ตารางที่ ค-10 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับมลสารแบบผสม โดย Carbonized ZIF-8(Zn) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้ น้ำประปาจริง

Carbonized ZIF-8(Zn)						
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	TCM			TBM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	111.98	51.16	304.09	118.06	43.25	374.02
0.01	215.36	95.68	598.38	226.88	90.20	683.41
0.01	270.25	120.82	747.14	270.91	110.70	801.03
0.01	414.07	172.61	1207.29	377.63	155.36	1111.36
0.01	510.09	221.38	1443.52	438.09	178.15	1299.66
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	DBCM			BDCM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	135.81	64.48	356.62	125.65	66.45	296.00
0.01	245.11	128.61	582.51	243.18	127.55	578.13
0.01	310.72	164.60	730.60	304.99	160.93	720.29
0.01	453.56	232.13	1107.13	450.97	227.52	1117.24
0.01	517.03	258.89	1290.73	509.28	258.67	1253.02

ตารางที่ ค-11 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับมลสารแบบผสม โดย Carbonized HKUST-1(Cu) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

Carbonized HKUST-1(Cu)						
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	TCM			TBM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	111.98	57.00	274.91	118.06	85.47	162.94
0.01	215.36	99.24	580.60	226.88	170.11	283.83
0.01	270.25	128.08	710.84	270.91	208.76	310.76
0.01	414.07	201.83	1061.19	377.63	301.08	382.73
0.01	510.09	262.46	1238.13	438.09	354.61	417.36
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	DBCM			BDCM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	135.81	97.82	189.97	125.65	82.09	217.80
0.01	245.11	166.83	391.42	243.18	142.45	503.63
0.01	310.72	205.23	527.45	304.99	176.19	643.98
0.01	453.56	301.98	757.89	450.97	261.69	946.37
0.01	517.03	342.32	873.55	509.28	300.89	1041.92

ตารางที่ ค-11 ผลเฉลี่ยการไอโซเทอมการดูดซับมลสารแบบผสม โดย PAC ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100, 200, 300, 400 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ใส่ตัวดูดซับ 0.01 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร ที่มีพีเอชเท่ากับ 7.20 และความแรงประจุเท่ากับ 4.6 มิลลิโมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำประปาจริง

PAC						
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	TCM			TBM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	111.98	46.48	327.53	118.06	14.88	515.89
0.01	215.36	91.69	618.34	226.88	44.19	913.45
0.01	277.50	117.45	800.25	270.91	66.29	1023.11
0.01	414.07	161.88	1260.93	377.63	97.92	1398.54
0.01	510.09	196.32	1568.85	438.09	125.70	1561.94
น้ำหนักตัว ดูดซับ (g)	DBCM			BDCM		
	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)	C ₀ (µg/l)	C _t (µg/l)	Q _t (µg/g)
0.01	135.81	42.99	464.09	125.65	54.32	356.64
0.01	245.11	82.12	814.93	243.18	104.72	692.28
0.01	310.72	112.00	993.61	304.99	133.97	855.10
0.01	453.56	163.55	1450.04	450.97	192.37	1292.97
0.01	517.03	196.33	1603.53	509.28	225.77	1417.51



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บรรณานุกรม

ภาษาไทย

- การประปานครหลวง . 2550. ฝ่ายคุณภาพน้ำการประปานครหลวง. (ออนไลน์). 2550. แหล่งที่มา:
<http://www.mwa.co.th/quality.html> (20 ตุลาคม 2561)
- เตชา ฉัตรศิริเวช. 2552. กระบวนการดูดซับ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์แห่ง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ธราพงษ์ วิทิตสานต์. 2553. ถ่านกัมมันต์ การผลิตและการนำไปใช้. ศูนย์วิจัยและตรวจสอบคุณภาพ
ถ่านกัมมันต์, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. พิมพ์ครั้งที่ 1.
สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ต่อศักดิ์ นวนิล. 2560. การกำจัดสารกลุ่มฮาโลอะซีโตไนโตรล์ด้วยถ่านกัมมันต์ที่ทำการติดกับอนุภาค
เหล็กขนาดนาโน. (วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ), สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พนิดา พรารัตน์. 2554. การกำจัดสารฮาโลอะซีโตไนโตรล์โดยการดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุนอินทรีย์ที่ดัด
แปร. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สห
สาขาวิชา) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พัชราภรณ์, 2554. การดูดซับไตรฮาโลมีเทนโดยมีโซพอร์สซิลิเกต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหาร
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- มันสิน ตันจุลเวศม์. 2542. วิศวกรรมการประปา. เล่มที่ 2, พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่ง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- วรรณชลัช. 2554. การดูดซับกรดคลอโรไฟบริกและนาฟร็อกเซนบนเอสบีเอ-15ที่ดัดแปรด้วยกราฟีน
ออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหาร สาขาวิชาการจัดการสารอันตรายและสิ่งแวดล้อม
(สหสาขาวิชา) บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อภิพงษ์ พุฒคำ. 2556. การประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์.
วารสารวิจัย มข. 18 (มกราคม - กุมภาพันธ์ 2556) : 161-177.
- อุไรวรรณ มณีชาติ, ยุพดี ชัยสุขสันต์ และ เสาวภา โชติสุวรรณ. 2553. การดูดซับสารประกอบฟีนอล
จากสารละลายโดยชีวมวลสำหรับฝักกาด. ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และ
เทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.

ภาษาอังกฤษ

- Abbasi, Z., Shamsaei, E., Leong, S. K., Ladewig, B., Zhang, X. and Wang, H. 2016. Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment. Microporous Mesoporous Materials 236: 28-37.
- Ahmed, I., Bhadra, B. N., Lee, H. J. and Jhung, S. H. 2018. Metal-organic framework-derived carbons: preparation from ZIF-8 and application in the adsorptive removal of sulfamethoxazole from water. Catalysis Today 301: 90-97.
- Ahnfeldt, T., Gunzelmann, D., Loiseau, T., Hirsemann, D., Senker, J. r., Férey, G. and Stock, N. 2009. Synthesis and modification of a functionalized 3D open-framework structure with MIL-53 topology. Inorganic chemistry 48(7): 3057-3064.
- Amjad, H., Hashmi, I., Rehman, M. S. U., Awan, M. A., Ghaffar, S. and Khan, Z. 2013. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan. Ecotoxicology environmental safety 91: 25-31.
- Ao, G., Hu, Q. and Kim, M.-S. 2008. Properties of activated carbon blacks filled SBR rubber composites. Carbon Letters 9(2): 115-120.
- Babi, K., Koumenides, K., Nikolaou, A., Makri, C., Tzoumerkas, F. and Lekkas, T. 2007. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. Desalination 210(1-3): 215-224.
- Babi, K., Lekkas, T., Koumenides, K., Makri, C., Lekkas, D. and Nikolaou, A. 2009. Removal of specific DBPs by GAC in Galatsi WTP, Athens. Global NEST Journal 11(3): 349-356.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'keeffe, M. and Yaghi, O. M. 2008. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. Science 319(5865): 939-943.
- Bhadra, B. N., Lee, J. K., Cho, C.-W. and Jhung, S. H. 2018. Remarkably efficient adsorbent for the removal of bisphenol A from water: Bio-MOF-1-derived porous carbon.

Chemical Engineering 343: 225-234.

Bond, T., Goslan, E., Parsons, S. and Jefferson, B. 2011. Treatment of disinfection by-product precursors. Environmental technology 32(1): 1-25.

Canada, H., 2006. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document—Trihalomethanes. Ottawa, Ontario.

Chaikittisilp, W., Hu, M., Wang, H., Huang, H.-S., Fujita, T., Wu, K. C.-W., Chen, L.-C., Yamauchi, Y. and Ariga, K. 2012. Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes. Chemical Communications 48(58): 7259-7261.

Chen, B., Lee, W., Westerhoff, P. K., Krasner, S. W. and Herckes, P. 2010. Solar photolysis kinetics of disinfection byproducts. Water research 44(11): 3401-3409.

Chiericatti, C., Basilio, J. C., Basilio, M. L. Z. and Zamaro, J. M. 2012. Novel application of HKUST-1 metal-organic framework as antifungal: Biological tests and physicochemical characterizations. Microporous Mesoporous Materials 162: 60-63.

Cho, H.-Y., Kim, J., Kim, S.-N. and Ahn, W.-S. 2013. High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route. Microporous Mesoporous Materials 169: 180-184.

Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P., Orpen, A. G. and Williams, I. D. 1999. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Science 283(5405): 1148-1150.

Feng, D., Chung, W.-C., Wei, Z., Gu, Z.-Y., Jiang, H.-L., Chen, Y.-P., Darensbourg, D. J. and Zhou, H.-C. 2013. Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal-Organic Frameworks through Linker Elimination. Journal of the American Chemical Society 135(45): 17105-17110.

Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. and Percheron-Guégan, A. 2003. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $\text{M}(\text{OH})(\text{O})_2$

- C-C₆H₄-CO₂)(M= Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53. Chemical Communications (24): 2976-2977.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. and Yaghi, O. M. 2013. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science 341(6149): 1230444.
- Gadipelli, S. and Guo, Z. X. 2015. Tuning of ZIF-Derived Carbon with High Activity, Nitrogen Functionality, and Yield—A Case for Superior CO₂ Capture. ChemSusChem 8(12): 2123-2132.
- Gomar, M. and Yeganegi, S. 2017. Adsorption of 5-fluorouracil, hydroxyurea and mercaptopurine drugs on zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8 and ZIF-9). Microporous Mesoporous Materials 252: 167-172.
- Im, J. H., Ko, N., Yang, S. J., Park, H. J., Kim, J. and Park, C. R. 2014. Enhanced water stability and CO₂ gas sorption properties of a methyl functionalized titanium metal-organic framework. New Journal of Chemistry 38(7): 2752-2755.
- Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D. and Tyagi, S. 2017. Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. Journal of Drug Delivery Science Technology 41: 106-112.
- Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M. and Long, J. R. 2007. Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5). Journal of the American Chemical Society 129(46): 14176-14177.
- Kettle, A. J., Albrett, A. M., Chapman, A. L., Dickerhof, N., Forbes, L. V., Khalilova, I. and Turner, R. 2014. Measuring chlorine bleach in biology and medicine. Biochimica et Biophysica Acta -General Subjects 1840(2): 781-793.
- Khan, N. A., Jung, B. K., Hasan, Z. and Jung, S. H. 2015. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks. Journal of hazardous materials 282: 194-200.

- Kim, J., Kim, S.-H., Yang, S.-T. and Ahn, W.-S. 2012. Bench-scale preparation of Cu₃(BTC)₂ by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications. Microporous Mesoporous Materials 161: 48-55.
- Küsgens, P., Rose, M., Senkovska, I., Fröde, H., Henschel, A., Siegle, S. and Kaskel, S. 2009. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. Microporous Mesoporous Materials 120(3): 325-330.
- Lestari, W., Nugraha, R., Winarni, I., Adreane, M. and Rahmawati, F. 2016. Optimization on electrochemical synthesis of HKUST-1 as candidate catalytic material for Green diesel production. AIP Conference Proceedings, AIP Publishing.
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. 1999. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. nature 402(6759): 276.
- Li, J., Wu, Y.-n., Li, Z., Zhu, M. and Li, F. 2014. Characteristics of arsenate removal from water by metal-organic frameworks (MOFs). Water Science Technology 70(8): 1391-1397.
- Li, S., Zhang, X. and Huang, Y. 2017. Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water. Journal of hazardous materials 321: 711-719.
- Li, Z., Wu, Y. n., Li, J., Zhang, Y., Zou, X. and Li, F. 2015. The Metal-Organic Framework MIL-53 (Al) Constructed from Multiple Metal Sources: Alumina, Aluminum Hydroxide, and Boehmite. Chemistry-A European Journal 21(18): 6913-6920.
- Lin, K.-Y. A. and Hsieh, Y.-T. 2015. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 50: 223-228.
- Lu, C., Chung, Y.-L. and Chang, K.-F. 2005. Adsorption of trihalomethanes from water

- with carbon nanotubes. Water research 39(6): 1183-1189.
- Nabipour, H., Sadr, M. H. and Bardajee, G. R. 2017. Synthesis and characterization of nanoscale zeolitic imidazolate frameworks with ciprofloxacin and their applications as antimicrobial agents. New Journal of Chemistry 41(15): 7364-7370.
- Nam, D.-H., Bushuyev, O. S., Li, J., De Luna, P., Seifitokaldani, A., Dinh, C.-T., García de Arquer, F. P., Wang, Y., Liang, Z. and Proppe, A. H. 2018. Metal–Organic Frameworks Mediate Cu Coordination for Selective CO₂ Electroreduction. Journal of the American Chemical Society 140(36): 11378-11386.
- Nawanin, T. and Punyapalukul, P., 2018. Removal haloacetonitriles by activated carbon supported nanoscale zero-valent iron. Chulalongkorn University
- Nordin, N. A. H. M., Racha, S. M., Matsuura, T., Misdan, N., Sani, N. A. A., Ismail, A. F. and Mustafa, A. 2015. Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: synthesis and preparation. Rsc Advances 5(54): 43110-43120.
- Palin, A. T. 1950. A study on the chloroderivatives of ammonia and related compounds with special reference to their formation in the chlorination of natural and polluted waters. Water Wastes Eng 55(3): 151-160.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M. and Yaghi, O. M. 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceedings of the National Academy of Sciences 103(27): 10186-10191.
- Patil, D. V., Rallapalli, P. B. S., Dangi, G. P., Tayade, R. J., Somani, R. S. and Bajaj, H. C. 2011. MIL-53 (Al): an efficient adsorbent for the removal of nitrobenzene from aqueous solutions. Industrial Engineering Chemistry Research 50(18): 10516-10524.

- Pentamwa, P., Sukton, B., Wongklom, T. and Pentamwa, S. 2013. Cancer risk assessment from trihalomethanes in community water supply at northeastern Thailand. International journal of environmental science development 4(5): 538.
- Qian, X., Yadian, B., Wu, R., Long, Y., Zhou, K., Zhu, B. and Huang, Y. 2013. Structure stability of metal-organic framework MIL-53(Al) in aqueous solutions. international journal of hydrogen energy 38(36): 16710-16715.
- Rahmani, E. and Rahmani, M. 2017. Al-Based MIL-53 metal organic framework (MOF) as the new catalyst for Friedel-Crafts alkylation of benzene. Industrial & Engineering Chemistry Research 57(1): 169-178.
- Rook, J. 1977. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. Environmental Science Technology 11(5): 478-482.
- Sánchez-Sánchez, M., Getachew, N., Díaz, K., Díaz-García, M., Chebude, Y. and Díaz, I. 2015. Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. Green Chemistry 17(3): 1500-1509.
- Shahrak, M. N., Ghahramaninezhad, M. and Eydifarash, M. 2017. Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr (VI) ions from aqueous solution. Environmental Science and Pollution Research 24(10): 9624-9634.
- Srinivas, G., Krungleviciute, V., Guo, Z.-X. and Yildirim, T. 2014. Exceptional CO₂ capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume. Energy Environmental Science 7(1): 335-342.
- USEPA. 1999. Integrated risk information system (IRIS). EPA.
- USEPA. 2004. 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories.
- World Health Organization. 2004. Permethrin in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality.
- World Health Organization. 2011. Guidelines for drinking-water quality. 38: 427-430.
- Yaghi, O. and Li, H. 1995. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. Journal of the American Chemical Society 117(41): 10401-10402.

- Yan, J., Jiang, S., Ji, S., Shi, D. and Cheng, H. 2015. Metal-organic framework MIL-53 (Al): synthesis, catalytic performance for the Friedel-Crafts acylation, and reaction mechanism. Science China Chemistry 58(10): 1544-1552.
- Yang, Y., Cao, L., Li, J., Dong, Y., Wang, J. and Engineering. 2018. High-Performance Composite Monolith Synthesized via HKUST-1 Stabilized HIPEs and Its Adsorptive Properties. Macromolecular Materials 303(11): 1800426.
- Zhang, J., Yan, X., Hu, X., Feng, R. and Zhou, M. 2018. Direct carbonization of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks for efficient adsorption of Rhodamine B. Chemical Engineering 347: 640-647.
- Zhao, X., Ma, X. and Peng, X. 2019. Carbon nanofiber stringed hierarchical porous carbon polyhedrons flexible thin films for solar vapor generation. Applied Physics A 125(8): 537.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	จิรภิญญา โอทอง
วัน เดือน ปี เกิด	2 มิถุนายน 2537
สถานที่เกิด	นครศรีธรรมราช



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY