นุศวดี พจนานุกิจ. 2558. **การบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนสารหนูและไซยาไนด์โดยเหล็กประจุศูนย์ขนาดนาโนเคลือบบนไดอะตอมไมต์.** วิทยานิพนธ์ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

**อาจารย์ที่ปรึกษาดุษฎีนิพนธ์:** ผศ. ดร. อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์,
ผศ. ดร. กิติโรจน์ หวันตาหลา

## บทคัดย่อ

เหล็กประจุศูนย์ขนาดนาโนเคลือบบนไดอะตอมไมต์ (nZVI-D) เป็นตัวดูดซับที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อบำบัดสารตะกั่ว สารหนูและไซยาไนด์ในน้ำเสียสังเคราะห์ เนื่องจากเป็นตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง เหล็กประจุศูนย์ขนาดนาโนเคลือบบนไดอะตอมไมต์ ถูกเตรียมโดยวิธีการเอิบชุ่มไดอะตอมไมต์ด้วยสารละลายเหล็กซัลเฟต ต่อจากนั้นรีดิวซ์ตัวอย่างที่เอิบชุ่มแล้วด้วยสารละลายโซเดียมโบโมไฮไดส์ พบว่าการมีไดอะตอมไมต์ช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการรวมกันของเหล็กประจุศูนย์ขนาดนาโนเมตร (nZVI) และยังพบว่า nZVI มีลักษณะเป็นทรงกลมมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีและมีเสถียรภาพทางเคมี nZVI ที่เกิดขึ้นมีกระจายตัวบนพื้นผิวของไดอะตอมไมต์ที่ดี จากผลการทดลองการดูดซับพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการบำบัดตะกั่วได้ร้อยละ 100 เมื่อใช้ nZVI-D 1 กรัม ดูดซับสารละลายที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของตะกั่วที่ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 5 โดยใช้เวลาในการบำบัด 20 นาที นอกจากนี้ nZVI-D สามารถบำบัดอาซีเนตได้ถึงร้อยละ 96.96 ในเวลาการบำบัด 1 นาที โดยใช้พีเอชเริ่มต้นของสารละลาย 5.89 ปริมาณของตัวดูดซับ 0.882 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารหนูเริ่มต้น 325 ไมโครกรัมต่อลิตร ในขณะที่สามารถบำบัดอาซีไนด์ได้ถึงร้อยละ 100 ที่สภาวะพีเอชของสารละลาย 2.6 ปริมาณของตัวดูดซับ 0.925 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของสารหนูเริ่มต้น 1,175 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยใช้เวลา 1 นาทีเท่ากัน สุดท้ายเมื่อนำ nZVI-D มาใช้ในการบำบัดไซยาไนด์ พบว่าสามารถบำบัดไซยาไนด์ได้ถึงร้อยละ 99.64 โดยเวลาในการบำบัด 100 นาที ในขณะที่การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ ตะกั่ว อาซีเนต อาซีไนด์ และไซยาไนด์ พบว่าสอดคล้องกับสมการ Pseudo-Second Order และไอโซเทอมของการดูดซับสารดังกล่าวเป็นการดูดซับแบบ Langmuir จึงสามารถสรุปได้ว่าขั้นตอนการบำบัดสารดังกล่าวถูกควบคุมโดยการดูดซับแบบเคมี และการถ่ายเทมวล ซึ่งการดูดซับเป็นแบบการดูดซับเพียงชั้นเดียว

กลไกของการดูดซับตะกั่วและสารหนูทั้งสองชนิดถูกเสนอโดยใช้ข้อมูลของ XPS พบว่าสามารถแบ่งกลไกการดูดซับออกได้เป็น 3 ส่วนคือ 1. ออกไซด์ของโลหะหนัก ($Pb^{2+}$ $As^{5+}$ และ $As^{3+}$) ถูกออกซิไดซ์เป็นโลหะประจุศูนย์ ($Pb^{0}$ และ $As^{0}$) ต่อจากนั้นจึงตกตะกอนบนพื้นผิวของ nZVI-D 2. ไอออนของเหล็กออกไซด์ทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโลหะหนัก อยู่ในรูปของ FeOMeOH, MeO-Fe $MeO_2$-$Fe_2O_3$ และ MeO-FeOOH บนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ 3. ออกไซด์ของโลหะหนัก ($Pb^{2+}$ $As^{5+}$ และ $As^{3+}$) ทำปฏิกิริยากับซิลิกาและอะลูมินาที่อยู่ในโครงสร้างของไดอะตอมไมต์ก่อให้เกิด $MeO_2$-Si MeO-Si $Me(OH)_2$-Al และ $MeO_2$-$Al_2O_3$ บนพื้นที่ผิวของไดอะตอมไมต์ ซึ่ง Me คือ โลหะหนักที่ถูกดูดซับ ในขณะที่การบำบัดไซยาไนด์จะมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันร่วมด้วยโดยใช้ nZVI-D เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า nZVI-D สามารถใช้เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพดีอย่างมากในการกำจัดสารตะกั่ว สารหนูและไซยาไนด์เพราะมีราคาไม่สูง มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูง และใช้เวลาในการดูดซับและทำปฏิกิริยาลดลง

Nusavadee Pojananukij. 2015. **Arsenic and Cyanide Removal from Wastewater by Nano Zero-valent Iron Coated Diatomite**. Doctor of Philosophy Thesis in Chemical Engineering, Graduate School, Khon Kaen University.

**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Dr. Arthit Neramittagapong,
Asst. Prof. Dr. Kitirote Wantala

# ABSTRACT

A nanosized zero-valent iron coated on diatomite (nZVI-D) was synthesized for removing of lead, arsenic, and cyanide in synthetic wastewater due to nZVI-D has a large surface area and a high reactivity. The nZVI-D was prepared by impregnation of diatomite with iron sulphate solution, and followed by reducing the impregnated sample with sodium borohydride. The present of diatomite could prevent the migration of the nZVI particles. The results showed that the spherically particles of nZVI dispersed on the surface of diatomite with an average size of approximately 50 nm were formed. It exhibited a good mechanical strength and a chemical stability. The nZVI-D showed an excellent performance for $Pb^{2+}$ removal of 100% at 1 g of nZVI-D, initial $Pb^{2+}$ concentration of 100 mg/L, initial pH solution of 5 and treatment time for 20 min. In addition, the optimal condition of $As^{5+}$ removal was initial pH solution of 5.89, adsorbent dosage of 0.882 g/L, initial As concentration of 325 µg/L which 96.96% of $As^{5+}$ could be eliminated in 1 min. An $As^{3+}$ can be removal completely in 1 min by using the amount of nZVI-D of 0.925 g/L, pH 2.6 and initial concentration of 1,175µg/L. Finally, nZVI-D was used to remove contaminated cyanide in wastewater. The uptake of cyanide using nZVI-D was 88.00% at 50 min and 99.64% at 100 min. The adsorption kinetics and adsorption isotherm of $Pb^{2+}$, $As^{5+}$, $As^{3+}$ and cyanide were found to follow the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm, respectively. It can be concluded that the removal process was controlled by mass transfer and adsorption process which has monolayer adsorption and chemisorptions.

Therefore, the mechanism of lead and arsenic adsorption was proposed by using XPS data. It was suggested that there were 3 stages of adsorption, (I) heavy metal oxide ($Pb^{2+}$,$As^{5+}$ and $As^{3+}$) were oxidized to heavy metal foil ($Pb^{0}$ and $As^{0}$) and

precipitated on the surface of nZVI, (II) ferrous ions reacted with the heavy metal oxide to form FeOMeOH, MeO-Fe, $MeO_2$-$Fe_2O_3$, and MeO-FeOOH species on nZVI-D surface, and finally, (III) heavy metal ions ($Pb^{2+}$,$As^{5+}$ and $As^{3+}$) turned to form $MeO_2$-Si, MeO-Si, $Me(OH)_2$-Al, and $MeO_2$-$Al_2O_3$ on diatomite surface which Me refered to heavy metal ions. While the treatment of cyanide used oxidation method together with adsorption process over nZVI-D catalyst. In conclusion, nZVI-D could be used as an efficient adsorbent for the removal of lead, arsenic, and cyanide because of high performance, low cost and low reaction time.