



รายงานการวิจัย

การศึกษาการใช้เปอร์ซัลเฟตที่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพโดยการควบคุมการปล่อย
ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จุดกำเนิด (ISCO) เพื่อบำบัดสารเคมีตกค้าง

(Evaluation of enhanced persulfate-ISCO performance by using
controlled-release activated persulfate to remove chemical residuals in
the subsurface)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ชนัตต์ โชคเจริญรัตน์

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

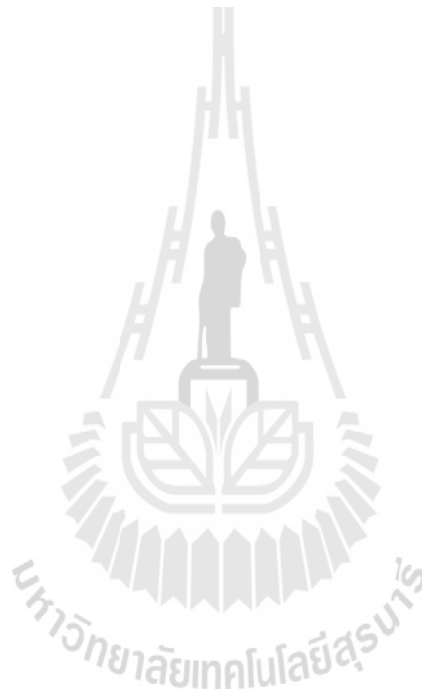
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2558

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การศึกษาการใช้เปอร์ซัลเฟตที่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพโดยการควบคุมการปล่อยในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จุดกำเนิด (ISCO) เพื่อบำบัดสารเคมีตกค้าง” ฉบับนี้เสร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เป็นทุนนักวิจัยรุ่นใหม่ประจำปี พ.ศ. 2557 และได้รับความอนุเคราะห์ด้านสถานที่และอุปกรณ์เครื่องมือรวมถึงครุภัณฑ์วิทยาศาสตร์จากสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



อ.ดร. ชนัตต์ โชคเจริญรัตน์
หัวหน้าโครงการวิจัย

บทคัดย่อภาษาไทย

เทียนเปอร์ซัลเฟตที่มีการกระจายตัวอย่างช้าๆ (slow-release) เป็นเทคโนโลยีที่เกิดขึ้นใหม่และถูกใช้ในการนำพาสารออกซิแดนซ์เพื่อฟื้นฟุน้ำใต้ดิน จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเทียน slow-release persulfate (PS) ในการบำบัดสารอินทรีย์ที่มีการปนเปื้อนในระยะยาว และเกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ คุณลักษณะของเทียน slow release persulfate คืออัตราส่วน (1:3 wt/wt, วัสดุ : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) โดยมีการใช้ร่วมและไม่ใช้ร่วมกับ zero-valent iron (ZVI) ในอัตราส่วน (1:4.7 wt/wt, วัสดุ : Fe^0) และดำเนินการทดลองภายใต้สภาวะ batch เพื่อทำการทดสอบ ผลการทดลองแสดงว่าเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ในช่วงแรกทำให้เกิดการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตในปริมาณที่มากโดยมีความเข้มข้นสูงถึง 5,000 มิลลิกรัมต่อลิตรซึ่งมากเพียงพอที่จะทำการบำบัดสารอินทรีย์ที่มีการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมได้ ซึ่งเทคโนโลยีการบำบัด ณ สถานที่นี้สามารถทำการบำบัดเมทิลออเรนจ์ในน้ำที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งใช้เป็นต้นแบบในการศึกษาในครั้งนี้สามารถบำบัดเมทิลออเรนจ์ได้สมบูรณ์ภายใน 50 ชั่วโมง การประยุกต์ใช้ในการบำบัดได้จัดเรียงเทียนแบบชุดในแนวตั้ง (PS+ZVI) ในถังจำลองการไหลของน้ำ 2 มิติ โดยมีการบรรจุทราย (70x30x3 ซม.) ใช้อัตราการไหล 2 มิลลิตรต่อนาที ได้ทำการศึกษารูปแบบการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตและบริเวณที่มีการทำปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงว่าเมื่อเปอร์ซัลเฟตได้กระจายตัวไปยังด้านล่างของถังส่งผลให้ความเข้มข้นของเมทิลออเรนจ์ลดลงถึง 90% ภายในเวลา 36 ชั่วโมงจากการเก็บตัวอย่างของจุดเก็บตัวอย่างจากถังจำลองการไหลของน้ำ 2 มิติ และจุดปล่อยสารละลายออกจากถังจำลองการไหลของน้ำ 2 มิติ จากการศึกษาอายุการใช้งานของเทียนพบว่าอัตราส่วนของเปอร์ซัลเฟตในการใช้ร่วมกับ ZVI นี้ไม่จำเป็นต้องมีการเติมสารออกซิแดนซ์ลงไปทดแทน จากผลการทดลองได้สนับสนุนว่าการใช้เทียน slow-release เปอร์ซัลเฟตร่วมกับ ZVI สามารถนำไปใช้งานได้ง่ายเพื่อใช้ในการบำบัดน้ำใต้ดินที่มีการปนเปื้อนในระยะยาวได้

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

A slow-release oxidant candle is an emerging technology being used to deliver chemical oxidants for groundwater remediation. The objective of this study was to quantify the efficacy of slow-release persulfate candles to treat an organic contaminant in a long-term and controlled manner. The release characteristics of slow-release persulfate candles (1:3, wt/wt, paraffin:Na₂S₂O₈) with and without ZVI candles (1:4.7, wt/wt, paraffin:Fe⁰) under batch conditions were quantified. Batch results showed that PS+ZVI candles initially released a large mass of PS with concentrations reaching 5,000 mg/L, which would be sufficient to treat most prominent organic contaminants. This passive in-situ technology was able to completely degrade an aqueous solution of methyl orange (MO, 100 mg/L), which served as an organic contaminant surrogate, in 50 h. By using a stacked array of PS+ZVI candles in a saturated sand tank (70 x 30 x 3 cm) with 2 mL/min flow rate and spatially sampling throughout the tank with time, the PS distribution pattern and zone of influence were determined. Results showed the uneven PS distribution toward the bottom of the tank and MO concentration decreased by 90% in 36 h from both the sampling array and the effluent ports from the 2D-tank. A longevity study projected that using this PS+ZVI formula to create candles will negate the need for oxidant replenishment. These results support the use of the slow-release PS+ZVI candles as a practical approach for long-term in situ remediation of contaminated aquifers.

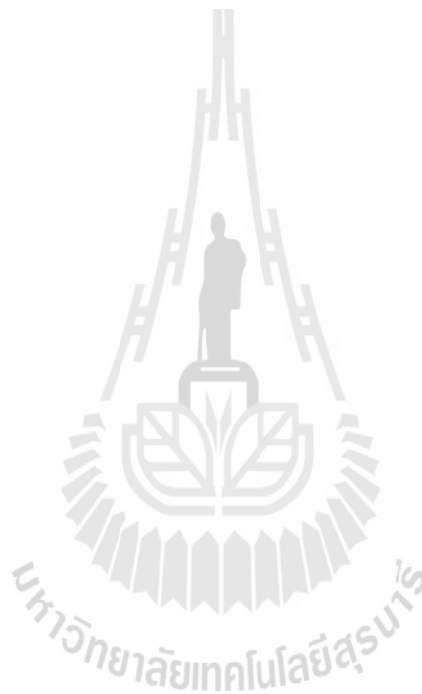
สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1. ที่มาและความสำคัญของปัญหาการวิจัย	1
2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
3. ขอบเขตของการวิจัย	3
4. วิธีดำเนินการวิจัย	3
5. ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	6
บทที่ 2 ปรัชญาบรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	12
1. การทดลองขั้นเตรียมการ	12
▪ การศึกษาหาสารอินทรีย์ที่นำมาใช้เป็นสารต้นแบบ	
▪ ออกแบบและสั่งทำชุดการทดลองสำหรับ 2D-Tank	
▪ การเตรียมสารเคมี	
▪ การตรวจวัด ติดตามความเข้มข้นของสารเคมี	
2. การเตรียมเทียนควบคุมการปล่อย เปอร์ซัลเฟต และ เทียนหลักศูนย์	17
3. การทดลองแบบ Batch experiment	19
▪ การเลือกสัดส่วนที่เหมาะสมของเทียน PS และ ZVI	
▪ การประมาณอายุของ Persulfate candle	

▪ การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่าง Methyl orange กับ Persulfate candle	
4. การทดลองแบบ Transport Experiment.....	23
▪ การออกแบบและการสร้าง ถังจำลองการไหลของน้ำ 2 มิติ (2D-Tank)	
▪ การศึกษาการกระจายตัวของ Persulfate candle และการสลายตัวของ Methyl Orange ในถังจำลองการไหล	
บทที่ 4 ผลการศึกษาและการอภิปรายผล	27
1. การเลือกสัดส่วนของเทียน โดยศึกษาจากการกระจายตัวของ Persulfate	27
2. การประมาณอายุของ Persulfate candle	32
3. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา	35
4. การทดลองในถังจำลองการไหล	39
▪ การกระจายตัวของ PS+ZVI ใน 2D-tank	
▪ การสลายตัวของ MO หลังการบำบัดด้วย PS+ZVI ใน 2D-tank	
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	43
1. สรุปผลการศึกษา.....	43
2. ข้อเสนอแนะ.....	44
บรรณานุกรม	45
ภาคผนวก	53
ภาคผนวก ก ภาพประกอบโครงการ	
ภาคผนวก ข ผลงานตีพิมพ์ในวารสาร Environmental Engineering Science	
ประวัติผู้วิจัย	76

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	โครงสร้างและคุณสมบัติด้านเคมี-กายภาพเบื้องต้น13
ตารางที่ 2	แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตเฉลี่ยที่ถูกปล่อยออกมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟต.....31
ตารางที่ 3	แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ในการบำบัดในการทดลองแบบ batch experiment.....38



สารบัญรูป

รูปที่ 1	ชุดทดลองการเตรียม Controlled-release activated persulfate.....5
รูปที่ 2	In Situ Chemical Oxidation หรือ ISCO.....9
รูปที่ 3	สีของ Methyl Orange เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pH.....13
รูปที่ 4	ชุดทดลอง 2D-Tank.....15
รูปที่ 5	แสดงวิธีหาค่าความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟต ด้วยวิธี Colorimetric Method.....16
รูปที่ 6	แสดงการทำ Standard Curve ของเปอร์ซัลเฟต.....17
รูปที่ 7	ชุดแสดงการทำ Controlled-release activated persulfate(Persulfate and ZVI candle).....18
รูปที่ 8	แสดงการหล่อเทียนเปอร์ซัลเฟต เทียนเปอร์ซัลเฟตที่ทำเสร็จแล้วในแต่ละอัตราส่วน และ เทียนหลักศูนย์.....19
รูปที่ 9	แสดงตัวอย่างการทดลองเพื่อศึกษาการกระจายตัวของเทียนเปอร์ซัลเฟต.....20
รูปที่ 10	แสดงการบำบัด Methyl Orange ของ Persulfate candle.....23
รูปที่ 11	แสดงการออกแบบ Transport experiment.....24
รูปที่ 12	แสดงการทำการทดลอง Transport experiment และแสดงตำแหน่งของ candle.....26
รูปที่ 13	แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตที่ถูกปล่อยออกมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟตและเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ที่เวลา 1 ชั่วโมงและ 120 ชั่วโมง.....29
รูปที่ 14	แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตที่ถูกปล่อยออกมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟตและเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI.....30
รูปที่ 15	แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟต และความเข้มข้นแบบอัตราส่วน (Cr) ในน้ำ.....33
รูปที่ 16	แสดงการคำนวณค่า Cr เป็นระยะเวลา 2 ปี.....34
รูปที่ 17	แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมธิลออเรนจ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มก./ล. เมื่อถูกบำบัดด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟตที่มีการใช้ปริมาณของ ZVI ที่แตกต่างกัน.....37
รูปที่ 18	แสดงการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตจากเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ในถังแบบ 2 มิติ ที่เวลา 2 6 12 24 และ 36 ชั่วโมง.....41
รูปที่ 19	แสดงการความเข้มข้นของเมธิลออเรนจ์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อถูกบำบัดด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ที่เวลา 2 6 12 24 และ 36 ชั่วโมง.....42

บทที่ 1

บทนำ

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหาการวิจัย

จังหวัดนครราชสีมา มีพื้นที่ประมาณ 20,493 ตารางกิโลเมตร ประมาณ 70% ของพื้นที่นั้น ประชาชนใช้สอยเป็นพื้นที่เกษตรกรรม การเพาะปลูกพืชที่สำคัญคือ ข้าว มันสำปะหลัง และข้าวโพด เป็นต้น เนื่องจากพื้นที่ของจังหวัดเป็นที่ราบสูงเกิดจากการยกตัวของแผ่นดินสลับกับเนินเขา ภูมิอากาศจึงค่อนข้างไม่แน่นอน โดยเฉพาะปริมาณน้ำฝนซึ่งถือเป็นปัจจัยหลักในการทำเกษตรกรรม ส่งผลให้เกิดวิกฤตขาดแคลนน้ำบ่อยครั้ง ฉะนั้นเพื่อเป็นการรักษาผลผลิตให้ได้มากคงเดิม เกษตรกรจึงจำเป็นต้องป้องกันมิให้สูญเสียผลผลิตทางการเกษตรไปจากสาเหตุอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากศัตรูพืช เกษตรกรจึงจำเป็นต้องใช้ยาปราบศัตรูพืชอยู่เป็นประจำเพื่อพยายามรักษาผลผลิตให้คงที่หรือมากขึ้นกว่าเดิม จึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่พื้นที่ทำการเกษตรในจังหวัดจะประสบปัญหาการปล่อยมลสารต่างๆ ชนิดลงสู่สิ่งแวดล้อมทั้งในดินและในน้ำ ซึ่งสามารถถูกน้ำฝนชะไหลลงสู่พื้นที่ต่ำหรือแหล่งเก็บน้ำผิวดินและน้ำใต้ดินได้ในที่สุด ปัจจุบันยาปราบศัตรูพืชที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในประเทศไทยนั้นแบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม เช่นกลุ่มออร์การ์โนฟอสเฟต ออร์การ์โนคลอรีน กลุ่มไพโรอะซีน กลุ่มคาร์บาเมต เป็นต้น สารเคมีแต่ละชนิดที่ใช้นั้นออกฤทธิ์ต่อศัตรูพืชแตกต่างกันไป เกษตรกรไทยส่วนใหญ่จึงไม่ได้ยึดติดกับยาปราบศัตรูพืชชนิดใดชนิดหนึ่งเพียงอย่างเดียว ดังนั้นผู้วิจัยมีแนวคิดที่จะกำจัดการปนเปื้อนของยาปราบศัตรูพืชที่จะแพร่กระจายลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ โดยพิจารณาถึงยาปราบศัตรูพืชที่ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในประเทศไทยเป็นหลัก จากนั้นจึงนำเอาสารเคมีที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้สูง (สารออกซิแดนท์) มาศึกษาการบำบัดสารปราบศัตรูพืชดังกล่าว โดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จุดกำเนิด (In situ chemical oxidation, ISCO)

ISCO เป็นการบำบัดที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในประเทศสหรัฐอเมริกา เหมาะสำหรับสถานที่ที่มีการปนเปื้อนที่สามารถระบุตำแหน่งได้ สารเคมีบางชนิดนั้นมีวิธีการบำบัดที่ราคาไม่แพงมากนัก เมื่อสารเคมีสัมผัสกับสารอินทรีย์ วิศวกรคาดหวังให้การบำบัดเป็นไปอย่างสมบูรณ์กล่าวคือเกิด

Mineralization ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นอันตรายต่อสภาพแวดล้อม (เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลผลิตสุดท้าย) ทั้งนี้สารอินทรีย์บางชนิดที่มีโครงสร้างสูตรโมเลกุลซับซ้อน ไม่สามารถถูกออกซิไดซ์โดยสารออกซิแดนซ์ทำให้เกิดการบำบัดที่สมบูรณ์ได้ แต่สารออกซิแดนซ์สามารถเปลี่ยน โครงสร้างสารอินทรีย์ดังกล่าวจากโครงสร้างที่ซับซ้อนให้กลายเป็น โครงสร้างที่ง่ายต่อการบำบัดโดยวิธีทางธรรมชาติโดยจุลินทรีย์ (วิธีทางชีวภาพ) ได้ ฉะนั้น ISCO จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมกับการบำบัดสารปนเปื้อนในดินและน้ำใต้ดินอย่างมาก

สารออกซิแดนซ์ที่ผู้วิจัยเลือกใช้คือ Persulfate anion ($S_2O_8^{2-}$) ซึ่งเป็นสารออกซิแดนซ์ที่มีความสามารถในการบำบัดสูง เนื่องจากมีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานที่สูง (Standard reduction potential, $E^0 = +2.10$ V) เป็นรองเพียงแก่ OH^{\cdot} เท่านั้น $S_2O_8^{2-}$ สามารถนำมาใช้บำบัดได้ทันทีแต่หากมีการกระตุ้น Persulfate โดยใช้สารเคมีเพิ่มเติม เช่น Hydrogen peroxide (H_2O_2), Fe^0 , $Fe(II)$, หรือ $Fe(III)$ หรืออาจจะใช้การเพิ่มค่าพีเอช การเพิ่มความร้อนในการกระตุ้นปฏิกิริยา (Activator) $S_2O_8^{2-}$ จะถูกเปลี่ยนเป็น Persulfate radical ($SO_4^{\cdot-}$) ($E^0 = +2.60$ V) ซึ่งมีค่าศักย์รีดักชันที่สูงกว่า $S_2O_8^{2-}$ ทันที (Berlin, 1986)

การบำบัดยาปราบศัตรูพืชด้วย $S_2O_8^{2-}$ หรือ $SO_4^{\cdot-}$ นั้น วิศวกรเริ่มให้ความสำคัญมากขึ้นอันเนื่องมาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงมากของ $SO_4^{\cdot-}$ แต่ทั้งนี้การหาตัวกระตุ้นที่เหมาะสมและให้ประโยชน์ที่สูงสุดในด้านระยะเวลาการบำบัดและค่าใช้จ่ายนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของสารปราบศัตรูพืชตามที่ได้กล่าวไปแล้วนั้น ยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก ประกอบกับปัจจุบันมีการพัฒนาการควบคุมการปล่อยสารออกซิแดนซ์เรียกว่า Controlled-Release เข้ามาแทนที่ ISCO แบบดั้งเดิม (การฉีดสารออกซิแดนซ์ลงสู่ใต้ดิน) เพื่อให้ปริมาณสารออกซิแดนซ์ที่ค่อยๆ กระจายตัวออกมาบำบัดสารปนเปื้อนที่ต้องการบำบัดอย่างช้าๆ Christensen et al. (2011) และ Kambhu et al. (2012) ได้ทำการวิจัยโดยใช้ Controlled-Release oxidant ในการบำบัดสารจำพวกกลุ่มสารอินทรีย์ระเหยง่ายจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม (VOC; Volatile organic compounds) และ กลุ่มBTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) ซึ่งทั้งสองกลุ่มนั้นอยู่ในกลุ่มสารระเหยง่ายแต่ยังไม่เคยมีการวิจัยเกี่ยวกับการใช้ Controlled-Release persulfate กับยาปราบศัตรูพืชที่ตกค้างในดินมาก่อนซึ่งถือเป็นปัญหาการเกิดมลพิษของดินในประเทศเกษตรกรรมอย่างประเทศไทยที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ ผู้วิจัยจึงหวังว่าภายหลังเสร็จสิ้นโครงการนี้ผู้วิจัยจะสามารถเผยแพร่องค์ความรู้ใหม่ให้เป็นประโยชน์ในการใช้ในโครงการ การบำบัดสารเคมีอินทรีย์ชนิดอื่นๆต่อไปได้อีก ฉะนั้นทางผู้วิจัยจึงเห็นความสำคัญของการใช้ persulfate ในการ

บำบัด สารปราบศัตรูพืชที่ตกค้างในดิน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ Controlled-Release persulfate มาใช้แทนเทคโนโลยี ISCO อันจะเป็นประโยชน์ในด้านการพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ และเพื่อเป็นประโยชน์กับผู้สนใจ และนักวิจัยท่านอื่นในอนาคตได้

2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 2.1 เพื่อศึกษาการกระจายตัวของ Persulfate ที่ถูกควบคุมการปล่อยสารแบบช้า ๆ Controlled-release persulfate
- 2.2 เพื่อศึกษาการบำบัดสารเคมีที่ตกค้างโดยใช้ Controlled-release persulfate ในดินในภาวะอุ้มน้ำแบบอิมตัวในถังจำลองการไหลของน้ำ 2 มิติ (2D-Tank)

3. ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาประสิทธิภาพของ Controlled-release persulfate ในการบำบัดสารเคมีที่ตกค้างในน้ำและในดิน การวิจัยนี้จะใช้ Controlled-release persulfate มาสลายตัว Methyl orange ซึ่งเป็นสารเคมีอินทรีย์ต้นแบบที่ปนเปื้อนอยู่ใน 2D-Tank แต่ทั้งนี้จะมีการใช้ Controlled-release persulfate บำบัดสารปราบศัตรูพืช ซึ่งสารปราบศัตรูพืชที่จะใช้เป็นสารกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตที่ยังมีใช้ในประเทศไทย

4. วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการดำเนินการวิจัยออกเป็นส่วนย่อยๆ จำนวนทั้งสิ้น 3 ส่วน เพื่อให้การทดลองแต่ละลำดับขั้นเป็นไปตามความเหมาะสมของแต่ละวัตถุประสงค์ กล่าวคือ การทดลองขั้นเตรียมการทดลองแบบ Batch และการทดลองแบบ Transport ในส่วนนี้จะสรุปเพียงคร่าวๆ เท่านั้น โดยจะมีการกล่าวถึงแต่ละการทดลองโดยละเอียดใน บทที่ 3 ต่อไป

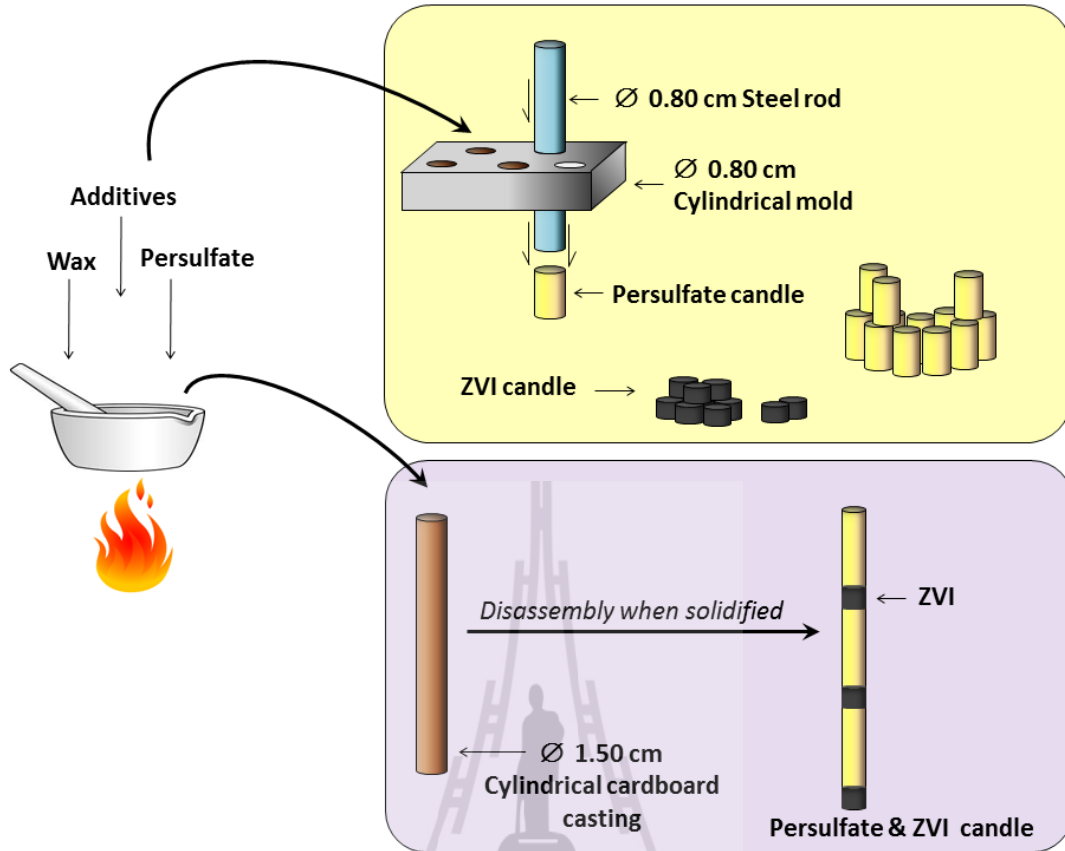
4.1 การทดลองขั้นเตรียมการ

เป็นการทดลองเริ่มต้นก่อนเริ่มการทดลองจริง เพื่อเตรียมความพร้อมต่างๆ เช่น การศึกษาหาสารอินทรีย์ดินแบบเพื่อนำมาใช้เป็นตัวแทนของสารปราบศัตรูพืชชนิดออร์กาโนฟอสเฟต การออกแบบและสั่งทำชุดการทดลองสำหรับ 2D-Tank เพื่อทำเป็นแบบจำลองการเคลื่อนตัวของสารในดิน การเตรียมสารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการศึกษาในโครงการนี้ เช่น สารโซเดียมเปอร์ซัลเฟต ผงตะไบเหล็กที่นำมาใช้เป็นหลักศูนย์ในการกระตุ้นการทำงานของเปอร์ซัลเฟตแอนไอออน สารเคมีอินทรีย์ดินแบบ สารเคมีอื่นๆ ที่ใช้ในการเปลี่ยนสีของสารเปอร์ซัลเฟตเพื่อนำไปวัดความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟต

4.2 การเตรียม Controlled-release activated persulfate (Persulfate and ZVI candle)

แท่งเทียนเปอร์ซัลเฟต (Controlled-release activated persulfate) ที่จะนำมาใช้เป็นตัวปล่อยสารเปอร์ซัลเฟตอย่างช้าๆ เมื่อแท่งเทียนนี้สัมผัสกับน้ำ แท่งเทียนนั้นประกอบด้วยสารเคมีเพียงสองชนิดคือ สารโซเดียมเปอร์ซัลเฟตและขี้ผึ้งหรือ Paraffin แต่หากเป็นเทียนที่ใช้ในการกระตุ้นเปอร์ซัลเฟตจะใช้สารอีกสองชนิดคือ เหล็กศูนย์ (Fe^0) และ Paraffin ในการทำเทียน ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงวิธีการทำแท่งเทียนดังกล่าว รวมถึงแบบหล่อที่ใช้ ส่วนผสมต่างๆ ที่เลือกใช้ เพื่อหาอัตราส่วนผสมของเทียนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการนำไปบำบัดสารเคมีอินทรีย์ดินแบบ แล้วจึงนำอัตราส่วนของเทียนชนิดนี้ไปศึกษาในการทดลองขั้นต่อไป

หลักการผลิต Controlled-release activated persulfate (เทียน Persulfate ใช้ร่วมกับ ZVI) นั้นใช้หลักการทำเทียนซึ่งประยุกต์มาจากงานของ Kambhu et al. (2012) ฉะนั้นต่อไปนี้จะกล่าวถึง Controlled-release activated persulfate (เทียน Persulfate ใช้ร่วมกับ ZVI) ว่าเทียน Persulfate ส่วนประกอบหลักที่สำคัญในการทำเทียนคือ Paraffin wax และ Sodium Persulfate ($Na_2S_2O_8$) ในอัตราส่วนที่เท่ากันทุกการทดลอง ซึ่งวิธีการผลิตเทียน Persulfate ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ชุดทดลองการเตรียม Controlled-release activated persulfate (Persulfate and ZVI candle)

4.3 การทดลองแบบ Batch Study

ในหัวข้อนี้เป็นการทดลองภายในห้องปฏิบัติการ ในภาชนะปิดอยู่กับที่ เช่น Erlenmeyer flask เพื่อศึกษาการกระจายตัวของเทียนที่ได้เลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมแล้ว การศึกษาอายุของเทียนเปอร์ซัลเฟตว่าสามารถปล่อยสารเปอร์ซัลเฟตเพื่อบำบัดสารปนเปื้อนได้นานเท่าไร ในส่วนการทดลองนี้มีการทดลองใช้สารเคมีอินทรีย์ต้นแบบจริง เพื่อศึกษาถึงการลดลงของสารเคมีดังกล่าวเมื่อได้รับการบำบัดโดยสารเปอร์ซัลเฟตทั้งที่ถูกปลดปล่อยมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟต และการลดลงของสารเคมีเมื่อได้รับการบำบัดโดยสารเปอร์ซัลเฟตในสารละลาย

4.4 การทดลองแบบ Column Study (2D-Tank)

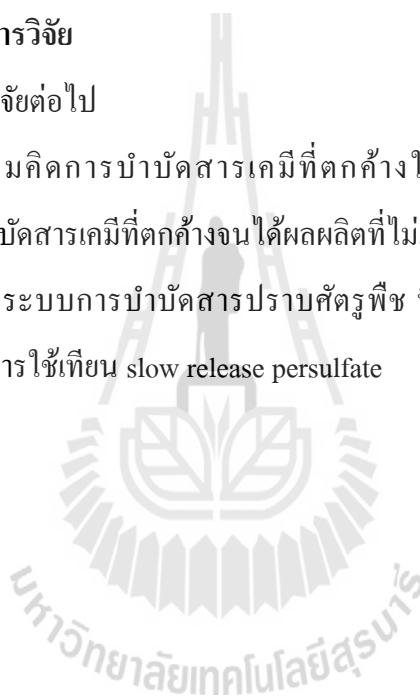
ในหัวข้อนี้เป็นการทดลองภายในห้องปฏิบัติการ โดยทำในภาชนะระบบปิดอยู่กับที่ซึ่งเป็นการจำลองลักษณะให้เหมือนกับพื้นที่ใต้ดิน (Subsurface) เป็นการออกแบบพิเศษเพื่อให้สามารถเก็บตัวอย่างน้ำ ณ จุดใดๆ ของแบบจำลองได้ แบบจำลองนี้ใช้ในการศึกษาการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตออกจากแท่งเทียน Slow-release และใช้ในการศึกษาถึงปริมาณหรือความเข้มข้นที่ลดลงของสารต้นแบบ คือ Methyl Orange ซึ่งเป็นสีย้อมเมื่อได้รับสารเปอร์ซัลเฟตเทียบกับเวลาที่ผ่านไป

5. ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

5.1 เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป

5.2 เพื่อพัฒนากรอบความคิดการบำบัดสารเคมีที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อมที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดสารเคมีที่ตกค้างจนได้ผลผลิตที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

5.3 ทำให้ได้วิธีการพัฒนาระบบการบำบัดสารปราบศัตรูพืช ที่ปนเปื้อนในดินและน้ำโดยใช้เทคโนโลยีสะอาดจากการใช้เทียน slow release persulfate



บทที่ 2

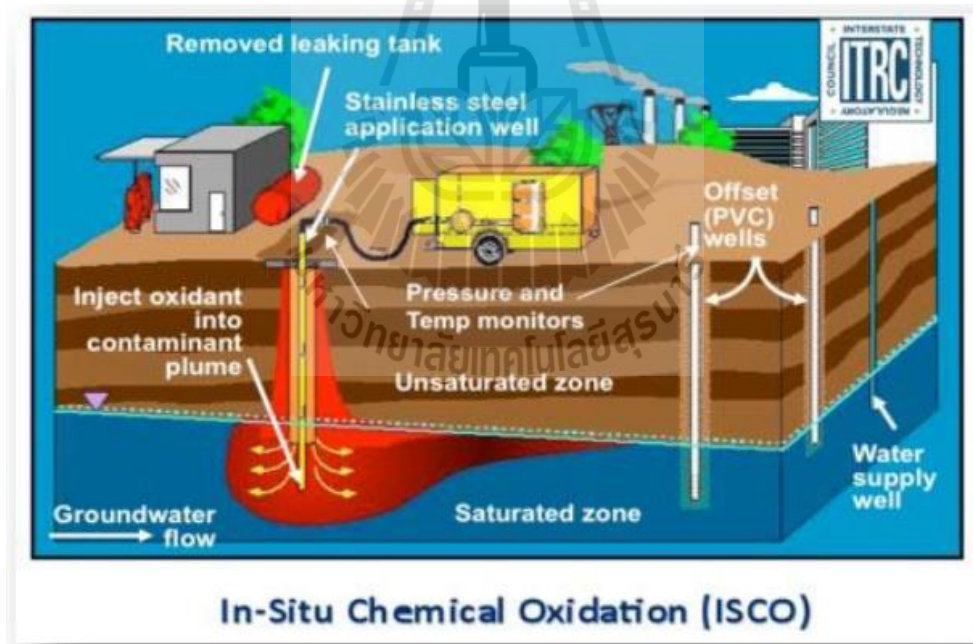
ปฐมนิเทศกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากประชากรในประเทศไทยส่วนใหญ่ประกอบอาชีพเกษตรกรรม จึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะต้องใช้น้ำสารปราบศัตรูพืชเพื่อควบคุมผลผลิตจากการเกษตร การเพาะปลูกพืชที่สำคัญของประเทศคือข้าว มันสำปะหลัง และข้าวโพด เป็นต้น ฉะนั้นเพื่อเป็นการรักษาผลผลิตให้ได้มากคงเดิม เกษตรกรจึงจำเป็นต้องป้องกันมิให้สูญเสียผลผลิตทางการเกษตรไปจากสาเหตุอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากศัตรูพืช เกษตรกรจึงจำเป็นต้องใช้น้ำสารปราบศัตรูพืชอยู่เป็นประจำเพื่อพยายามรักษาผลผลิตให้คงที่หรือมากขึ้นกว่าเดิม จึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่พื้นที่ทำการเกษตรในจังหวัดจะประสบปัญหาการปล่อยมลสารต่างๆ ชนิดลงสู่สิ่งแวดล้อมทั้งในดินและในน้ำ ซึ่งสามารถถูกน้ำฝนชะไหลลงสู่พื้นที่ต่ำหรือแหล่งเก็บน้ำผิวดินและน้ำใต้ดินได้ในที่สุด ปัจจุบันยาปราบศัตรูพืชที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในประเทศไทยนั้นแบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม เช่นกลุ่มออร์การ์โนฟอสเฟต กลุ่มออร์การ์โนคลอรีน กลุ่มไพโรอะซีน กลุ่มคาร์บาเมต เป็นต้น สารแต่ละชนิดที่ใช้นั้นออกฤทธิ์ต่อศัตรูพืชแตกต่างกันไป เช่น กลุ่มคาร์บาเมต ใช้ในการกำจัดแมลงเนื่องจากส่งผลโดยตรงต่อระบบประสาทของแมลงได้อย่างดี กลุ่มออร์การ์โนฟอสเฟต ใช้ในการกำจัดแมลงเช่นเดียวกันแต่ส่งผลรุนแรงมากกว่า กลุ่มออร์การ์โนคลอรีน เคยได้รับการนิยมนำมาใช้แพร่หลายในการกำจัดแมลงที่เป็นศัตรูของพืชแต่ด้วยโครงสร้างของสารทำให้สารนี้ตกค้างในธรรมชาติได้อย่างยาวนาน และอาจส่งผลต่อสิ่งมีชีวิตอื่นๆ ที่ไม่ใช่เป้าหมาย ทั้งยังสามารถส่งผลกระทบโดยเพิ่มปัจจัยเสี่ยงในการเป็นมะเร็งของมนุษย์อย่างมาก ปัจจุบันสารชนิดนี้ถูกสั่งห้ามใช้ทั่วโลก จากที่กล่าวมาข้างต้น สารแต่ละชนิดที่ใช้นั้นออกฤทธิ์ต่อศัตรูพืชแตกต่างกันไป เกษตรกรไทยส่วนใหญ่จึงไม่ได้ยึดติดกับยาปราบศัตรูพืชชนิดใดชนิดหนึ่งเพียงอย่างเดียว การปนเปื้อนจึงมีความรุนแรงมากยิ่งขึ้นตามปริมาณและชนิดของสารที่ใช้ ซึ่งตามปกติจะพิจารณาจากค่าครึ่งชีวิต (Half Life) ของสารชนิดนั้นว่าใช้ระยะเวลาการสลายตัวจนเหลือความเข้มข้นร้อยละ 50 เป็นเท่าใดหากสลายตัวได้ช้า และชนิดของสารปราบศัตรูพืชบางชนิดที่มีความคงทนต่อสภาวะสิ่งแวดล้อมที่ไม่เท่ากัน โดยสามารถแบ่งได้ดังนี้ คงทนสูง (ค่าครึ่งชีวิตมากกว่า 6 เดือน) คงทนปานกลาง (ค่าครึ่งชีวิต 6 สัปดาห์ ถึง 6 เดือน) คงทนเล็กน้อย (ค่าครึ่งชีวิต 2-6 สัปดาห์) และ ไม่คงทน (ค่าครึ่งชีวิตมากกว่า 6 เดือน) (McEwen, F.L & G.R. Stephenson, 1979)

จากข้อมูลของกรมวิชาการเกษตรได้รายงานการนำเข้าสารเคมีทางการเกษตรในปัจจุบันพบว่า ปริมาณการนำเข้าสารเคมีของไทยในปี 2550 มีปริมาณ 67,895 ตัน คิดเป็นมูลค่า 15,026.32 ล้านบาท และปี 2551 มีปริมาณ 66,563 ตัน คิดเป็นมูลค่า 19,181.75 ล้านบาท ซึ่งถือว่าอยู่ในระดับที่สูง ซึ่งหากไม่มีการควบคุมหรือเกษตรกรนำไปใช้อย่างไม่ถูกต้องจะเกิดความไม่ปลอดภัย นอกจากนี้ สุปราณี และคณะ (2518) ได้รายงานการใช้สารเคมีของเกษตรกรไทยพบที่มีการใช้สารเคมีกำจัดศัตรูพืชกันอย่างแพร่หลายได้แก่สารในกลุ่ม Organophosphate และ Carbamate ทั้งนี้เพราะสารทั้งสองประเภทมีพิษตกค้าง ในระยะที่ไม่นานเกินไป (วิภาวรรณ 2536) โดยจะมีปฏิริยาการเกิดพิษที่คล้ายคลึงกันคือสามารถทำปฏิริยยับยั้งการทำงานเอ็นไซม์ที่สำคัญของระบบประสาทคือ Cholinesterase ส่วนสารกลุ่ม Carbamate นั้นมีกลไกออกฤทธิ์แยกได้ 2 ประเภท คือ ประเภทที่หนึ่งเรียกว่าCholinesterase – Inhibiting Carbamate พบโดยทั่วไปในรูปของยาฆ่าแมลง ประเภทที่ 2 เรียกว่า non –cholinesterase inhibiting ซึ่งมีส่วนประกอบของ sulfur ผสมอยู่และนิยมใช้เป็นยากำจัดเชื้อรา (fungicides) และยากำจัดวัชพืช (herbicides) และ Carbamate ทั้งสองกลุ่มมีฤทธิ์ทาง Neurotoxicity แต่ชนิดที่สองจะมีความรุนแรงมากกว่า (สุปราณี และคณะ 2518) เมื่อร่างกายมนุษย์ได้รับสารเคมีกำจัดศัตรูพืชจะส่งผลให้ cholinesterase ลดลงทำให้ไม่สามารถทำงานได้ตามปกติจึงทำให้เกิดการสะสมของ Acetylcholine ที่จุดต่อระหว่างประสาท (Nerve ending) ตรงบริเวณ Neuromuscular junction เป็นผลทำให้ประสาทบริเวณดังกล่าวทำงานผิดปกติ โดยจะแสดงอาการปวดเมื่อยกล้ามเนื้อ ปวดศีรษะ ตามัว อ่อนเพลีย ปวดท้อง และถ้าได้รับสารเคมีกำจัดศัตรูพืชในปริมาณสูงมากอาจมีผลร้ายแรงเกิดอาการชักกระตุก และอาจเสียชีวิตได้

ในปี 2545 กองอาชีวอนามัย มีโครงการเฝ้าระวังโรคพิษจากสารกำจัดศัตรูพืชในเกษตรกรกลุ่มเสี่ยงทั่วประเทศโดยใช้กระดาษทดสอบ (Reactive paper) เพื่อหาสาร โคลินเอสเทอเรสอันเป็นเครื่องชี้วัดถึงปริมาณสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตและ คาร์บาเมทโดยการตรวจสอบหาระดับเอ็นไซม์โคลินเอสเทอเรสในเลือดของเกษตรกรทั่วประเทศจำนวน 456,420 คนพบว่าผู้มีความเสี่ยงและไม่ปลอดภัยมีจำนวน 84,760 คน คิดเป็นร้อยละ 15.21 ของเกษตรกรที่ได้รับการตรวจทั้งหมด ดังนั้นสารกลุ่มนี้จึงถือว่าเป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษสูงและส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของเกษตรกรโดยตรง ดังนั้นเพื่อเป็นการป้องกันสารดังกล่าวนี้เข้าสู่ระบบนิเวศทั้งในดิน และในน้ำ การกำจัดสารเคมีที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อมเหล่านี้จึงมีความจำเป็นเพื่อความปลอดภัยของมนุษย์โดยรวม

ปัจจุบันการบำบัดสารเคมีโดยการนำสารเคมีที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้สูง (สารออกซิแดนท์) โดยนำไปบำบัดในที่ที่มีการปนเปื้อน หรือเรียกนิยมเรียกกันว่า วิธีการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จุดกำเนิด (In situ chemical oxidation, ISCO) ดังรูปที่ 2 วิธีนี้เหมาะสำหรับสถานที่ที่มีการปนเปื้อนที่สามารถระบุตำแหน่งได้ สารเคมีบางชนิดนั้นก็มีวิธีการบำบัดที่ราคาไม่แพงมากนักเมื่อสารเคมีสัมผัสกับสารอินทรีย์ วิศวกรคาดหวังให้การบำบัดเป็นไปอย่างสมบูรณ์กล่าวคือเกิด Mineralization ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นอันตรายต่อสภาพแวดล้อม (เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลผลิตสุดท้าย) ทั้งนี้สารอินทรีย์บางชนิดที่มีโครงสร้างสูตรโมเลกุลซับซ้อน ไม่สามารถถูกออกซิไดซ์โดยสารออกซิแดนท์ให้เกิดการบำบัดที่สมบูรณ์ได้ แต่สารออกซิแดนท์สามารถเปลี่ยนโครงสร้างสารอินทรีย์ดังกล่าวจากโครงสร้างที่ซับซ้อนให้กลายเป็นโครงสร้างที่ง่ายต่อการบำบัดโดยวิธีทางธรรมชาติโดยจุลินชีพ (วิธีทางชีวภาพ) ได้ ฉะนั้น ISCO จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมกับการบำบัดสารปนเปื้อนในดินและน้ำใต้ดินอย่างมาก

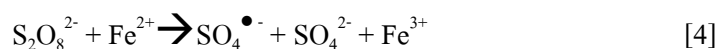
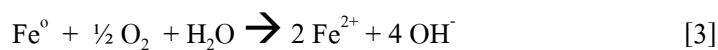


รูปที่ 2 In Stu Chemical Oxidation หรือ ISCO

(ที่มา: <http://www.regensis.co.uk/products/in-situ-chemical-oxidation-isco/>

เข้าถึงเมื่อวันที่ 1 มิถุนายน 2558)

การบำบัดทางเคมีแต่ละวิธีมีข้อดีและเสียแตกต่างกันไปดังนี้เช่น การปรับปรุงคุณภาพของโรงบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยน้ำทิ้งโดยใช้ระบบก๊าซโอโซนซึ่งเป็นออกซิแดนต์ที่มีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากมีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานที่สูง (Standard reduction potential, $E^0 = +2.10$ V) แต่วิธีนี้มีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการที่สูงมากโดยเฉพาะการใช้พลังงานไฟฟ้าในการผลิตก๊าซโอโซน การบำบัดด้วยด่างทับทิม หรือ Permanganate (MnO_4^- , $E^0 = +1.70$ V) ซึ่งก่อให้เกิดสีตกค้าง (สีม่วง) ในสิ่งแวดล้อม รวมถึงก่อให้เกิดปริมาณแอมงานีสและแอมงานีสไดออกไซด์ตกค้างในดินสูง การบำบัดโดยใช้ Fenton Oxidation ซึ่งผลิตที่ได้เป็นสารที่มีค่าศักย์รีดักชันที่สูงคือมีความเป็นสารออกซิแดนต์ที่มีความแรงในการชิงอิเล็กตรอนจากสารอินทรีย์คือ Hydroxyl radical (OH^\bullet ; $E^0 = +2.80$ V) แต่เนื่องจากความเสถียรของอนุมูลอิสระชนิดนี้ไม่นานเพียงพอ จึงทำให้ OH^\bullet สามารถแตกตัวและสลายตัวเองไปอย่างรวดเร็ว ตัวออกซิแดนต์ที่มีค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานที่สูงเป็นรองจาก OH^\bullet คือ Persulfate radicals ($SO_4^{\bullet-}$) ($E^0 = +2.60$ V) ที่เกิดจากการกระตุ้น Persulfate anion ($S_2O_8^{2-}$) ด้วยปัจจัยภายนอก (Activator) โดยตัว $S_2O_8^{2-}$ เติมนั้นมีความสามารถในการบำบัดสูงอยู่แล้ว ($E^0 = +2.10$ V) ดังสมการที่ 1 แต่หากมีการกระตุ้น Persulfate โดยใช้ Activator ให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเพียงหนึ่งตัว Persulfate จะเปลี่ยนเป็น Persulfate radical ($SO_4^{\bullet-}$) ดังสมการที่ 2 ตัวอย่างการใช้ Activator ได้แก่ การใช้ความร้อน การใช้โลหะทรานซิชัน (Huang et al., 2002; Anipsitakis and Dionysiou, 2004; Hou et al., 2012; Wu et al., 2012) หรือการใช้ Zero valent iron (Fe^0) หรือ Fe^{2+} หรือควบคู่กัน ดังสมการที่ 3-4 การกระตุ้นด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) (Lau et al., 2007; Chan et al., 2010; Shih et al., 2012; Gao et al., 2012) ข้อดีของกระบวนการ UV/Persulfate นี้คือปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นจากสารออกซิแดนต์คุณภาพสูงถึงสองตัว คือ OH^\bullet และ $SO_4^{\bullet-}$ ซึ่งถูกสร้างภายใต้แสงยูวี (Berlin, 1986) ดังสมการที่ 5-6 และการเพิ่มความเข้มข้นอัลคาไลน์โดยการเพิ่มค่าพีเอช เป็นต้น





ฉะนั้นการเลือกใช้ Persulfate และตัวกระตุ้นที่เหมาะสมจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก ในการบำบัดสารเคมีที่ตกค้างในดินนั้น งบประมาณการบำบัดที่ต้องใช้ในการบำบัดหลีกเลี่ยงไม่พ้นค่าดำเนินการ และค่าสารเคมี การใช้สารกระตุ้นที่หาได้ง่าย สะดวก และประหยัดค่าใช้จ่ายมากที่สุดคือ การประยุกต์ใช้เหล็กศูนย์หรือ ZVI ในส่วนของค่าดำเนินการนั้น การเลือกใช้วิธีควบคุมการปล่อยสาร ออกซิแดนซ์แบบช้าๆ หรือ slow release หรือ control release จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เพราะสามารถทดแทนการบำบัดแบบดั้งเดิม หรือการบำบัดที่แหล่งกำเนิด (In situ chemical oxidation) ได้

Kambhu et al. (2012) กล่าวว่าการผลิต Persulfate candle เป็นการควบคุมการปล่อยสารเคมี อย่างช้า ๆ จะใช้ขี้ผึ้งหลอมรวมกับเปอร์ซัลเฟตและนำไปใช้ในการบำบัดเป็นเทคโนโลยีที่ค่อนข้างใหม่ โดยมีวัตถุประสงค์คือเพื่อให้การสลายตัวของ Persulfate เป็นไปอย่างช้าๆ ในการบำบัดสารปนเปื้อน ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการจัดทำขึ้น โดยการให้ความร้อนและการผสม $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การทดลองขั้นเตรียมการ

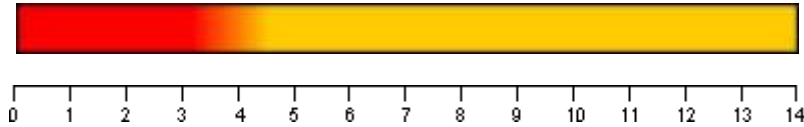
ในขั้นตอนการเตรียมการของโครงการประกอบไปด้วยส่วนย่อยสองส่วนคือ

1.1 การศึกษาหาสารอินทรีย์ที่นำมาใช้เป็นสารต้นแบบ

สำหรับโครงการนี้สารเคมีที่นำมาใช้เป็นอินดิเคเตอร์หรือสารทดสอบนั้น เป็นสารที่เป็นตัวแทนของสารเคมีอินทรีย์ และถือว่าเป็นสารต้นแบบแทนยาปราบศัตรูพืชที่ใช้กันทั่วไป ทั้งนี้อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ สามารถแบ่งออกกลุ่มใหญ่ ๆ ได้ 3 กลุ่มคือ อินดิเคเตอร์ที่เป็นกลาง (neutral indicators) ซึ่งจะมีช่วงการเปลี่ยนสีที่ pH กลาง ๆ คือ pH ประมาณ 7 อินดิเคเตอร์ที่ไวต่อความเป็นกรด (indicators sensitive to acids) ซึ่งจะมีช่วงการเปลี่ยนสีที่ pH เป็นค่าต่ำ หรือเปลี่ยนสีที่ pH สูงกว่า 7 และ อินดิเคเตอร์ที่ไวต่อความเป็นด่าง (indicators sensitive to bases) ซึ่งจะมีช่วงการเปลี่ยนสีที่ pH เป็นกรดคือ pH ต่ำกว่า 7

ทั้งนี้สำหรับโครงการฯ ได้พิจารณาเลือกใช้ สารที่นำมาเป็นอินดิเคเตอร์สองชนิดคือ

1. Methylene blue - เป็นสารที่มีสีน้ำเงินเมื่อละลายน้ำ ถึงแม้ว่าสารชนิดนี้สามารถมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนได้อย่างดี สารชนิดนี้มีประจุกลางที่เป็นบวก ทำให้ถูกดูดซับด้วย Subsurface ได้โดยง่าย ทำให้ไม่ตรงตามวัตถุประสงค์ในการใช้ 2D-tank เพื่อดูการเคลื่อนตัวของสารปนเปื้อน จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนชนิดของสาร แต่ยังคงตอบ โจทย์วัตถุประสงค์ของโครงการเดิม
2. Methyl orange - เป็นสารอินทรีย์ มีสีแดงสดเมื่อละลายน้ำแต่สีจะเปลี่ยนไปตามค่า pH ดังแสดงในรูปที่ 3 มีลักษณะ โครงสร้างและคุณสมบัติด้านเคมี-กายภาพเบื้องต้นดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งจะถือเป็นตัวแทนของสารเคมีอินทรีย์ที่ตกค้างในลักษณะชั้นดินแบบอิมมัลชันด้วยน้ำ



รูปที่ 3 สีของ Methyl Orange เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pH

(ที่มา: http://www.scitech.net.au/moodle/file.php/1/Yenka_Workshop/Year_9/yenka/ph_testing/yenka_sims_ph_testing.html เข้าถึงเมื่อวันที่ 1 มิถุนายน 2557)

ตารางที่ 1 โครงสร้างและคุณสมบัติด้านเคมี-กายภาพเบื้องต้น

Dye	Chemical structure	Molecular formula	MW (g/mol)
Methyl orange		$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	327.33

สาเหตุที่เลือกใช้ Methyl orange กับ การทดลองมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเคลื่อนตัวของสารเปอร์ซัลเฟต และศึกษาอัตราการลดลงของสารเคมีอินทรีย์ต้นแบบนั้นมียู่ 4 สาเหตุ ดังนี้

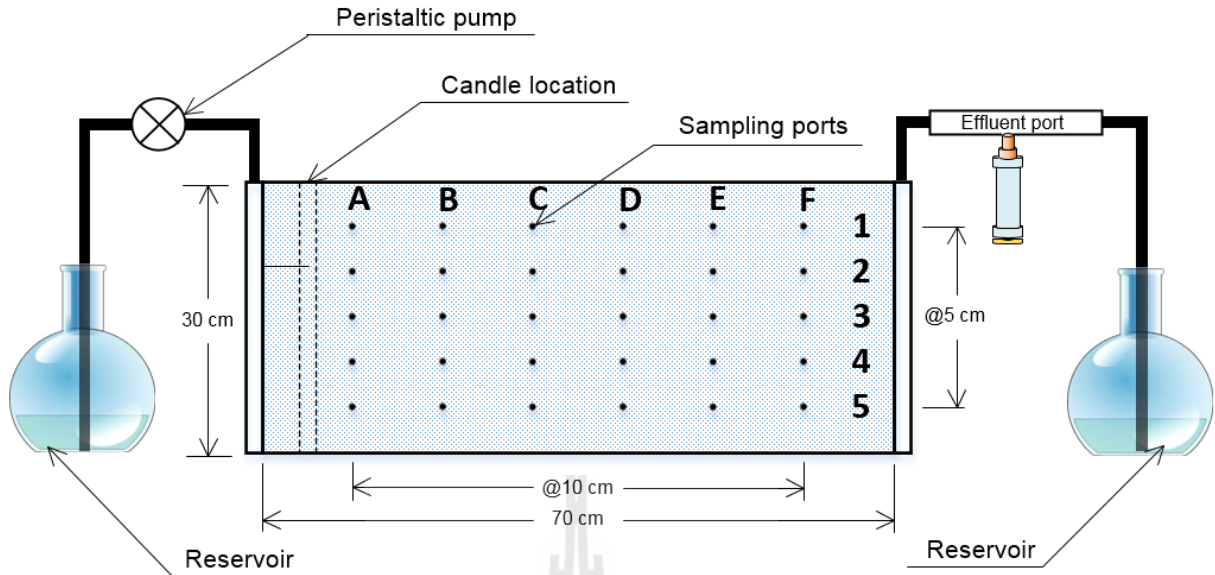
1. Methyl orange เป็นหนึ่งในสารจำพวก Azo dye หรือสารที่มีพันธะ -N=N- และจากการศึกษาพบว่าประมาณ 15% ของสารเหล่านี้ที่ถูกใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย และจะสูญหายไปจากกระบวนการข้อม (Daneshvar et al., 2006; Inoue et al., 2006; Gomare et al., 2008) ซึ่งสารสีข้อมเหล่านี้โดยส่วนใหญ่ถูกหมักหมมในหลุมฝังกลบและอาจเป็นสาเหตุในการปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ เช่นแหล่งน้ำใต้ดินอันเป็นแหล่งผลิตน้ำดิบให้กับมนุษย์ต่อไปได้ (Riu et al., 1998; Sureshvarr et al., 2010)
2. การกำจัดสารจำพวก Methyl orange ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางเพราะสารเหล่านี้ถือเป็นสารที่มีศักยภาพในการก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งสารเหล่านี้ยังมีพิษโดยตรงต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ โดยที่สารเหล่านี้เมื่อถูกปล่อยลงสู่ธรรมชาตินั้น ยากต่อการถูกทำลายโดยวิธีทางธรรมชาติหรือวิธีทางชีวภาพ (Coughlin et al., 1999; Guettai and Ait Amar, 2005; Puvaneswari et al., 2006; Peng et al., 2008) ทำให้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องทำลายสารเหล่านี้ให้อยู่ในรูป

ของโมเลกุลที่เล็กลงก่อน แล้วจึงใช้วิธีทางชีวภาพเพื่อให้การย่อยสลายสมบูรณ์แบบได้ผลผลิตเป็น CO₂ และ น้ำ (Gayathri et al., 2010; Pi et al., 2014)

3. สาร Methyl orange นั้นมีความเหมาะสมมากในการนำมาใช้ศึกษาการจำลองการเคลื่อนตัว เนื่องจากสารเหล่านี้มีสีที่ชัดเจน ถึงแม้จะมีการเปลี่ยนสีเมื่อเจอค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่เปลี่ยนไป แต่สารนี้ยังเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการดู ระยะและรัศมีการกระจายตัวภายหลังการบำบัดด้วยสารออกซิแดนซ์
4. จากการทบทวนวรรณกรรมผู้วิจัยไม่พบบทความหรือรายงานการวิจัยใดๆ ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของ Methyl orange ด้วยวิธีการควบคุมการปล่อยของเปอร์ซัลเฟตที่ถูกกระตุ้นด้วยเหล็กศูนย์มาก่อน จึงทำให้หัวข้อนี้เป็นเรื่องที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก

1.2 ออกแบบและสั่งทำชุดการทดลองสำหรับ 2D-Tank

การศึกษาประกอบการพิจารณาประสิทธิภาพการบำบัดสารเคมีอินทรีย์ต้นแบบแทนสารปราบศัตรูพืชโดย Controlled-release activated persulfate (เขียนPersulfate ใช้ร่วมกับZVI) ผู้วิจัยจะทำการจำลองชั้นดิน โดยใช้แบบจำลอง 2 มิติ (2D-Tank) แบบสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 1.00 ม. x 0.45 ม. x 0.03 ม. (กว้าง x ยาว x หนา) ผังของแบบจำลองจะทำด้วยกระจกหรือ Acrylic อย่างน้อยหนึ่งด้าน เพื่อให้มองเห็นการเคลื่อนตัวของสารละลายภายในแบบจำลองตลอดเวลาและเพื่อให้สามารถตรวจสอบการเคลื่อนตัวของสารได้ ประกอบกับให้สามารถติดตามการสลายตัวภายหลังการถูกบำบัดโดย Controlled-release activated persulfate (เขียนPersulfate ใช้ร่วมกับZVI) ได้อย่างถูกต้อง ตัวกลางภายในแบบจำลองจะใช้ทราย Ottawa (ขนาด 20/30) ซึ่งเป็นทรายที่มีขนาดเม็ดมาตรฐาน เพื่อให้ทุกการทดลองสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้อย่างถูกต้อง การบดอัดจะถูกควบคุมด้วยน้ำหนักของทรายและวิธีการบดอัดที่เป็นระบบ แบบจำลองนี้จะถูกออกแบบให้สามารถเก็บตัวอย่างได้ 3 ช่องทาง คือ ช่องทางที่สารถูกส่งเข้าระบบ ช่องทางที่สารถูกส่งออกจากระบบ และบริเวณตรงกลางของแบบจำลอง ซึ่งสารตัวอย่างจะถูกเก็บโดยเข็มฉีดยา อัตราการไหลเข้าสู่ระบบของสารละลายนั้นถูกควบคุมโดยปั๊มสุบชนิดรีด (Peristaltic pump) ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ชุดทดลอง 2D-Tank

1.3 การเตรียมสารเคมี

สารเคมีหลักซึ่งถือเป็นสารตั้งต้นที่เลือกใช้ในโครงการนี้มีดังต่อไปนี้

1.3.1 สารต้นแบบที่เลือกใช้คือ Methyl orange ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ มีสีแดงสดเมื่อละลายน้ำซึ่งถูกนำมาใช้ในการศึกษาถึงความเป็นไปได้ของการสลายตัวของสารดังกล่าวในการทดลองแบบ Batch ทั้งนี้จะมีการใช้สารชนิดนี้เป็นสารตัวแทนเพื่อดูการกระจายตัวของ Persulfate ในการบำบัดในสภาวะดินอิ่มตัวด้วยน้ำภายใน 2D-tank

1.3.2 สารออกซิแดนท์ที่เลือกใช้คือ Sodium Persulfate ซึ่งสามารถแตกตัวได้เป็น Persulfate anion ($S_2O_8^{2-}$) และเมื่อทำปฏิกิริยาร่วมกับตัวกระตุ้น จะได้สารออกซิแดนท์ที่มีอนุภาพสูงกว่าเดิมคือ Persulfate radical ($SO_4^{\cdot-}$)

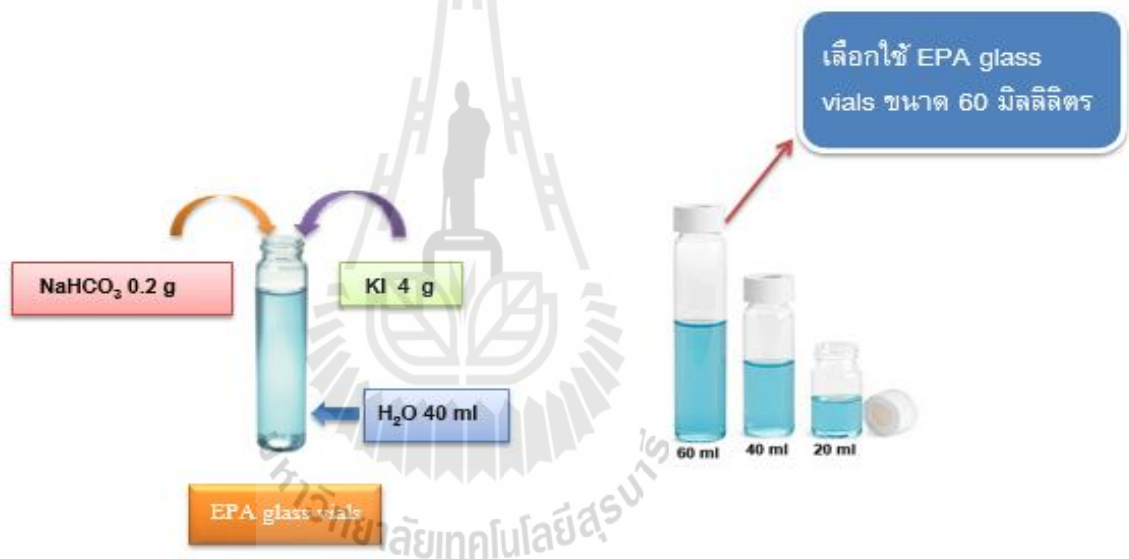
1.3.3 ตัวกระตุ้นที่สามารถใช้ได้นั้นมีหลายแบบ เช่น Hydrogen peroxide (H_2O_2) Fe^0 $Fe(II)$ หรือ $Fe(III)$ การเพิ่มค่าพีเอช การใช้ความร้อน เป็นต้นแต่เพื่อความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานจริง ผู้วิจัยเลือกตัวกระตุ้น Fe^0 หรือ Zero-Valent Iron (ZVI) โดยจะทำการทดลองใช้ในลักษณะของ Controlled-release ด้วยเช่นกัน

1.3.4 สารเคมี และวิธีประกอบในการผลิต Controlled-release activated persulfate (เทียบ Persulfate ใช้ร่วมกับ ZVI) นั้นจะเป็นสารชนิดเดียวกันกับการทำเทียบไซ ซึ่งผู้วิจัยจะประยุกต์

อัตราส่วน Controlled-release persulfate มาจากงานของ Kambhu et al. (2012) ซึ่งเป็นงานที่ผู้วิจัยเป็นผู้ร่วมศึกษาในโครงการนั้นด้วย

1.4 การตรวจวัด ติดตามความเข้มข้นของสารเคมี

1.4.1 การวัดสีเปอร์ซัลเฟตนั้นจำเป็นต้องเปลี่ยนสีของสารละลายก่อนเนื่องจากโซเดียมเปอร์ซัลเฟตนั้นมีสีใส ซึ่งเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าวิธี Colorimetric method ทำได้โดยการเตรียมโซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) ประมาณ 0.2 กรัมและโพแทสเซียมไอโอไดรด์ (KI) 4 กรัม ละลายในน้ำตัวอย่าง 40 มิลลิลิตร ในขวด EPA ขนาด 60 มิลลิลิตรและตั้งทิ้งไว้ 15 นาที นำไปวัดสีโดยเครื่อง Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตรดังสรุปในรูปที่ 5



รูปที่ 5 แสดงวิธีหาค่าความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟต ด้วยวิธี Colorimetric Method

1.4.2 การตรวจวัดสารเคมีต้นแบบ Methyl Orange วัดสีโดยการนำผงของ Methyl Orange ไปละลายน้ำแล้วนำไปวัดสี ด้วยเครื่อง Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 464 นาโนเมตร ซึ่งถือเป็นความยาวคลื่นแบบ isobestic (Parthasarathy and Sanghi, 1958; Al-Qaradawi and Salman, 2002)

1.4.3 การทำกราฟมาตรฐาน สามารถดำเนินการได้ตามชนิดของสารเคมีที่ต้องการติดตาม และจะต้องเตรียมสารใหม่ทุกครั้ง และทุกๆ วันเมื่อต้องการตรวจวัดตัวอย่างการวัดสาร

มาตรฐานนั้นจะคล้ายๆ กัน ซึ่งจะแสดงการทำกราฟมาตรฐานสำหรับสารเปอร์ซัลเฟตเพียงอย่างเดียว ดังรูปที่ 6 การเตรียมสารละลายเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานของ Persulfate จะทำการเตรียมสารละลาย Persulfate ที่ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัม ต่อลิตร จากนั้นทำการเจือจางสารละลาย Persulfate ที่ความเข้มข้น 0 10 20 30 40 และ 50 มิลลิกรัม ต่อลิตร ตามลำดับ ทำการวัดค่าความเข้มข้นของ Persulfate ด้วยวิธี Colorimetric method โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจัดทำ จักรภาพมาตรฐาน โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงแทนแกน X และความเข้มข้นเป็นแกน Y และคำนวณหา ค่าสมการเส้นตรง $Y = mc + c$ กับค่า R^2

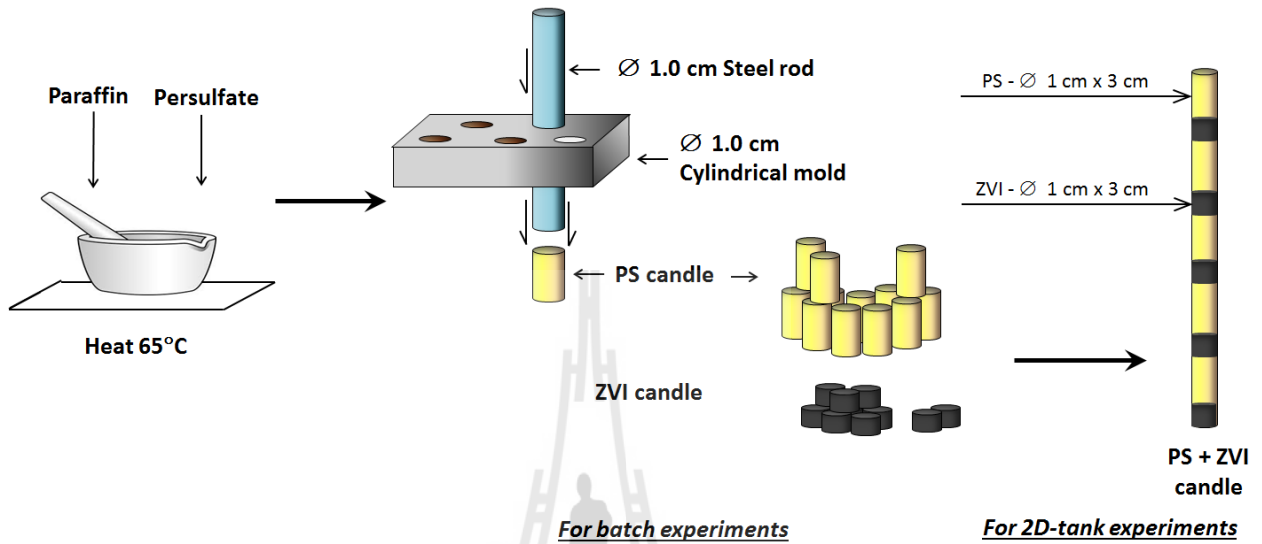


รูปที่ 6 แสดงการทำ Standard Curve ของเปอร์ซัลเฟต

2. การเตรียมเทียนควบคุมการปล่อย เปอร์ซัลเฟต และเทียนเหล็กศูนย์

หลักการผลิต Controlled-release activated persulfate (เทียน Persulfate ใ้ร่วมกับ ZVI) นั้นใช้ หลักการทำเทียนซึ่งประยุกต์มาจากงานของ Kambhu et al. (2012) โดยเทียนที่ทำนั้นแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การทำ Persulfate candle และการทำ ZVI candle (Fe^0) ซึ่งวิธีการทำเทียนจะใช้วิธีการทำ เช่นเดียวกันเปลี่ยนเพียงแค่ Sodium Persulfate เป็นเหล็กศูนย์ (Fe^0) อัตราส่วนของ Persulfate candle ที่ ใ้ใช้นั้นจะมีค่าตั้งแต่ 1: 1.75 ถึง 1: 3.50 (Paraffin: Sodium persulfate) ส่วนอัตราส่วนของเทียน ZVI ที่ ใ้ นั้นมีค่า 1:4.7 (Paraffin: เหล็กศูนย์) โดยทั้งสองอัตราส่วนนั้นมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Kambhu et al. (2012)

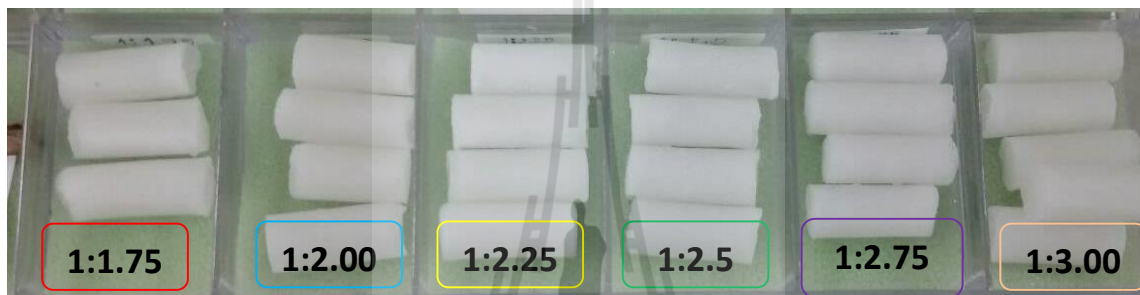
โดยจะชั่งน้ำหนักสุดท้ายของ Persulfate candle เป็นแท่งละ 5 g แต่ ZVI candle (Fe^0) จะแบ่งเป็น 2 ขนาดคือ 1.25 และ 2.5 g ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ชุดแสดงการทำ Controlled-release activated persulfate (Persulfate and ZVI candle)

โดยมีวิธีการทำเทียบ โดยละเอียดดังนี้

ขั้นตอนของการจัดทำ Persulfate candle ใช้หลอดพลาสติกโดยการจัดให้มีความยาวแท่งละ 3 เซนติเมตร และหุ้มด้านหนึ่งด้วยอะลูมิเนียมฟรอยด์ อัตราส่วนของการจัดทำเทียบจะใช้ซีฟิ่งและโซเดียมเปอร์ซัลเฟต ตามอัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้ คือ 1:1.75 1:2.00 1:2.25 1:2.50 1.2.75 และ 1:3.00 (ซีฟิ่งต่อโซเดียมเปอร์ซัลเฟต) วิธีการคือ ทำการหลอมซีฟิ่งในถ้วยกระเบื้องโดยใช้อุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส จนละลายเป็นน้ำเหลวมีลักษณะใส และเติม Persulfate ลงไป แล้วคนให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเทลงไปในแบบหล่อ และรอให้เทียบแข็งตัวโดยทิ้งไว้ 15 – 30 นาที การควบคุม Persulfate Candle จะทำการควบคุมที่ 5 กรัม เท่า ๆ กัน โดยการชั่ง ดังแสดงในรูปที่ 8



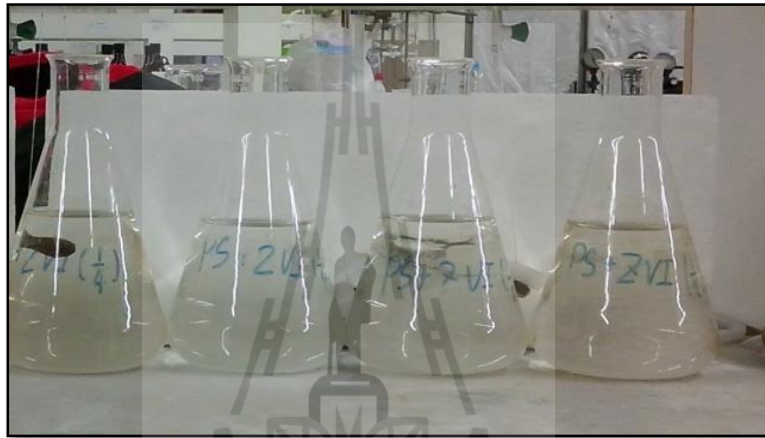
รูปที่ 8 แสดงการหล่อเทียนเปอร์ซัลเฟต เทียนเปอร์ซัลเฟตที่ทำเสร็จแล้วในแต่ละอัตราส่วน และเทียนหลักศูนย์

3. การทดลองแบบ Batch Experiment

3.1 การเลือกสัดส่วนที่เหมาะสมของ PS และ ZVI

สัดส่วนที่เหมาะสมของเทียน PS และ ZVI นั้นเลือกมาได้จากการกระจายตัวของสาร Persulfate นำเทียนทั้งหมดที่ได้ทำมาทุกๆ อัตราส่วนมาใส่ลงใน Erlenmeyer Flask ที่บรรจุน้ำกลั่นอยู่ 200 มิลลิลิตร โดยแต่ละ Flask จะมีเทียนจำนวน 1 แท่ง จุ่มอยู่ แท่งเทียนจะต้องถูกผูกโดยเชือกด้าย และผูกไว้กับแท่งไม้ซึ่งจะถูกวางไว้ที่ปากขวด เทียนจะลอยอยู่กึ่งกลางระหว่างผิวน้ำกับก้นขวด Flask ใน

หนึ่งอัตราส่วนจะทำการทดลอง 3 ซ้ำ (3 flasks) การทดลองนั้นจะเริ่มต้นเมื่อเริ่มจุ่มเทียน ดังรูปที่ 9 จากนั้นจึงทำการเก็บตัวอย่างน้ำเพื่อวัดค่าความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตเทียบกับเวลา เมื่อถึงเวลาเก็บตัวอย่าง น้ำตัวอย่างจะถูกเก็บมาวัดโดยใช้วิธี Colorimetric method ที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ปริมาณที่เก็บมานั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายเปอร์ซัลเฟตที่มี หากมีความเข้มข้นในปริมาณสูง (ปล่อยให้เกิดการกระจายตัวมาเป็นเวลานาน) สารละลายจะถูกเก็บมาในปริมาณที่น้อยลง จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาพล็อตลงกราฟ



รูปที่ 9 แสดงตัวอย่างการทดลองเพื่อศึกษาการกระจายตัวของเทียนเปอร์ซัลเฟต

การทดลองนี้แบ่งออกเป็น 3 การทดลองย่อยเพื่อศึกษาการกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อมีตัวกระตุ้นในปริมาณต่างๆ ซึ่งแต่ละการทดลองจะใช้ Flow chart วิธีการทำเช่นเดียวกันแต่เปลี่ยนเพียงแค่ปริมาณของตัวกระตุ้น

การทดลองย่อยที่ 1 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อไม่มีตัวกระตุ้น

การทดลองย่อยที่ 2 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อมีปริมาณตัวกระตุ้นเป็น (1/4) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 1.25 g

การทดลองย่อยที่ 3 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อมีปริมาณตัวกระตุ้นเป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 2.5 g

ผลการทดลองจะทำให้สามารถตัดสินใจได้ว่า จะเลือก Persulfate candle ที่มีอัตราส่วนเท่าไร และขนาดของ ZVI candle (Fe^0) เท่ากับเท่าไร เพื่อใช้ในการทดลองในขั้นต่อไป

3.2 การประมาณอายุของ Persulfate candle

การทดลองนี้เป็นการศึกษาเพื่อประเมินหาอายุของ Persulfate candle (Longevity study) โดยเทียนที่ศึกษานั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าเทียนขนาดเดิม แต่มีขนาดความบางเท่ากัน กล่าวคือ Persulfate candle อย่างเดียว 3 อัน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 cm หนา 2 cm และ cap ด้วยเทียนเปล่าๆ หนา 0.5 cm ทั้งหัวและท้าย

Persulfate candle จะถูกนำมาต่อกับ ZVI candle โดยแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ ส่วน Persulfate ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 cm หนา 2 cm และส่วนเหล็กศูนย์กลาง อัตราส่วนตามที่เคยทำมาในรูปของเทียนขนาดเล็ก เอามาต่อกับ Persulfate candle ความหนาแน่นให้อ้างอิงตามขนาดของน้ำหนักรับ Persulfate candle แล้วหารด้วย 2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนขนาดของ Persulfate candle และ ZVI candle (Fe^0) จากนั้นให้เอาเทียนทั้งสองประกบกันให้สนิท cap ด้วยเทียนเปล่าๆ หนา 0.5 cm ทั้งหัวและท้าย การทำเทียนนั้น จะใช้แบบหล่อที่มีความมัน เพื่อป้องกันการยึดติดกันของเทียนกับแบบหล่อ ซึ่งแบบหล่อจะต้องมีความแข็งแรงเพียงพอในการรับแรงดันเมื่อเทียนละลายเริ่มแข็งตัว

การศึกษการกระจายตัวจะใช้ภาชนะขนาด 5 แกลลอน จำนวน 4 ถัง มีฝาปิดเพื่อป้องกันน้ำระเหยจากนั้นจึงจุ่มเทียนลง โดยบังคับให้เทียนจมตลอดเวลา และมีระยะเวลาครึ่งหนึ่งของระดับน้ำกับก้นถัง จากนั้นจึงปิดฝาตลอดเวลาเพื่อป้องกันการระเหย และระวังไม่ให้มีการเคลื่อนย้ายเกิดขึ้นตลอดช่วงระยะเวลาการทำการทดลอง การเก็บตัวอย่างนั้นจะเก็บในช่วงระยะเวลาที่ยาวกว่าการทดลองก่อนหน้า โดยแบ่งช่วงออกจากช่วงเวลาทั้งสิ้น 56 วัน โดยก่อนวัด ต้องยกเทียนขึ้นจากน้ำ และคนภายในถัง และทำการวัดความเข้มข้นด้วยวิธี Colorimetric method ต่อไป

สมการที่ใช้ในการประมาณการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตในน้ำนั้นใช้สมการอัตราส่วนของความเข้มข้น (C_r) โดยมีค่าเท่ากับอัตราส่วนของความเข้มข้นกับปริมาตร ณ เวลาที่ต้องการทำนายกับ มวลสารเริ่มต้นที่จะทำนาย ดังสมการข้างล่าง

$$C_r = \frac{CV}{M}$$

อัตราส่วนความเข้มข้น (Cr) นี้จะนำมาแสดงในรูปของกราฟโดยใช้ non-linear regression to a 2-parameter power function โดยใช้โปรแกรม SigmaPlot จากกราฟจะทำให้เราสามารถทำนายได้ว่าสารที่เราต้องการศึกษาจะ Release ออกมามากที่สุดถึงประมาณวันที่เท่าไร (Christenson et al., 2012)

3.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่าง Methyl orange กับ Persulfate candle

นำเทียนทั้งหมดที่ได้ทำมาทุกๆ อัตราส่วนมาใส่ลงใน Erlenmeyer Flask ที่บรรจุสารละลาย Methyl orange ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร อยู่ 200 มิลลิลิตร โดยแต่ละ Flask จะมีเทียนจำนวน 1 แท่ง จุ่มอยู่ แท่งเทียนจะต้องถูกผูกโดยเชือกด้าย และผูกไว้กับแท่งไม้ซึ่งจะถูกวางไว้ที่ปากขวด เทียนจะลอยอยู่กึ่งกลางระหว่างผิวน้ำกับก้นขวด Flask ในหนึ่งอัตราส่วนจะทำการทดลอง 3 ซ้ำ (3 flasks) การทดลองนั้นจะเริ่มต้นเมื่อเริ่มจุ่มเทียน ดังรูปที่ 10 จากนั้นจึงทำการเก็บตัวอย่างน้ำเพื่อวัดค่าความเข้มข้นของ Methyl orange เทียบกับเวลา เมื่อถึงเวลาเก็บตัวอย่าง น้ำตัวอย่างจะถูกเก็บมาวัด โดยปริมาณที่เก็บมานั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Methyl orange ที่มี จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาพล็อตลงกราฟ

การทดลองนี้แบ่งออกเป็น 3 การทดลองย่อยเพื่อศึกษาดูการบำบัดสารละลาย Methyl Orange เมื่อเทียบกับเวลาเมื่อมีตัวกระตุ้นในปริมาณต่างๆ ซึ่งแต่ละการทดลองจะใช้ Flow chart วิธีการทำเช่นเดียวกันแต่เปลี่ยนเพียงแค่ปริมาณของตัวกระตุ้น

การทดลองย่อยที่ 1 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อไม่มีตัวกระตุ้น

การทดลองย่อยที่ 2 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อมีปริมาณตัวกระตุ้นเป็น (1/4) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 1.25 g

การทดลองย่อยที่ 3 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อมีปริมาณตัวกระตุ้นเป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 2.5 g



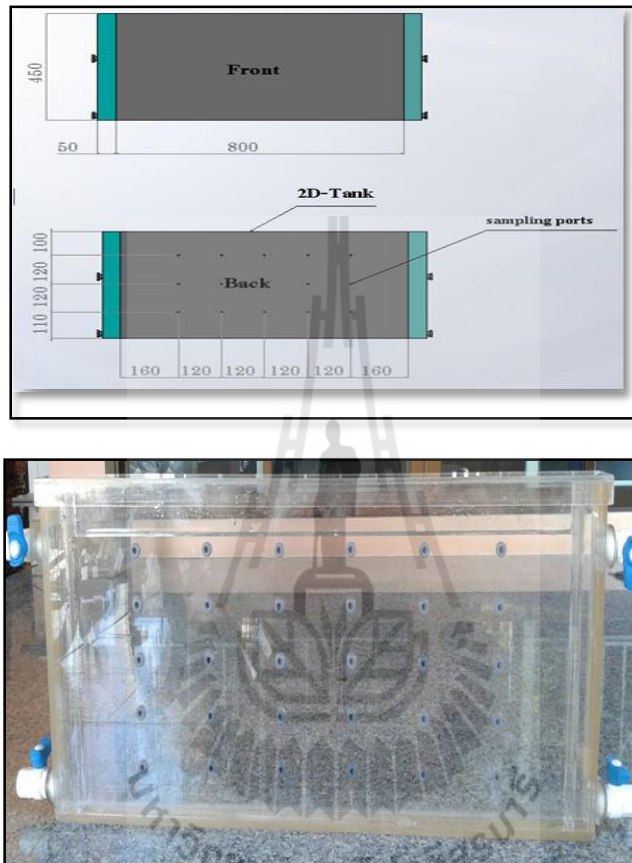
รูปที่ 10 แสดงการบำบัด Methyl Orange ของ Persulfate candle

4. การทดลองแบบ Transport experiment

4.1 การออกแบบและการสร้าง ถังจำลองการไหลของน้ำ 2 มิติ (2D-Tank)

ขนาดของ 2D-Tank แบบสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 0.80 ม. x 0.45 ม. x 0.03 ม. (กว้างxยาวxหนา) ผนังของแบบจำลองจะทำด้วยกระจกหรือ Acrylic อย่างน้อยหนึ่งด้านเพื่อให้มองเห็นการเคลื่อนตัวของสารละลายภายในแบบจำลองตลอดเวลาและเพื่อให้สามารถตรวจสอบการเคลื่อนตัวของสารได้ ประกอบกับให้สามารถติดตามการสลายตัวของสารหลังการถูกบำบัดโดย Controlled-release activated persulfate (Persulfate and ZVI candle) ได้อย่างถูกต้อง ผนังด้านหน้าถูกเจาะรูจำนวนทั้งสิ้น 30 รู สำหรับเก็บตัวอย่างการเคลื่อนตัวของสารละลายในแบบจำลอง โดยแต่ละรูจะฝังจุกยางหรือ septum ตัวกลางภายในแบบจำลองโดยจะใช้ทราย Ottawa (ขนาด 20/30) ซึ่งเป็นทรายที่มีขนาดเม็ดมาตรฐาน เพื่อให้ทุกการทดลองสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้อย่างถูกต้อง การบดอัดจะถูกควบคุมด้วยน้ำหนักของทรายและวิธีการบดอัดที่เป็นระบบ แบบจำลองนี้จะถูกออกแบบให้สามารถเก็บตัวอย่างได้ 3 ช่องทางคือ ช่องทางที่สารถูกส่งเข้าระบบ ช่องทางที่สารถูกส่งออกจากระบบ ซึ่งทางน้ำเข้าและทางน้ำออกของถังจะมีลักษณะเป็น mixing chamber ซึ่งจุดประสงค์หลักที่มีคือ ต้องการให้กระจายตัวของ

น้ำไหลเข้าถัง 2D-Tank กระจายตัวได้เต็มความสูง ส่วนช่องทางสุดท้ายบริเวณตรงกลางของแบบจำลอง ซึ่งสารตัวอย่างจะถูกเก็บโดยเข็มฉีดยาดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น อัตราการไหลเข้าสู่ระบบของสารละลายนั้นถูกควบคุมโดยเครื่องสูบชนิดรีด (Peristaltic pump) ดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 แสดงการออกแบบ Transport experiment

ขั้นตอนในแต่ละการทดลองประกอบไปด้วย (1) การบดอัดวัสดุภายใน 2D-Tank ซึ่งจะใช้เป็นวัสดุมาตรฐานจำพวกทราย Ottawa (ขนาด 20/30 หรือ ขนาด 40/50) (2) การเริ่มลำเลียงสารละลาย CaCl_2 (Electrolyte Concentration) เข้าสู่ระบบเพื่อปรับความชื้นให้ตัวกลางมีการอุ้มน้ำแบบอิมมัลชันและเพื่อควบคุมอัตราการไหลให้คงที่เป็นปริมาณอย่างน้อย 3 PV (3) การเริ่มทดลองโดยติดตามการเคลื่อนตัวของสาร Persulfate ภายใน 2D-Tank และ/หรือการถูกบำบัดของสารปราบศัตรูพืชที่เลือกใช้ (4) การเริ่มลำเลียงสารละลาย Methyl orange ซึ่งทางผู้วิจัยได้เลือกใช้สารตัวแทนที่ปนเปื้อนใน

ดินที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวด้วยน้ำ ซึ่งผู้วิจัยจะตรวจสอบการสลายตัวของ Methyl orange โดยใช้ Persulfate candle เพื่อดูประสิทธิภาพการบำบัดสารอินทรีย์ในดินที่อิ่มตัวด้วยน้ำ

ระหว่างการทดลองจะมีการเก็บตัวอย่างก่อนข้างถึงในช่วงแรกและช่วงเวลากว้างขึ้น ในช่วงหลัง ทั้งนี้ทุกการทดลองจะได้รับ Electrolyte concentration เพียงแค่ 2 PV เท่านั้นเป็นอันเสร็จ การทดลอง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัวของสารเทียบกับเวลา (จลนศาสตร์) และความเร็วของการไหลด้วย สารละลายจะถูกเก็บตัวอย่างที่ช่องเก็บตัวอย่างระหว่าง 2D-Tank โดยตัวอย่างจะถูกเก็บทั้งช่องเก็บตัวอย่างระหว่าง 2D-Tank และทางออกของ 2D-Tank การวิเคราะห์ความเข้มข้นของ Persulfate จะใช้วิธี Colorimetric method ในการทำปฏิกิริยาให้เกิดสี และวัดความเข้มข้นของสาร Persulfate และ Methyl orange ด้วย เครื่อง spectrophotometer

4.2 การศึกษาการกระจายตัวของ Persulfate candle และการสลายตัวของ Methyl Orange ในถังจำลองการไหล

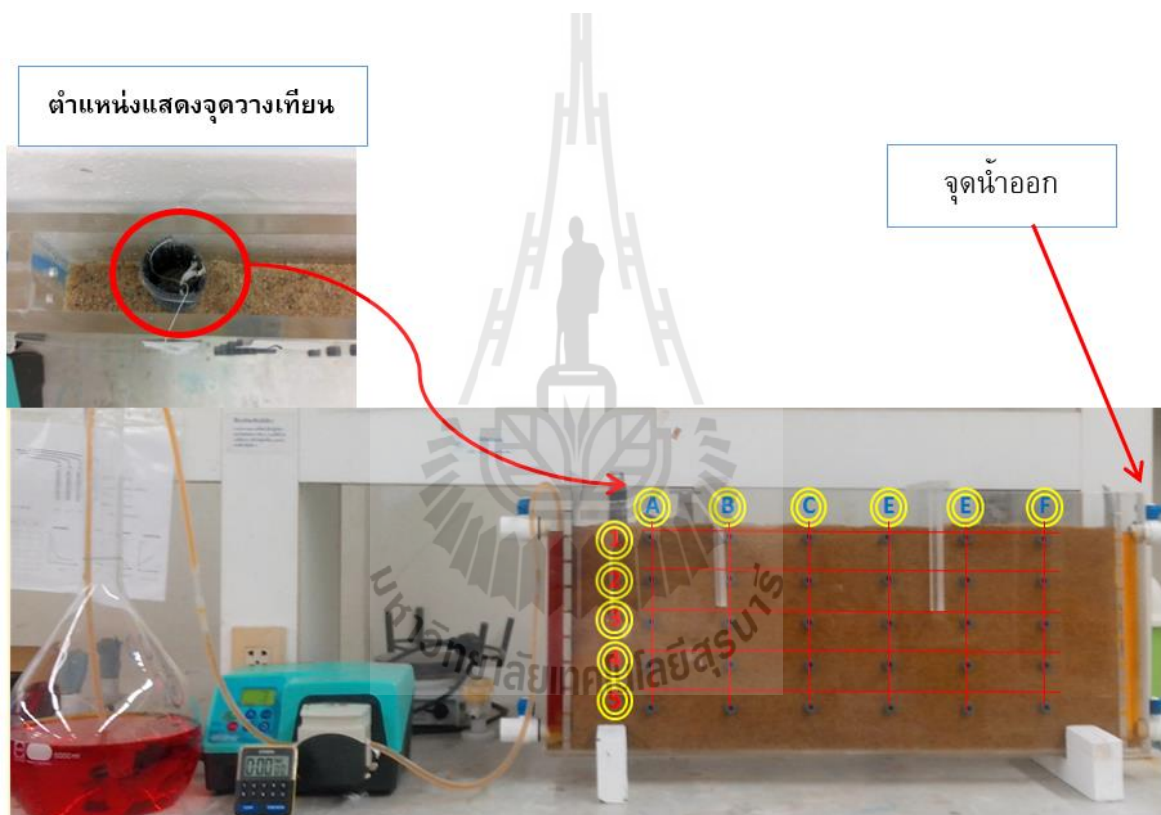
ภายหลังจากบรรจุทรายลงใน 2D-Tank เรียบร้อยแล้ว จึงทำการบรรจุ Persulfate candle ลงไปใน 2D-Tank โดยตำแหน่งของเทียนอยู่ห่างจากช่องทางน้ำเข้า 3 ซม. ดังแสดงในรูปที่ 12 ปล่อยให้สารละลาย Methyl orange ให้ไหลผ่านแท่งเทียนจะทำให้ Persulfate กระจายตัวออกมา และเก็บตัวอย่าง Persulfate ด้วยเข็มฉีดยาขนาด 3 มม. จากจุดเก็บตัวอย่างที่ตำแหน่งต่างๆ ใน Transport experiment จากนั้นวัดความเข้มข้นของ Methyl Orange ที่เปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับเวลาโดยใช้เครื่อง Spectrophotometer

การทดลองนี้แบ่งออกเป็น 2 การทดลองย่อยเพื่อศึกษาการกระจายตัวของ Persulfate candle ใน Transport experiment เมื่อมีตัวกระตุ้นเป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งแต่ละการทดลองจะใช้ Flow chart วิธีการทำเช่นเดียวกันแต่เพียงแค่มียตัวกระตุ้นเป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle ทั้งการทดลองนี้จะทำให้ทรายนั่นอิ่มตัวด้วยน้ำก่อน และอีก 1 การทดลองย่อยจะเป็นการทดลองเพื่อศึกษาการลดลงของ Methyl orange เมื่อมีการบำบัดด้วย Persulfate candle เมื่อมีปริมาณตัวกระตุ้นเป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle

การทดลองย่อยที่ 1 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อไม่มีตัวกระตุ้น

การทดลองย่อยที่ 2 : การกระจายตัวของ Persulfate candle เมื่อมีปริมาณตัวกระตุ้น เป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 2.5 g

การทดลองย่อยที่ 3 : การลดลงของความเข้มข้น Methyl orange ภายหลังจาก 2D-tank ถูกทำให้อิ่มตัวด้วย Methyl orange ความเข้มข้น 100 มก./ล. และใส่ Persulfate candle ที่มีปริมาณ ตัวกระตุ้นเป็น (1/2) ของน้ำหนัก Persulfate candle ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 2.5 g



รูปที่ 12 แสดงการทำกรทดลอง Transport experiment และแสดงตำแหน่งของ Persulfate candle

บทที่ 4

ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

4.1 การเลือกสัดส่วนของเทียนโดยศึกษาจากการกระจายตัวของ Persulfate

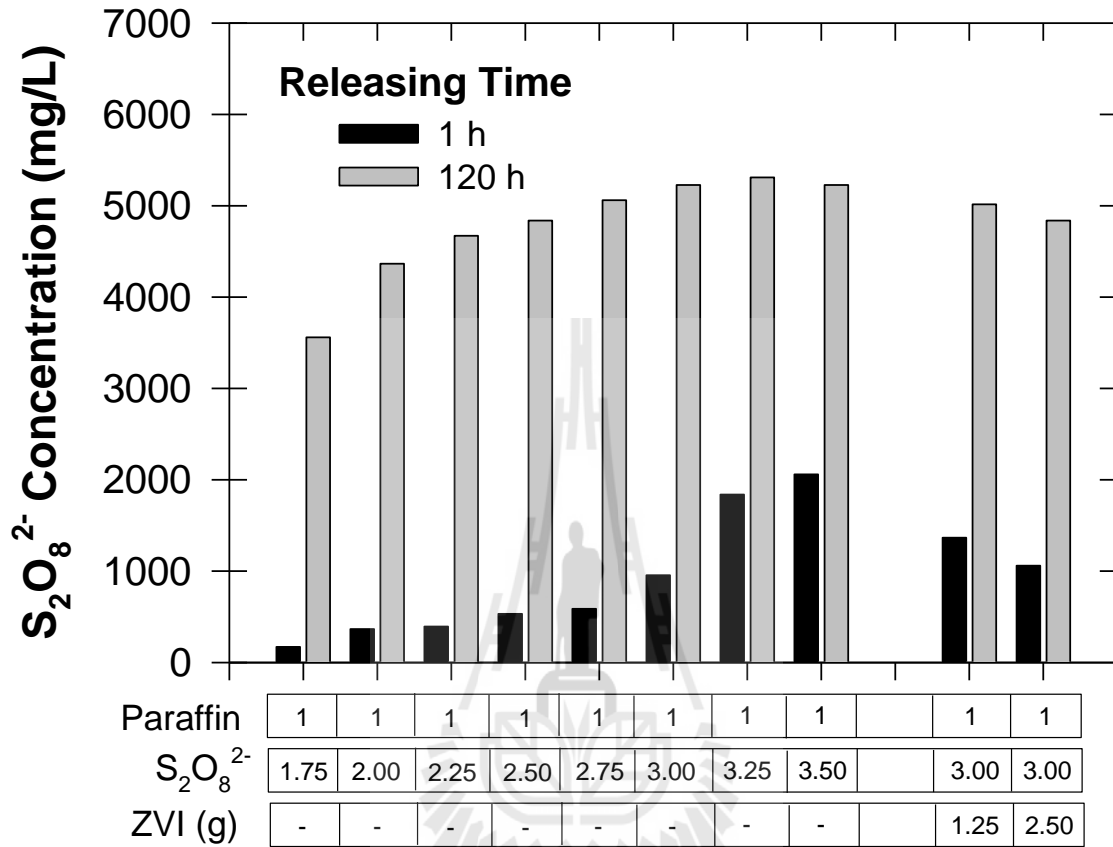
การทดลองนี้ได้ทำการศึกษาการเลือกสัดส่วนที่เหมาะสมในการผลิตเทียนเปอร์ซัลเฟตโดยการปรับอัตราส่วนผสมระหว่าง จี้ผึ้ง และ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ เพื่อหาอัตราส่วนที่ดีที่สุดโดยทำการศึกษาจากการตรวจติดตามการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตในการทดลองแบบ Batch ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบอัตราการกระจายตัวเป็นระยะเวลา 120 ชั่วโมง และได้รายงานผลการทดลองแบ่งเป็นในช่วงสั้น (เช่น 0-1 ชั่วโมง) และในช่วงยาว (เช่น 24-120 ชั่วโมง) (ข้อมูลแสดงในรูปที่ 13; รูปที่ 14 และตารางที่ 2) การทดลองในช่วงแรกมีเพียงอัตราส่วนผสมสามแบบ (จี้ผึ้ง : เปอร์ซัลเฟต; 1:3.00 1:3.25 และ 1:3.50) ซึ่งจากผลการทดลองแสดงความแตกต่างในอัตราการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟต ต่อการทดลองถัดมา ผู้วิจัยได้ทำการปรับอัตราส่วนของเทียน โดยเพิ่มปริมาณของเปอร์ซัลเฟตเป็นสองเท่า (จี้ผึ้ง : เปอร์ซัลเฟต; 1:3.50 และ 1:1.75) พบว่าปริมาณของเปอร์ซัลเฟตที่กระจายตัวออกมานั้นสูงกว่าถึง 10 เท่า (ข้อมูลแสดงในรูปที่ 13; รูปที่ 14A) ในการศึกษาพบว่าการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตออกจากเทียนนั้นผลการทดลองคล้ายกับที่มีในรายงานอื่น (Dhananjeyan et al, 2000; Kang et al., 2004; Lee and Schwartz, 2007a, 2007b) หลังจากการกระจายตัวในช่วงแรกพบว่าเปอร์ซัลเฟตมีความเข้มข้นที่คงที่ที่เวลาประมาณ 48 ชั่วโมง ซึ่งคล้ายกับ Liang et al. (2011a) ได้รายงานไว้ว่าการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตนั้นจะลดลงอย่างรวดเร็วภายใน 6 วันแรก หรือประมาณ 144 ชั่วโมง ในขณะที่การกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตในช่วงแรกจะแปรผันตามอัตราส่วนของ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ โดยที่ทุกอัตราส่วนจะพบว่าความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตนั้นจะอยู่ในช่วง 4,000-5,000 มิลลิกรัมต่อลิตรที่เวลา 120 ชั่วโมง (รูปที่ 13) ยกเว้นที่อัตราส่วนที่ต่ำที่สุด (1:1.75) เท่านั้นที่การกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตไม่สูงเท่าอัตราส่วนอื่น นอกจากนี้ได้มีรายงานอื่นๆ แสดงว่าที่ความเข้มข้นนี้เพียงพอในการกำจัดสารปนเปื้อนอินทรีย์ในสารละลายเอเคียสได้ (Huang et al., 2005; Tsitonaki et al., 2010; Petri et al., 2011; Xu et al., 2012)

เพื่อให้การสร้างแนวบั้งขี้เทียนมีความสมบูรณ์ในการบำบัดสารปนเปื้อนในน้ำใต้ดินเทียนเปอร์ซัลเฟตควรจะสามารถปลดปล่อยเปอร์ซัลเฟตได้อย่างต่อเนื่องและควรคงสภาพรูปร่างเดิม

เมื่ออยู่ในหลุมของน้ำใต้ดิน ถึงแม้ว่าอัตราส่วนที่สูงที่สุดของเปอร์ซัลเฟตที่ 1:3.50 สามารถที่จะปลดปล่อยเปอร์ซัลเฟตได้สูงเพียงพอ แต่ที่อัตราส่วนนี้เทียนไม่สามารถคงรูปร่างเดิมไว้ได้ ดังนั้นจากรูปที่ 13 ผู้วิจัยเลือกอัตราส่วนที่ 1:3.0 ที่ทั้งสามารถคงรูปเดิมได้และมีการปลดปล่อยปริมาณเปอร์ซัลเฟตที่สูงเพียงพอ

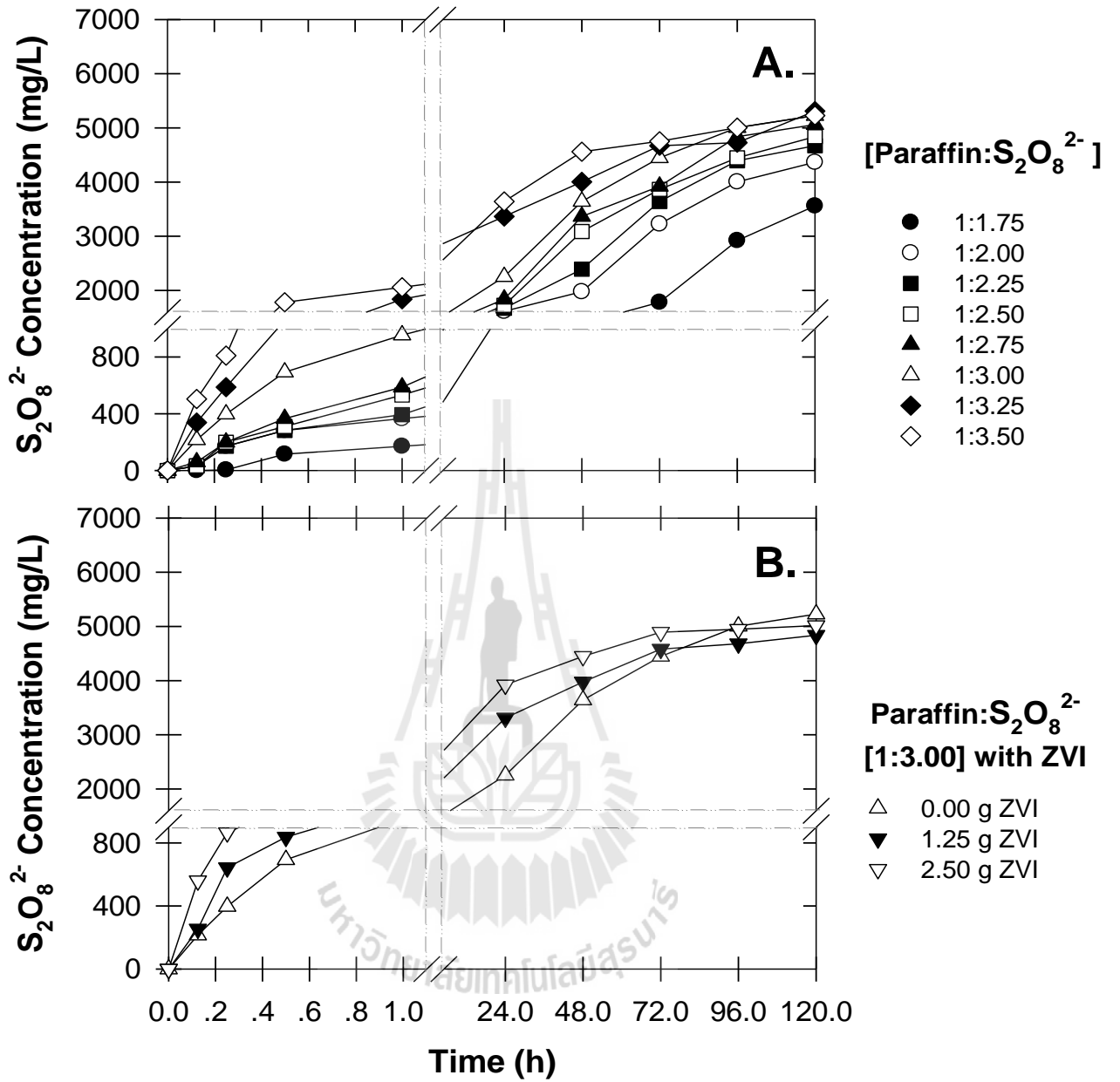
หลังจากการเลือกอัตราส่วนระหว่างขี้ผึ้งและเปอร์ซัลเฟตในการสร้างเทียนได้แล้ว ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับตัวกระตุ้น (เช่น ZVI) ในขณะที่เปอร์ซัลเฟตถูกปล่อยออกจากด้านบนของเทียนเปอร์ซัลเฟตจะถูกกระตุ้นด้วย ZVI ที่ถูกปล่อยออกจากด้านล่าง เมื่อเหล็กทำปฏิกิริยากระตุ้นจะมีสองปฏิกิริยาเกิดขึ้นคือปฏิกิริยาการผลิตอนุมูลอิสระของซัลเฟต (สมการที่ 2) และตัวกำจัดอนุมูลอิสระ (สมการที่ 3) ดังนั้นปริมาณของ ZVI ที่เหมาะสมจึงเป็นส่วนที่สำคัญในการป้องกันการเกิดตัวกำจัดอนุมูลอิสระ (Tsitonaki et al., 2010; Liang et al., 2011; Li et al., 2014) ในการสร้าง SO_4^- ปริมาณของเปอร์ซัลเฟตและ ZVI จึงไม่จำเป็นต้องเท่ากัน ในรายงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าปริมาณ Fe^{2+} ที่มากเกินไปนั้นสามารถลดปริมาณ SO_4^- ลงได้ นอกจากนี้ปริมาณของ Fe^{2+} ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 250 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นปริมาณที่เพียงพอที่จะกระตุ้นการผลิตเปอร์ซัลเฟตได้

ในการศึกษาหาปริมาณที่เหมาะสมของ ZVI ผู้วิจัยได้เลือกเทียนที่อัตราส่วน 1:3.0 และทำการศึกษาปริมาณ ZVI ที่มีน้ำหนักแตกต่างกันคือ 1.25 และ 2.50 กรัม คิดเป็น 25% และ 50% ของน้ำหนักเทียน จากผลการทดลองพบว่า ZVI ที่ปริมาณ 2.50 กรัม นั้นสามารถปลดปล่อยปริมาณเปอร์ซัลเฟตออกจากเทียนได้สูงถึง 2 เท่ามากกว่าเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ไม่มี ZVI ที่เวลา 0.25 ชั่วโมง (รูปที่ 14B) โดยอธิบายได้ว่า ZVI ไม่แต่เพียงกระตุ้นเปอร์ซัลเฟต ในสารละลายแต่ยังสามารถกระตุ้นการผลิต SO_4^- ที่ผิวเทียนได้ด้วย ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการกระจายตัวต่อไปพบว่าการใช้ปริมาณเหล็กที่ 2.5 กรัมและไม่ใช้เลยพบว่าในช่วงแรกจะมีปริมาณของเปอร์ซัลเฟตแตกต่างกันมากแต่จะไม่มี ความแตกต่างเมื่อเวลาผ่านไป 120 ชั่วโมง



Chemical mixtures (Paraffin: $S_2O_8^{2-}$: ZVI)

รูปที่ 13 แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตที่ถูกละลายออกมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟตและเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ที่เวลา 1 ชั่วโมงและ 120 ชั่วโมง



รูปที่ 14 แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตที่ถูกปล่อยออกมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟตและเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI

ตารางที่ 2. แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตเฉลี่ยที่ถูกปล่อยออกมาจากเทียนเปอร์ซัลเฟต

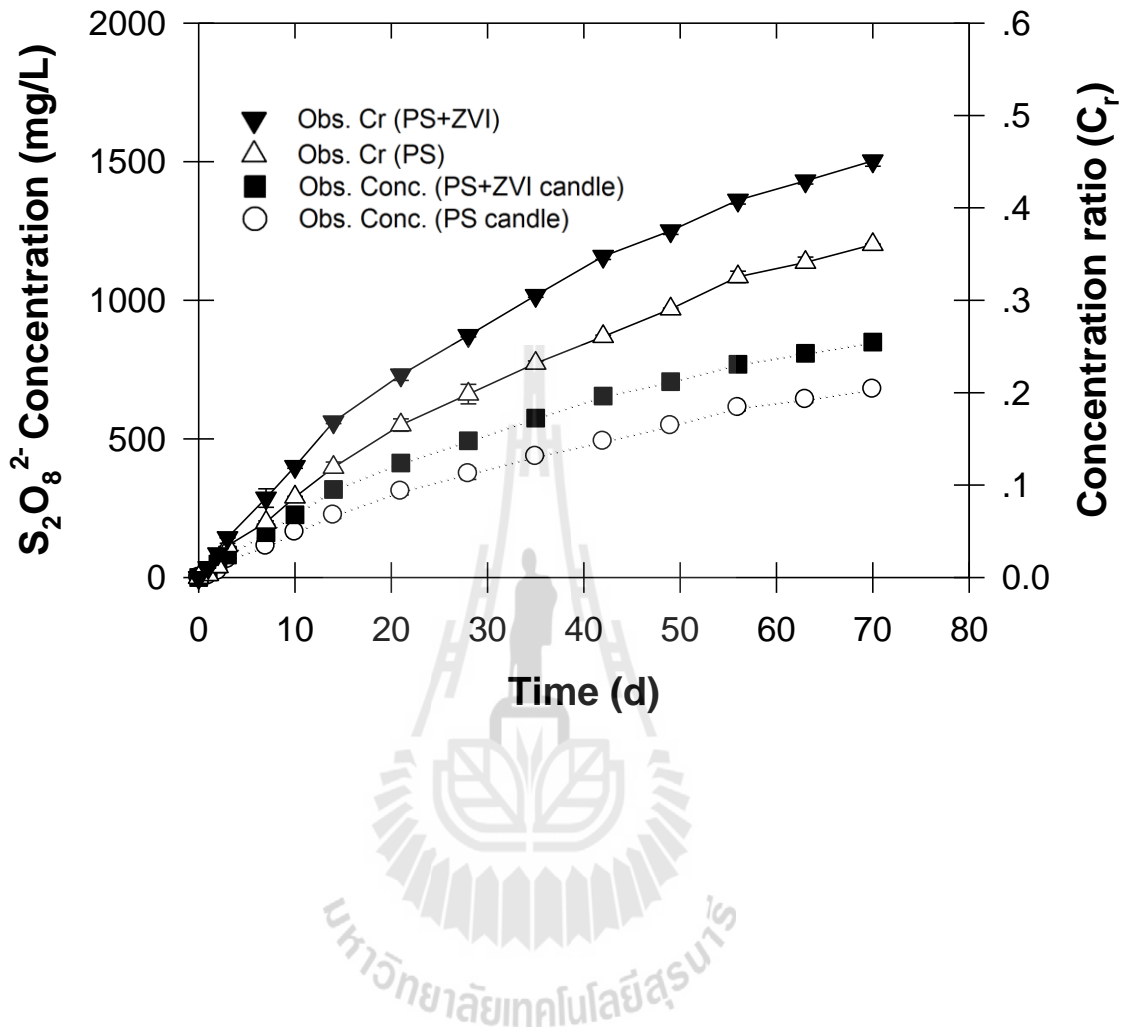
Candles (symbol)	Mixture (Paraffin : S ₂ O ₈ ²⁻)	ZVI candle	Average PS release rate (mg/d)	
			Release duration	
			Short term (0–1 h)	Long term (24–120 h)
●	1:1.75	-	37.04	298.51
○	1:2.00	-	55.56	343.75
■	1:2.25	-	60.19	375.00
□	1:2.50	-	83.33	388.89
▲	1:2.75	-	87.96	402.78
△	1:3.00	-	123.15	371.53
◆	1:3.25	-	250.00	243.06
◇	1:3.50	-	259.26	197.92
▼	1:1.75	1.25 g	125.09	190.97
▽	1:1.75	2.50 g	134.26	136.81

หมายเหตุ: ข้อมูลในตารางนี้อ้างอิงมาจาก Legend ในกราฟรูปที่ 14

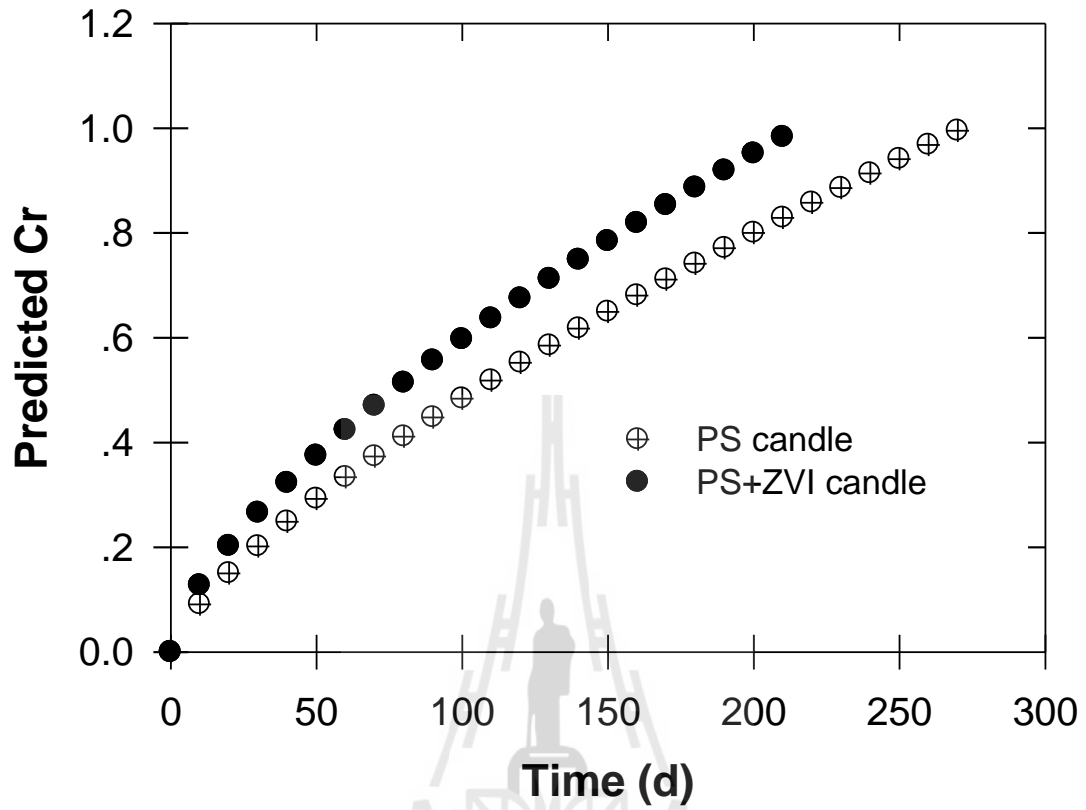


4.2 การประมาณอายุของ Persulfate candle

ข้อดีของการใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตในการปล่อยสารเปอร์ซัลเฟตอย่างช้าๆ นั้นเป็นประโยชน์อย่างมากในการประยุกต์ใช้ในการบำบัดสารเคมีตกค้างในสิ่งแวดล้อมในภาคสนาม ดังนั้นจำเป็นต้องมีการทดสอบประสิทธิภาพของเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI จากผลการทดลองแสดงว่าความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตสามารถสูงขึ้นไปได้ถึง 850 mg/L ภายใน 70 วัน (ดังแสดงในรูปที่ 15) การทดลองนี้ได้ศึกษาในระยะเวลาที่ยาวนานขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองก่อนหน้านี้เนื่องจากเป็นการทดลองในขนาดที่ใหญ่กว่าคือ 20 ลิตร เราใช้ข้อมูล Cr จากการทดลองการประมาณอายุของเทียนและทำการคำนวณโดยใช้วิธีของ Kang et al. 2004 ผลการทดลองแสดงว่าขนาดของเทียนและสัดส่วนของเทียนเปอร์ซัลเฟตและ ZVI ควรจะปลดปล่อยเปอร์ซัลเฟตไปยังบริเวณผิวเทียน (เช่น Cr = 1.0) ที่เวลา 210 และ 270 วัน สำหรับเทียน PS (รูปที่ 16) เปรียบเทียบกับการศึกษาการประมาณอายุของเทียนเปอร์ซัลเฟตกับเทียนเปอร์แมงกานีสของ Christenson et al. 2012 ผู้วิจัยพบว่ารูปแบบการปลดปล่อยของสารออกซิแดนต์เหมือนกัน อย่างไรก็ตามอัตราส่วนการปลดปล่อยสารออกซิแดนต์ทั้งสองรายงานการทดลองไม่เป็นสัดส่วนกันเนื่องจากมีความแตกต่างในระบบที่ทำการศึกษาและน้ำหนักของออกซิแดนต์ที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังมีผู้วิจัยได้รายงานถึงการใช้วัสดุที่แตกต่างกันทดแทนขี้ผึ้งในการใช้เป็นวัสดุที่ผสมรวมกับเปอร์ซัลเฟต เช่นการใช้ซีเมนต์ผสมทรายและน้ำ (Liang et al. 2011a) และ Stearic acid (Yuan et al. 2013) ถึงแม้ว่าจะมีการใช้วัสดุที่แตกต่างกันแต่วัสดุเหล่านี้สามารถที่จะปลดปล่อยเปอร์ซัลเฟตได้ในระยะยาว



รูปที่ 15 แสดงความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟต และความเข้มข้นแบบอัตราส่วน (C_r) ในน้ำ



รูปที่ 16 แสดงการคำนวณค่า Cr เป็นระยะเวลา 2 ปี

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

ในการใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนจะมี 2 คำถามเกิดขึ้นดังนี้ อัตราส่วนระหว่างเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ควรจะเป็นเท่าใด และเทียนนี้จะสามารถบำบัดเมธิลออเรนจ์ที่ปนเปื้อนในน้ำได้หรือไม่ ดังนั้นเพื่อที่จะตอบคำถามเหล่านี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษากำจัดเมธิลออเรนจ์โดยใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตซึ่งมีการปรับอัตราส่วนของ ZVI ผลการทดลองแสดงว่าการบำบัดเป็นรูปแบบ first-order ซึ่งการบำบัดจะเร็วขึ้นตามปริมาณของ ZVI ที่เพิ่มขึ้น ($K = 0.029 \text{ h}^{-1}$, 0 g ZVI ; $k = 0.048 \text{ h}^{-1}$, 1.25 g ZVI ; $k = 0.086 \text{ h}^{-1}$, 2.50 g ZVI) (ดังแสดงในรูปที่ 17) เปอร์ซัลเฟตสามารถลดความเข้มข้นของเมธิลออเรนจ์ได้จากความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรลงไปจนเกือบหมดที่ 200 ชั่วโมง (รูปที่ 17) ในขณะที่เมื่อมีการใช้เปอร์ซัลเฟตร่วมกับ ZVI จะสามารถกำจัดเมธิลออเรนจ์ได้ภายใน 50 ชั่วโมงเมื่อใช้ ZVI ขนาด 2.50 กรัม และกำจัดได้หมดภายใน 90 ชั่วโมงเมื่อใช้ ZVI ขนาด 1.25 กรัม จากผลการทดลองเหล่านี้ยืนยันว่าเมื่อมีการใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตร่วมกับ ZVI ขนาด 2.50 กรัม จะสามารถผลิตเปอร์ซัลเฟตที่มีความเข้มข้นมากกว่า 4,000 มิลลิกรัมต่อลิตรที่เวลา 50 ชั่วโมง (รูปที่ 14B) ซึ่งเพียงพอที่จะกำจัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนได้ (Huang et al., 2005; Tsitonaki et al., 2010; Petri et al., 2011; Xu et al., 2012)

ดังนั้นเมื่อมีการนำเทียนเปอร์ซัลเฟตที่มี ZVI ผสมใส่ลงไปในสารละลายจะเกิดการปลดปล่อยเปอร์ซัลเฟตในปริมาณที่มาก (รูปที่ 14B) ปริมาณของเมธิลออเรนจ์ไม่ได้ลดลงอย่างรวดเร็วตามที่คาดการณ์ไว้ ซึ่งการลดลงเป็นอัตราแบบ first-order หลังจากถูกบำบัดไปแล้ว 3 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 17 ในครั้งแรกผู้วิจัยคาดว่าอาจมีการดูดซับของเมธิลออเรนจ์บนจีตึง ดังนั้นผู้วิจัยได้ทำการทดลองคู่ขนานโดยใช้การทดลองแบบควบคุมโดยใช้ KCl แทนที่เปอร์ซัลเฟต ผลการทดลองแสดงว่าไม่มีการดูดซับของเมธิลออเรนจ์ ซึ่ง Rauscher et al. (2012) และ Kambhu et al. (2012) ได้ทำการทดลองแบบเดียวกันพบว่าไม่มีการดูดซับเช่นเดียวกัน นอกจากนั้น Rauscher et al. (2012) ยังพบว่า phenanthrene เกิดการดูดซับบนเทียนเปอร์แมงกานีสและเมื่อเกิดการออกซิเดชันแล้วจะปลดปล่อยสารอนุพันธ์กลับออกมาในสารละลาย

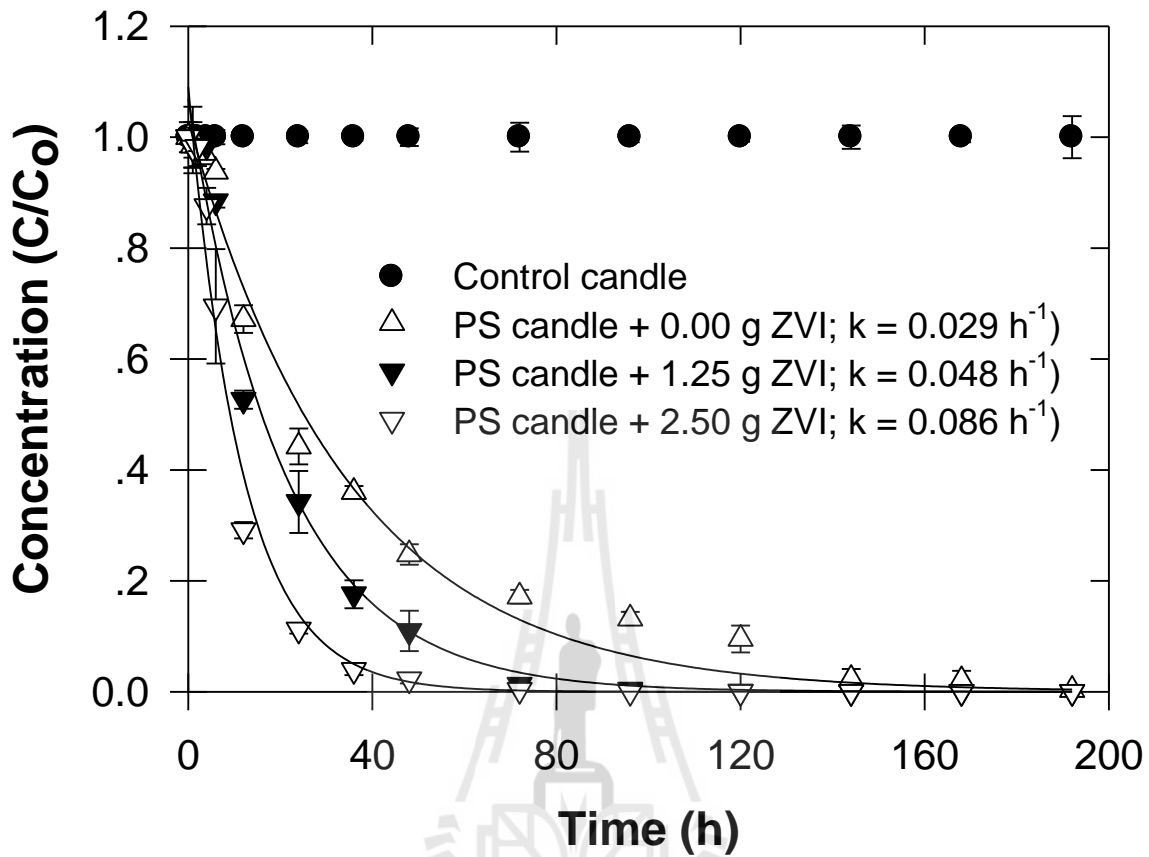
การเปลี่ยนแปลงของ pH ได้ถูกศึกษาเป็นเวลา 360 ชั่วโมง (ตารางที่ 3) ผลการทดลองแสดงว่าค่า pH ลดลงจาก 6.7 ไปเป็น 2.8 ในการบำบัดเมธิลออเรนจ์ด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟตและ pH ลดลงไปถึง

2.3 เมื่อทำการบำบัดเมธิลออเรนจ์ด้วยเทียนที่มีการผสมกันระหว่างเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI การลดลงของ pH นี้เกิดจากการผลิตซัลเฟตและกรดซัลฟูริก (House, 1962; Petri et al. 2011) ในทางกลับกันพบว่า pH เพิ่มขึ้นจาก 6.7 ไปเป็น 7.1 เมื่อมีการใช้เปอร์ซัลเฟตร่วมกับ ZVI (ข้อมูลไม่ได้นำมาแสดง) ความแตกต่างนี้มาจากการผลิตเปอร์ซัลเฟตไอออนอย่างต่อเนื่องและอนุมูลอิสระของซัลเฟต ซึ่งเป็นข้อดีของการใช้เทียนที่มีการปล่อยอย่างช้าๆ สารละลายได้รับปริมาณของอนุมูลอิสระของซัลเฟตที่มากเกินไปส่งผลให้ pH ลดลง เนื่องมาจากการเกิด HSO_4^- (Liang และ Lai, 2008) ถึงแม้ว่า pH จะลดลงเนื่องจากการใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตและ ZVI แต่ในน้ำธรรมชาติสามารถที่จะปรับ pH ขึ้นมาจนถึง pH ปกติ (ITRC, 2005)

ในระบบการบำบัดของเมธิลออเรนจ์โดยใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตและ ZVI พบว่าเมธิลออเรนจ์มีสีที่ลดลงในระหว่างการทดลอง ได้มีการเสนอว่าการลดลงของสีเมธิลออเรนจ์เป็นผลมาจากการทำลายของพันธะ azo (-N=N-) ในหมู่โครโมฟอร์ของสีของ azo โดยอนุมูลอิสระของซัลเฟต (Gomathi Devi et al. 2009; Li et al. 2014; Rodriguez et al. 2014) ในอีกกลไกหนึ่งเกิดจากอนุมูลอิสระของซัลเฟตในการผลิตอนุมูลอิสระของอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลดังแสดงในสมการข้างล่าง (Waldemer et al. 2007)



การผลิต OH^\cdot จะทำให้ pH ของสารละลายลดลงดังแสดงในตารางที่ 3 ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาจะช้า ได้มีรายงานการวิจัยที่ผ่านมาแสดงว่าพันธะเอโซของเมธิลออเรนจ์เริ่มต้นแตกหักที่เวลา 25 นาที หลังจากเริ่มการทดลอง (Nadepour et al. 2013) ดังนั้นทางผู้วิจัยเสนอว่าการแตกหักพันธะ -N=N- ในโมเลกุลของเมธิลออเรนจ์โดยเปอร์ซัลเฟตที่ถูกกระตุ้นโดย ZVI นั้นเหมือนกับการแตกพันธะของเอโซในสี Orange G ซึ่งเป็นหนึ่งในสีของสีเอโซ (Rodriguez et al., 2014)



รูปที่ 17 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมธิลออเรนจ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรเมื่อถูกบำบัดด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟตที่มีการใช้ปริมาณของ ZVI ที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 3. แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ในการบำบัดในการทดลองแบบ batch experiment

Treatment	pH following treatment of methyl orange										
	pH	Time (min)									
	0 min	15	30	45	60	90	120	180	270	360	360
<i>PS slow-release experiment</i>											
Control (KCL)	6.70	7.48 (0.03)	7.03 (0.06)	7.12 (0.07)	6.92 (0.11)	7.12 (0.08)	7.10 (0.07)	7.08 (0.06)	6.93 (0.05)	6.54 (0.03)	6.11 (0.03)
MO + PS	6.70	3.55 (0.09)	3.42 (0.10)	3.34 (0.09)	3.30 (0.11)	3.26 (0.11)	3.21 (0.09)	3.16 (0.10)	3.09 (0.09)	3.03 (0.11)	2.83 (0.10)
MO + ZVI	6.70	5.92 (0.02)	5.98 (0.01)	6.09 (0.05)	5.76 (0.11)	5.97 (0.02)	5.94 (0.03)	5.89 (0.02)	5.96 (0.15)	5.80 (0.13)	5.77 (0.19)
MO + PS + ZVI	6.70	3.37 (0.05)	3.28 (0.09)	3.17 (0.08)	3.12 (0.03)	3.05 (0.01)	2.94 (0.03)	2.86 (0.05)	2.70 (0.02)	2.55 (0.05)	2.33 (0.04)

Note: Values in parenthesis are standard deviation.



4.4 การทดลองในถังจำลองการไหล

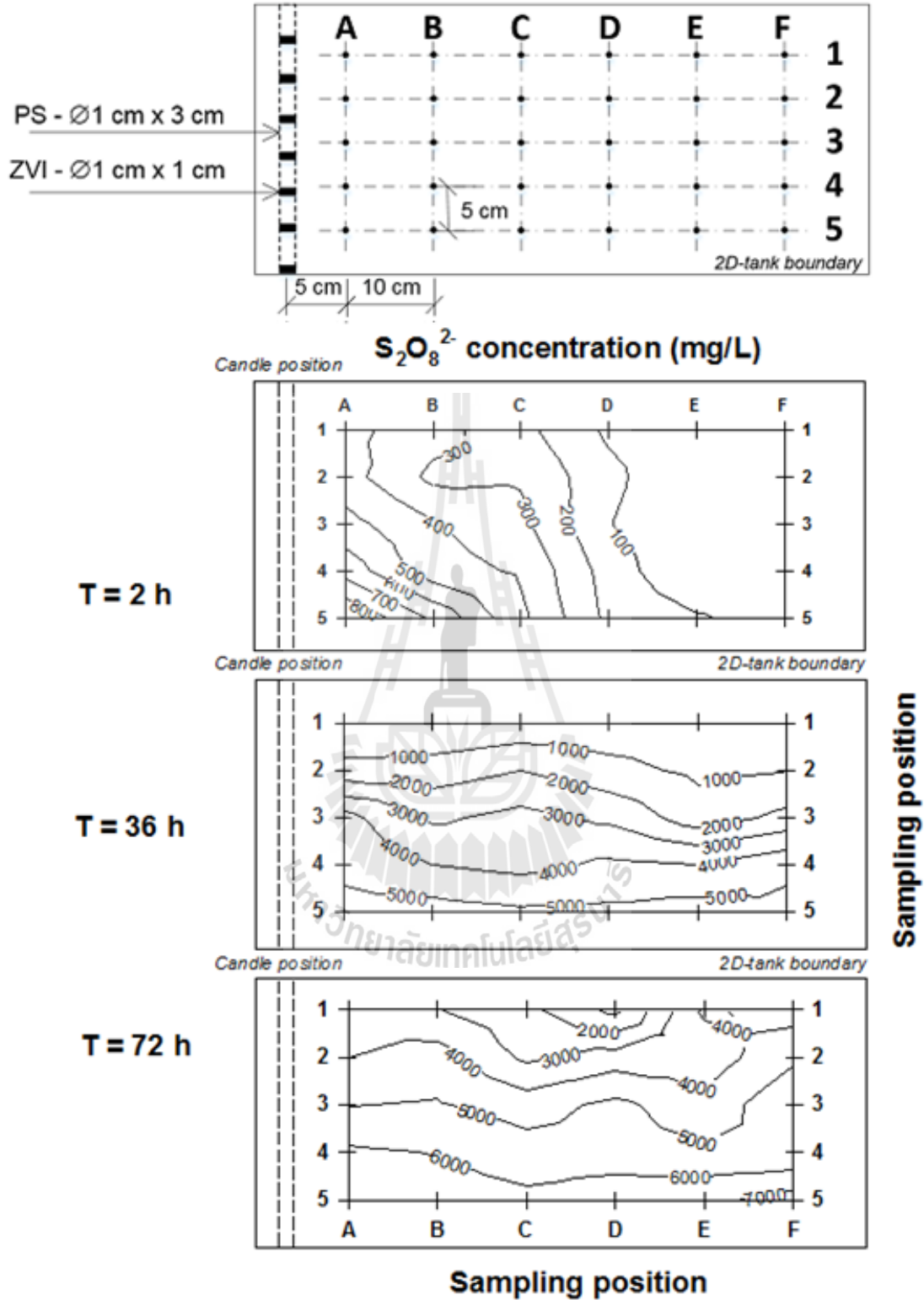
ในส่วนที่สองของการทดลองในงานวิจัยนี้เราได้ทำการศึกษาทดลองโดยใช้ถังแบบ 2 ทิศทาง เพื่อศึกษา 1) รูปแบบการปลดปล่อยเปอร์ซัลเฟตจากเทียนในถังแบบ 2 ทิศทาง และ 2) การกำจัดเมธิลออเรนจ์ในถังแบบ 2 ทิศทาง ผู้วิจัยได้มีการนำเทียนเปอร์ซัลเฟตและ ZVI นำมาเรียงต่อกันในแนวตั้งเพื่อที่จะจำลองในการสอดเทียนลงไปหลุมลงไปยัง aquifer เพื่อบำบัดเมธิลออเรนจ์ (รูปที่ 18) ความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตจากจุดที่มีการเก็บตัวอย่าง (เช่นจากจุด A1 ถึง F5 รูปที่ 18) เป็นตัวแทนของ plume ของเปอร์ซัลเฟต ซึ่งความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตที่สังเกตจากถังสูงสุดคือที่ 8,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ใน 2 ชั่วโมงแรก และความเข้มข้นลดลงอย่างช้าๆ เมื่อมีน้ำใหม่เข้ามาทดแทน ปริมาณที่ถูกปลดปล่อยออกมาสูงของเปอร์ซัลเฟตในช่วงแรกนั้นสอดคล้องกับการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตที่ทำการทดลองใน batch (รูปที่ 14B) ที่เวลา 72 ชั่วโมง ความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตเพิ่มจาก 2,000 เป็น 7,000 มิลลิกรัมต่อลิตรจากการทดลองในถังแบบ 2 ทิศทาง การกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตนั้นจะลงไปตามก้นของถังเนื่องจากแรงโน้มถ่วง ดังนั้นเมธิลออเรนจ์ที่อยู่ใต้เทียนเปอร์ซัลเฟตจะถูกบำบัดก่อน

เพื่อศึกษาและติดตามรูปแบบการกำจัดเมธิลออเรนจ์ ผู้วิจัยได้ทำการอิมตัวถังแบบ 2 ทิศทางด้วยเมธิลออเรนจ์และทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสีที่หายไปจากการทำปฏิกิริยาด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟตและ ZVI หลังจากการเก็บตัวอย่างพบว่าที่ 2 ชั่วโมงเมธิลออเรนจ์ลดลงไปถึง 45% และที่ 24 ชั่วโมงลดลงไปถึง 75% ที่ด้านล่างของถังแบบ 2 ทิศทาง ดังแสดงในรูปที่ 19 ที่เวลา 36 ชั่วโมงสามารถกำจัดเมธิลออเรนจ์ไปได้มากกว่า 85% ยกเว้นด้านบนบนของถังที่สามารถกำจัดไปได้เพียง 70-80% ดังแสดงในรูปที่ 19 ซึ่งการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการกำจัดเมธิลออเรนจ์ไม่เป็นรูปแบบที่สามารถกำจัดได้ทุกส่วนของถังแบบ 2 ทิศทางเนื่องจากไม่มีการใช้การกวนสารเหมือนที่ทำการทดลองใน batch

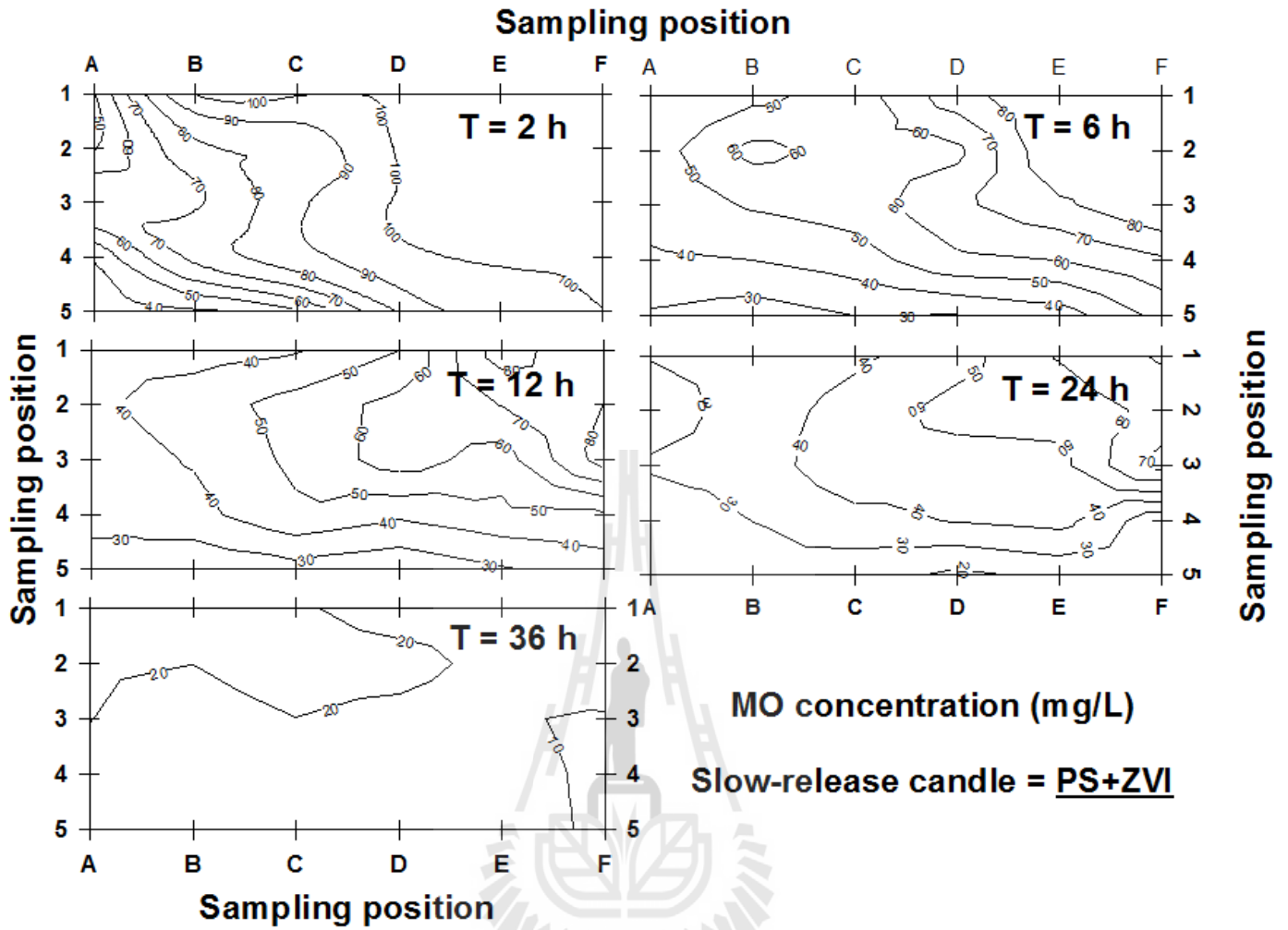
เพื่อศึกษาการกำจัดเมธิลออเรนจ์ทั้งหมดในภาพรวม ตัวอย่างน้ำไหลออกจากถังได้ถูกเก็บน้ำมาทดสอบจากจุดเก็บตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 12 ผู้ทำการวิจัยพบว่าสามารถพบร้อยละการกลับคืนเพียงร้อยละ 50 หลังจากทำการบำบัดไป 36 ชั่วโมง (ข้อมูลไม่ได้แสดง) ความเข้มข้นของเมธิลออเรนจ์ที่ออกจากถังไปสูงกว่าที่เก็บจากจุดเก็บตัวอย่างรอบๆถัง แสดงให้เห็นว่าเมธิลออเรนจ์ไม่ได้ถูกกำจัด

อย่างสมบูรณ์จากเทียนที่อยู่ในถัง ซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดได้ยากในการกำจัดสารเคมีในถังที่มีขนาดสั้น (Lee และ Schwartz, 2007 a; Chokejaroenrat et al., 2013) ในขณะที่เมธิลออเรนจ์ถูกผลักออกไปแต่อนุภาคอิสระของซัลเฟตละลายกลับเข้ามาในสารละลายทำให้เกิดบริเวณการทำปฏิกิริยาระหว่างสารออกซิแดนต์และสารปนเปื้อนเพื่อทำการประเมินประสิทธิภาพการใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตร่วมกับ ZVI ในรูปแบบของการกระจายตัวอย่างช้าๆของสารออกซิแดนต์พบว่า การกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตมีประสิทธิภาพดีสามารถกำจัดเมธิลออเรนจ์ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นสามารถที่จะใช้เทียนเปอร์ซัลเฟตในการกำจัดสารเคมีปนเปื้อนในบริเวณที่มีการปนเปื้อนได้

ในสภาวะการทดลองของเราประกอบด้วยอัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อนาที ในขณะที่การทดลองจากรายงานอื่นไม่ได้มีการใช้อัตราการไหล (Khambhu et al. 2012) นอกจากนั้น ในการทดลองของเราการไหลแบบ density-driven มีความสำคัญรองจากแรงแบบ advection ดังนั้นน้ำใต้ดินในธรรมชาติมีอัตราการไหลที่ช้ากว่าการทดลองในรายงานนี้ สารออกซิแดนต์อาจจะผ่านไปบริเวณที่มีการปนเปื้อนใน LPZ ในระหว่างการบำบัด เมื่อรูพรุนของบริเวณโดยรอบ LPZ ถูกบำบัด สารปนเปื้อนจะแพร่ออกจาก LPZ และจะปนเปื้อนในน้ำใต้ดินอีกครั้งหนึ่ง ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหา density-driven oxidant และเพื่อความมั่นใจในการเป็นรูปแบบเดียวกันของออกซิแดนต์เพื่อทำการบำบัดให้ทั่วบริเวณ ความเข้มข้นของเปอร์ซัลเฟตควรจะมีค่าเข้มข้นที่สูงและถูกกระจายตัวออกมาอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นด้วยเวลาที่เปลี่ยนไป เทียนเปอร์ซัลเฟตควรจะสามารถสร้างบริเวณในการกำจัดได้ในบริเวณกว้างในชั้นของน้ำใต้ดิน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของ ZVI ที่ไปเร่งปฏิกิริยาของเปอร์ซัลเฟตสามารถที่จะไปบำบัดสารปนเปื้อนอินทรีย์อื่นได้ขึ้นกับการแข่งขันทางจลนศาสตร์ระหว่างสารปนเปื้อนและสารที่สามารถบำบัดได้ เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการบำบัดของเทียนเปอร์ซัลเฟตร่วมกับ ZVI ในน้ำใต้ดิน จำเป็นต้องมีการปรับความเหมาะสมระหว่างสภาวะของสภาพแวดล้อม น้ำใต้ดินของพื้นที่เป้าหมายก่อนการดำเนินการจริงในภาคสนาม



รูปที่ 18 แสดงการกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตจากเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ใช้ร่วมกับ ZVI ในถังแบบ 2 มิติ ที่เวลา 2 6 12 24 และ 36 ชั่วโมง



รูปที่ 19 แสดงการความเข้มข้นของเมธิลออเรนจ์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อถูกบำบัดด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟต ที่ใช้ร่วมกับ ZVI ที่เวลา 2 6 12 24 และ 36 ชั่วโมง

บทที่ 5

สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

1. สรุปผลการศึกษา

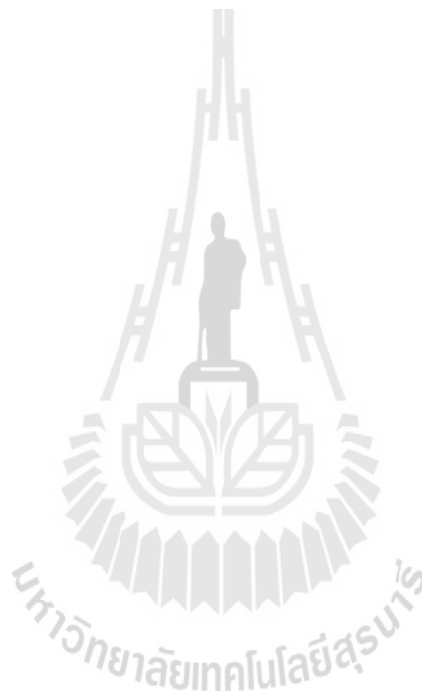
โครงการการศึกษาการใช้เปอร์ซัลเฟตที่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพโดยการควบคุมการปล่อยในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จุดกำเนิด (ISCO) เพื่อบำบัดสารเคมีตกค้างนี้เป็นการใช้สารออกซิแดนท์เปอร์ซัลเฟตที่ถูกนำมาหลอมรวมกันกับจีฟังก์พาราฟินเป็นลักษณะทรงกลมตันขนาดเล็กมีลักษณะคล้ายเทียน โดยมีจุดประสงค์เพื่อให้สารเปอร์ซัลเฟตสามารถสลายตัวออกมาอย่างช้าๆ เมื่อแท่งเทียนเปอร์ซัลเฟตนี้โดนน้ำ โดยเทียนเปอร์ซัลเฟตนี้จะถูกออกแบบมาให้ถูกกระตุ้นด้วยเหล็กศูนย์ที่ถูกออกแบบมาในลักษณะของเทียนเช่นเดียวกัน การศึกษานี้เป็นการทดลองทั้งแบบ Batch และแบบ Transport โดยสารเคมีอินทรีย์ต้นแบบที่นำมาใช้คือสารเมธิลออเรนจ์

การทดลองขั้นต้นเป็นการเลือกสัดส่วนที่เหมาะสมของเปอร์ซัลเฟตกับจีฟังก์พาราฟิน โดยได้มีการทดสอบในหลายๆ อัตราส่วนเพื่อหาความเหมาะสม โดยอิงที่การกระจายตัวของเปอร์ซัลเฟตจากนั้นจึงนำเทียนดังกล่าวมาทดสอบการบำบัดสารเมธิลออเรนจ์ใน Batch experiment และพบว่าภายใน 48 ชั่วโมง สารเมธิลออเรนจ์นั้นสลายตัวไปมากกว่า 98% ในขณะที่ประมาณ 90% ของเมธิลออเรนจ์นั้นสลายตัวในการทดลองการบำบัดในแบบจำลองการเคลื่อนตัวสองมิติ (2D-tank) ซึ่งบ่งบอกให้ทราบได้ว่าการใช้การควบคุมการปล่อยของสารเปอร์ซัลเฟตนั้นให้ผลลัพธ์ที่ดี เหมาะสมแก่การนำเทียนนี้ไปใช้งานในการบำบัดสารจริงในพื้นที่ที่มีการปนเปื้อนด้วยสารเคมีอินทรีย์ได้

2. ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้ว่าการทดลองต่างๆ จะทำให้สามารถสรุปผลรวมได้ว่าเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ถูกกระตุ้นด้วยเทียนเหล็กศูนย์ สามารถนำมาบำบัดสารเคมีปนเปื้อนในดินหรือ Subsurface ได้เป็นอย่างดี และจากผลการศึกษาสามารถทำนายได้ว่าเทียนดังกล่าวจะมีอายุการทำงานประมาณ 210 ถึง 270 วัน แต่ทั้งนี้ยังคงมีปัจจัยหลายอย่างที่ต้องนำมาพิจารณาหากต้องการนำเทียนไปใช้จริง ยกตัวอย่างเช่น ปัจจัยในเรื่อง

ของสารอินทรีย์อื่นๆ ในดิน ที่อาจมาแย่งการถูกบำบัดโดยสารเปอร์ซัลเฟต จึงจำเป็นต้องมีการทดสอบ เพื่อหาค่า Oxidant demand ของพื้นที่บริเวณนั้นก่อนที่จะนำไปทำงานจริงอีก นอกจากปัจจัยด้านนี้แล้ว ปัจจัยด้านสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน ไม่ว่าจะเป็นปัจจัยด้าน pH อุณหภูมิของน้ำได้ ดิน ปัจจัยด้านการปนเปื้อนของสารชนิดอื่น ปัจจัยด้านกายภาพของแหล่งที่ต้องการบำบัด ฯลฯ ฉะนั้น การเลือกพื้นที่ต้นแบบที่มีการปนเปื้อนจริงจึงมีความสำคัญและต้องการผู้ศึกษาต่อด้านนี้อีก เพื่อให้การ นำเทียนเปอร์ซัลเฟต ไปใช้ในอนาคตนั้นมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น



บรรณานุกรม

- Al-Qaradawi, S., and Salman, S.R. (2002). Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *J. Photoch. Photobio. A* 148(1), 161-168.
- Anipsitakis, G.P., and Dionysiou, D.D. (2003). Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environ. Sci. Technol.* 37(20), 4790-4797.
- Bass, D.H., Hastings, N.A., and Brown, R.A. (2000). Performance of air sparging systems: a review of case studies. *J. Hazard. Mater.* 72, 101-119.
- Berlin, A.A. (1986). Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. *Kinet. Catal.* 27, 34-39.
- Block, P.A., Brown, R.A., and Robinson, D. (2004). In Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation, Proceedings of the 4th International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA, May 24-27.
- Chan, T.W., Graham, N.J.D., Chu, W. (2010). Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *J. Hazard. Mater.* 181, 508-513.
- Chen, K.F., Kao, C.M., Wu, L.C., Surampalli, R.Y., and Liang, S.H. (2009). Methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation by ferrous ion-activated persulfate oxidation: feasibility and kinetics studies. *Water Environ. Res.* 81(7), 687-694.
- Chokejaroenrat, C., Kananizadeh, N., Sakulthaew, C., Comfort, S., and Li, Y. (2013). Improving the sweeping efficiency of permanganate into low permeable zones to treat TCE: experimental results and model development. *Environ. Sci. Technol.* 47(22), 13031-13038.
- Christenson, M.D., Kambhu, A., and Comfort, S.D. (2012). Using slow-release permanganate candles to remove TCE from a low permeable aquifer at a former landfill. *Chemosphere* 89(6), 680-687.

- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., and Bishop, P.L. (1999). Degradation of azo dyes containing aminonaphthol by *Sphingomonas* sp. strain 1CX. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 23(4-5), 341-346.
- Crimi, M.L., and Siegrist, R.L. (2004). Impact of reaction conditions on MnO₂ genesis during permanganate oxidation. *J. Environ. Eng-ASCE.* 130, 562-572.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., and Djafarzadeh, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* 129, 116–122.
- Deng, D., Peng, L., Guan, M., and Kang, Y. (2014). Impact of activation methods on persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether. *J. Hazard. Mater.* 264(0), 521-528.
- Dhananjeyan, M.R., Fine, E., and Kiwi, J. (2000). Synthetic polymer delivery system: sustained release of persulfate during the photo-oxidation of an azo-dye. *J. Photoch. Photobio. A* 136(1–2), 125-131.
- Eberson, L. (1982). Electron-transfer reactions in organic chemistry. *Adv. Phys. Org. Chem.* 18, 79-185.
- Eyerdom, T.J. (2014). Treating organic pollutants in urban runoff using slow-release oxidants: Laboratory and field investigations. MS thesis. Ohio University. Available at: https://etd.ohiolink.edu/ap/10?0::NO:10:P10_ACCESSION_NUM:ohiou1398683119
- Gao, Y.Q., Gao, N.Y., Deng, Y., Yang, Y.Q., Ma, Y. (2012). Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem. Eng. J.* 195, 248–253.
- Gayathri, S., Ayten, Q., and Meysun, A. (2010). Bioprospecting potential of fast growing endophytic bacteria from leaves of mangrove and salt-marsh plant species. *Ind. J. Biotechnol.* 9(4), 397-402.
- Ghauch, A., Tuqan, A.M., Kibbi, N., and Geryes, S. (2012). Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 213(0), 259-271.

- Gomare, S., Jadhav, J., and Govindwar, S. (2008). Degradation of sulfonated azo dyes by the purified lignin peroxidase from *Brevibacillus laterosporus* MTCC 2298. *Biotechnol. Bioproc. E* 13(2), 136-143.
- Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K., and Munikrishnappa, C. (2009). Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 164(2-3), 459-467.
- Guettaï, N., and Ait, A. H., (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. *Desalination.* 185(1-3), 439-448.
- Hou, L.W., Zhang, H., Xue, X.F. (2012). Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep. Purif. Technol.* 84, 147-152.
- House, D.A. (1962). Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.* 62(3), 185-203.
- Huang, K.C., Couttenye, R.A., Hoag, G.E. (2002). Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere* 49, 413-420.
- Huang, K.C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., and Block, P.A. (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 61, 551-560.
- Hussain, I., Zhang, Y., Huang, S., and Du, X. (2012). Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 203(0), 269-276.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A, and Sakakibara, M. (2006). A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13, 313-320.
- ITRC (2005). Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. Available at: <http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID>
- Kambhu, A., Comfort, S., Chokeyaroenrat, and C., Sakulthaew, C. (2012). Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere* 89(6), 656-664.

- Kang, N., Hua, I., and Rao, P.S.C. (2004). Production and characterization of encapsulated potassium permanganate for sustained release as an in situ oxidant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(17), 5187-5193.
- Kolthoff, I.M., and Miller, I.K. (1951). The chemistry of persulfate I: The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.* 73(7), 3055-3059.
- Krembs, F.J., Siegrist, R.L., Crimi, M.L., Furrer, R.F., and Petri, B.G. (2010). ISCO for groundwater remediation: Analysis of field applications and performance. *Ground Water Monit. R.* 30, 42-53.
- Lau, T.K., Chu, W., Graham, N.J.D. (2007). The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S2O8: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environ. Sci. Technol.* 41, 613-619.
- Lee, E.S., and Schwartz, F.W. (2007a). Characteristics and applications of controlled-release KMnO₄ for groundwater remediation. *Chemosphere* 66(11), 2058-2066.
- Lee, E.S., and Schwartz, F.W. (2007b). Characterization and optimization of long-term controlled release system for groundwater remediation: A generalized modeling approach. *Chemosphere* 69(2), 247-253.
- Lee, E.S., Woo, N.C., Schwartz, F.W., Lee, B.S., Lee, K.C., Woo, M.H., Kim, J.H., and Kim, H.K. (2008). Characterization of controlled-release KMnO₄ (CRP) barrier system for groundwater remediation: A pilot-scale flow-tank study. *Chemosphere* 71(5), 902-910.
- Li, H., Guo, J., Yang, L., and Lan, Y. (2014). Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc. *Sep. Purif. Technol.* 132(0), 168-173.
- Liang, C.J., and Lai, M.C. (2008). Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation. *Environ. Eng. Sci.* 25, 1071-1077.

- Liang, S.H., Chen, K.F., Wu, C.S., Lin, Y.H., and Kao, C.M. (2014). Development of KMnO_4 -releasing composites for in situ chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. *Water Res.* 54(0), 149-158.
- Liang, S.H., Kao, C.M., Kuo, Y.C., and Chen, K.F. (2011a). Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater. *J. Hazard. Mater.* 185(2-3), 1162-1168.
- Liang, S.H., Kao, C.M., Kuo, Y.C., Chen, K.F., and Yang, B.M. (2011b). In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. *Water Res.* 45(8), 2496-2506.
- McCarthy, E. L. (1934). Mariotte's bottle. *Science*. 27 July 1934: 100.
- McEwen, F. L., Stephenson, G. R. (1979). *The Use and Significance of Pesticides in the Environment*. New York-Chichester-Brisbane-Toronto: John Wiley & Sons 538 pp.
- McGuire, T.M., McDade, J.M., and Newell, C.J. (2006). Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites. *Ground Water Monit. R.* 26, 73-84.
- Naderpour, H., Noroozifar, M., and Khorasani-Motlagh, M. (2013). Photodegradation of methyl orange catalyzed by nanoscale zerovalent iron particles supported on natural zeolite. *J. Iran Chem. Soc.* 10, 471-479.
- Parthasarathy, N.V., and Sanghi, I.A. (1958). A simple technic for the calibration of the wavelength scale of spectrophotometers. *Nature* 182, 44.
- Peng, Y., Fu, D., Liu, R., Zhang, F., and Liang, X. (2008). $\text{NaNO}_2/\text{FeCl}_3$ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7. *Chemosphere*. 71(5), 990-997.
- Petri, B.G., Watts, R.J., Tsitonaki, A., Crimi, M., Thomson, R., and Teel, A.L. (2011). Fundamentals of ISCO using Persulfate. In Siegrist, R.L., Crimi, M., and Simpkin, T.J., Eds. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, New York: Springer, p. 147-185.

- Pi, K.-W., Xiao, Q., Zhang, H.-Q., Xia, M., and Gerson, A. R. (2014). Decolorization of synthetic methyl orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Safety and Environmental Protection*. 92(6), 796-806.
- Puvaneswari, N., Muthukrishnan, .J, and Gunasekaran, P. (2006). Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. *Indian J. Exp. Biol.* 44(8), 618-626.
- Rauscher, L., Sakulthaew, C., and Comfort, S. (2012). Using slow-release permanganate candles to remediate PAH-contaminated water. *J. Hazard. Mater.* 241–242(0), 441-449.
- Riu, J., Schonss, I., and Barcelo, D. (1998). Determination of sulfonated azo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis/mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 33, 653-663.
- Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A., and Santos, A. (2014). Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 101(0), 86-92.
- Ross, C., Murdoch, L., Freedman, D., and Siegrist, R. (2005). Characteristics of potassium permanganate encapsulated in polymer. *J. Environ. Eng-ASCE*. 131(8), 1203-1211.
- Shih, Y.J., Putra, W.N., Huang, Y.H., Tsai, J.C. (2012). Mineralization and defluorization of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) by UV/persulfate oxidation and sequential adsorption. *Chemosphere* 89, 1262-1266.
- Sureshvarr, K., Bharathiraja, B., Jayakumar, M., Jayamuthunagai, J., and Balaji, L. (2010). Removal of azo dye compounds from paper industries wastes using phytoremediation methodology. *Int. J. Chem. Sci.* 8(1), 687-700.
- Teel, A.L., Ahmad, M., and Watts, R.J. (2011). Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. *J. Hazard. Mater.* 196(0), 153-159.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R.L., and Bjerg, P.L. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* 40(1), 55-91.

- Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., and Nurmi, J.T. (2007). Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1010–1015.
- Wang, C.W., and Liang, C. (2014). Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chem. Eng. J.* 254(0), 472-478.
- Wu, J., Zhang, H., Qiu, J.J. (2012). Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J. Hazard. Mater.* 215–216.
- Xu, X.R., Li, S., Hao, Q., Liu, J.L., Yu, Y.Y., and Li, H.B. (2012). Activation of persulfate and its environmental application. *Int. J. Environ. Bioener.* 1(1), 60-81.
- Yang, S.Y., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W.Y., Shao, X.T., and Niu, R. (2010). Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* 179, 552–558.
- Yuan, B., Li, F., Chen, Y., and Fu, M. (2013). Laboratory-scale column study for remediation of TCE-contaminated aquifers using three-section controlled-release potassium permanganate barriers. *J. Environ. Sci.* 25(5), 971-977.
- กรมควบคุมมลพิษ (2545). รายงานฉบับสมบูรณ์โครงการจัดการมลพิษทางน้ำจากเกษตรกรรมประเภทไม่มีแหล่งกำเนิดแน่นอน
- กรมวิชาการเกษตร (2550). สถิติการนำเข้าสารเคมีทางการเกษตร. กองสำนักงานควบคุมพืชและวัสดุการเกษตร. ม.ป.ท.
- จารุพงศ์ ประสพสุข และ ดร.ชวลีมาศ บุญไทย อิวาย การติดตามสารกำจัดศัตรูพืชตกค้างในขยะอินทรีย์ชนิดพืชผัก ในอำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น (Monitoring of Pesticide Residues in Organic Waste in Amphoe Mueang Khon Kaen Province)
- ทรงพล ได้ขารี กรมควบคุมมลพิษ การตกค้างของสารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชในสิ่งแวดล้อม (<http://wqm.pcd.go.th/water/images/stories/agriculture/pr/pesticide.pdf>.)
- รายงานการศึกษาวิจัย ปัญหาอนามัยในประเทศไทย พ.ศ. 2545

วิภาวรรณ ตั๋งนิพนธ์ (2536). ผลกระทบของยาฆ่าแมลงประเภท Organophosphate และ Carbamate ต่อ
การทำงานของระบบประสาทในเกษตรกรไทย. รายงานการวิจัยมหาวิทยาลัยมหิดล
สุปราณี อิมพิทักษ์ และคณะ (2518) การศึกษาระยะเวลาการสลายตัวของวัตถุมีพิษในพืชต่างๆ รายงาน
ผลการทดลองและวิจัยกรมวิชาการเกษตร



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ภาพประกอบโครงการการศึกษาการใช้เปอร์ซัลเฟตที่ถูกรับเพิ่ม
ประสิทธิภาพโดยการควบคุมการปล่อยในการทำปฏิกิริยา
ออกซิเดชันที่จุดกำเนิด (ISCO) เพื่อนำบำบัดสารเคมีตกค้าง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ตัดหลอดซาไข่มุกขนาด 3 ซม.



ใช้กระดาษหุ้มด้านใดด้านหนึ่งของหลอด



ใช้เทปใสติดให้แน่น



แบบหล่อเพื่อใช้ในการหล่อเทียน



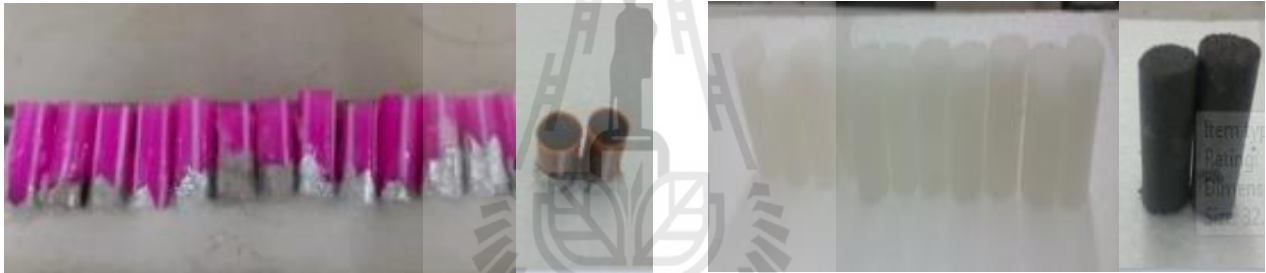
Parafin และ โซเดียมเปอร์ซัลเฟต



ละลาย Paraffin และ โซเดียมเปอร์ซัลเฟต



การหล่อเทียน



ปล่อยให้เทียนแข็งตัวแล้วดันเทียนออก ตามภาพคือ เทียนเปอร์ซัลเฟต และ เทียน เหล็กศูนย์



การทำ Colorimetric method เพื่อหาค่าของเปอร์ซัลเฟต



การทดลองการบำบัดเมทิลออร์เรนจ์ด้วยเทียนเปอร์ซัลเฟตและเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ถูกกระตุ้นด้วยเทียน
เหล็กศูนย์



เมื่อเวลาผ่านไป 12 ชั่วโมงสีของเมทิลออร์เรนจ์เริ่มจางลง



เมื่อเวลาผ่านไป 96 ชั่วโมง เทียนเปอร์ซัลเฟตที่ถูกกระตุ้นด้วยเหล็กศูนย์สามารถบำบัดเมทิลออร์เรนจ์จนมี
สีใส ส่วนเทียนเปอร์ซัลเฟตที่ไม่มีตัวกระตุ้นยังมีสีส้มอ่อนๆ และ Control ไม่มีการเปลี่ยนแปลง



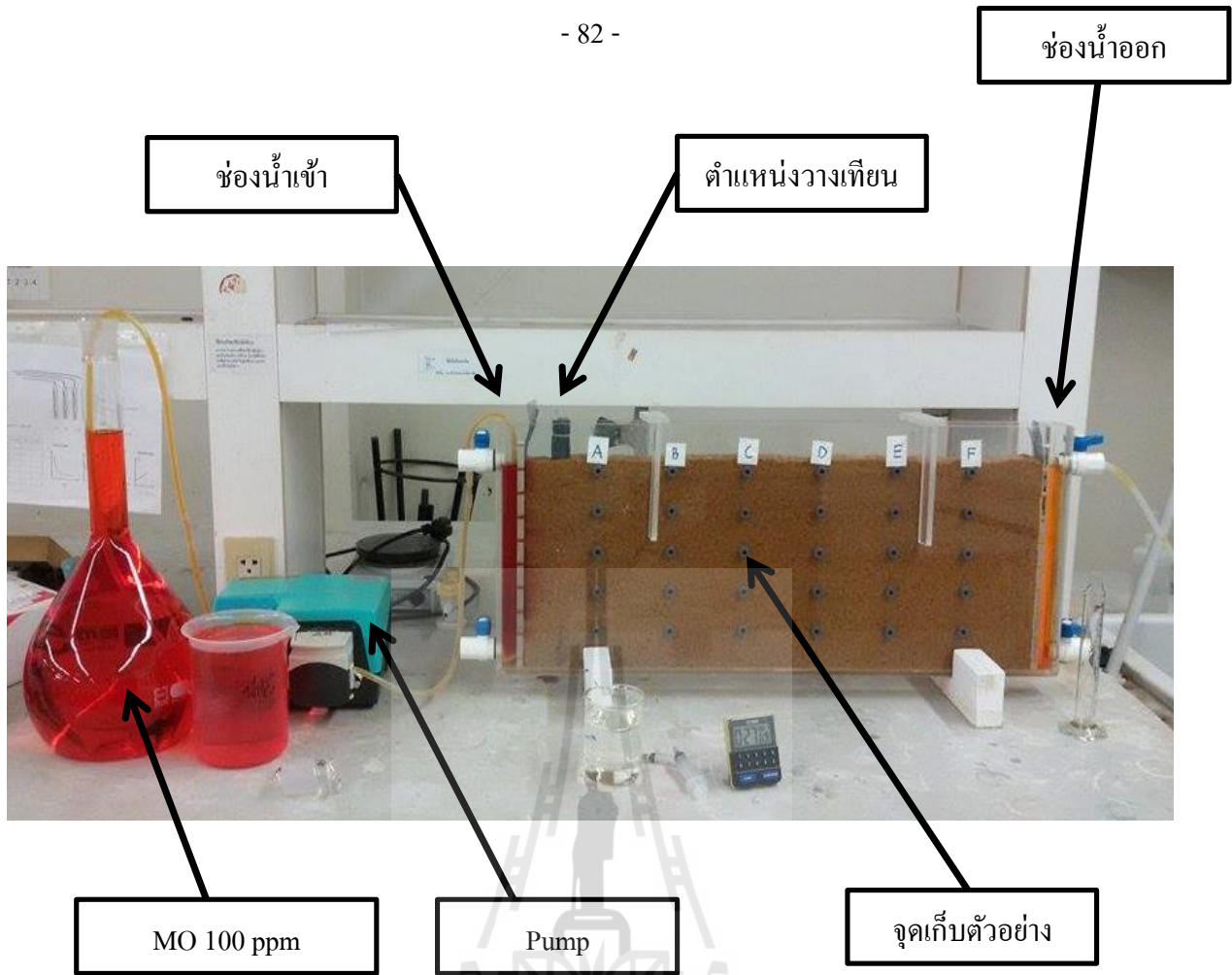
การเตรียมการทดลองแบบ Transport experiment



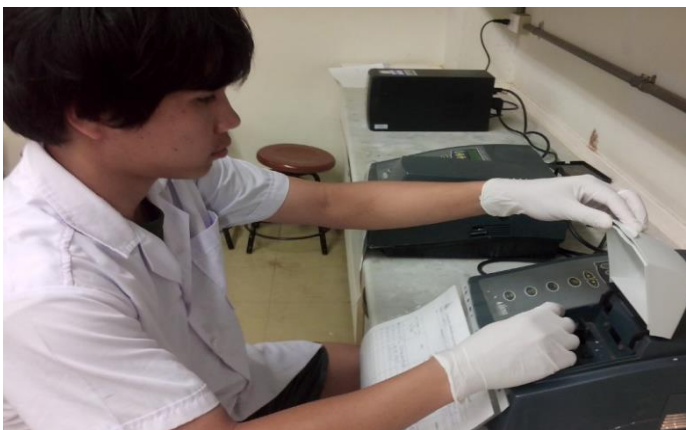
Casting ใส่เทียน, ฤงใส่เทียนเปอร์ซัลเฟต, ฤงใส่เทียนเปอร์ซัลเฟตและเทียนเหล็กศูนย์ ตามลำดับ



การเดินระบบ Transport experiment



การเก็บตัวอย่างจาก
แท็งก์โดยใช้เข็มฉีดยา



นำน้ำตัวอย่างที่ได้ไปวัดค่าการ
ดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง
Spectrophotometer

ภาคผนวก ข

ผลงานตีพิมพ์ (Author proof) ในวารสาร

Environmental Engineering Science

C. Chokejaroenrat, C. Sakulthaew, T. Satapanajaru, T. Tikhamram, A. Phong, and T. Mulseesuk. (2015). Treating methyl orange in a two-dimensional flow tank by in situ chemical oxidation using slow-release persulfate activated with zero-valent iron. *Environmental Engineering Science* 32(10) DOI:

10.1089/ees.2015.0110

Treating Methyl Orange in a Two-Dimensional Flow Tank by *In Situ* Chemical Oxidation Using Slow-Release Persulfate Activated with Zero-Valent Iron

Chanat Chokeyaroenrat,^{1,*} Chainarong Sakulthaew,² Tunlawit Satapanajaru,³ Thanakorn Tikhamram,¹
Alongkon Pho-Ong,¹ and Thongchai Mulseesuk¹

¹Institute of Engineering, School of Environmental Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand.

²Department of Veterinary Technology, Faculty of Veterinary Technology, Kasetsart University, Bangkok, Thailand.

³Department of Environmental Technology and Management, Faculty of Environment, Kasetsart University, Bangkok, Thailand.

Received: March 24, 2015

Accepted in revised form: July 11, 2015

Abstract

Slow-release oxidant candles are an emerging technology being used to deliver chemical oxidants for groundwater remediation. The objective of this study was to quantify the efficacy of slow-release persulfate (PS) candles to treat an organic contaminant in a long-term and controlled manner. Release characteristics of slow-release PS candles (1:3, wt/wt, paraffin:Na₂S₂O₈) with and without zero-valent iron (ZVI) candles (1:4.7, wt/wt, paraffin:Fe⁰) under batch conditions were quantified. Batch results showed that PS + ZVI candles initially released a large mass of PS with concentrations reaching 5,000 mg/L, which would be sufficient to treat most prominent organic contaminants. This passive *in situ* technology was able to completely degrade an aqueous solution of methyl orange (MO, 100 mg/L), which served as an organic contaminant surrogate, in 50 h. Using a stacked array of PS + ZVI candles in a saturated sand tank (70 × 30 × 3 cm) with 2 mL/min flow rate and spatial sampling throughout the tank with time, the PS distribution pattern and zone of influence were determined. Results showed the uneven PS distribution toward the bottom of the tank and MO concentration decreased by 90% in 36 h from both the sampling array and the effluent ports from the two-dimensional tank. A longevity study projected that using this PS + ZVI formula to create candles will negate the need for oxidant replenishment. Results support the use of the slow-release PS + ZVI candles as a practical approach for long-term *in situ* remediation of contaminated aquifers.

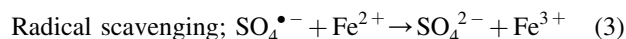
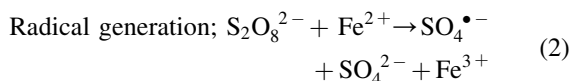
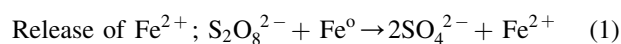
Key words: dye decolorization; *in situ* chemical oxidation; persulfate; slow-release oxidant; zero-valent iron activation

Introduction

PERSULFATE (PS; S₂O₈²⁻), A STRONG oxidizing agent ($E^{\circ} = +2.01$ V), has been frequently chosen to remediate contaminated groundwater and has proven to have an oxidizing potential to mineralize many organic pollutants (Krembs *et al.*, 2010). Despite its ability to directly accept electrons, S₂O₈²⁻ is usually induced to form sulfate radicals (SO₄^{•-}), which have a higher redox potential of +2.6 V (Ebersson, 1982). Activated PS, therefore, can be used to treat threats to groundwater quality such as leaking petroleum from underground storage tanks, primarily (i.e., benzene, toluene, ethylene, and xylene) BTEX, chlorinated benzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and chlorinated sol-

vents. The PS radical (SO₄^{•-}) has several advantages over other oxidizing agents. For example, SO₄^{•-} is more stable than other oxidizing species in the subsurface (Gomathi Devi *et al.*, 2009; Deng *et al.*, 2014); and, unlike permanganate, SO₄^{•-} does not leave undesirable precipitates (i.e., MnO₂), which can cause plugging and flow diversion and possibly lead to plume bifurcation or plume fingering (Crimi and Siegrist, 2004). Common activators used to produce SO₄^{•-} formation include heat, (Huang *et al.*, 2005; Waldemer *et al.*, 2007; Ghauch *et al.*, 2012), UV (Wang and Liang, 2014), and transition metals (Anipsitakis and Dionysiou, 2003; Teel *et al.*, 2011; Rodriguez *et al.*, 2014). Among these activation methods, using zero-valent iron (Fe⁰ or ZVI) as the source of ferrous iron (Fe²⁺) to activate PS [Eqs. (1)–(3)] is widely used since it is relatively economical, environmentally friendly, easy to implement, and effective (Gomathi Devi *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2010; Hussain *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2014; Rodriguez *et al.*, 2014).

*Corresponding author: Institute of Engineering, School of Environmental Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand. Phone: 66-4422-4686; Fax: 66-4422-4220; E-mail: chanat@sut.ac.th



A challenge to successfully implementing *in situ* chemical oxidation (ISCO) in aquifers is when the contaminants of interest are present in low permeable zones (LPZ). This obstacle may be overcome by adopting a passive approach where a slow-release oxidant is created in the form of reactive solids and inserted into the well assembly to serve as an oxidant source by providing a slow but sustained release of an oxidant (Dhananjeyan *et al.*, 2000; Ross *et al.*, 2005; Lee and Schwartz 2007a, 2007b; Lee *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2011a, 2011b; Christenson *et al.*, 2012; Kambhu *et al.*, 2012; Rauscher *et al.*, 2012; Liang *et al.*, 2014).

Dhananjeyan *et al.* (2000) was one of the first to create the use of a long-term polymer release device to treat an azo dye under visible light irradiation. The release system included the composition of the copolymer ethylene vinyl acetate and bovine serum, which acts as a carrier for PS. However, this system still requires specialized equipment for the application process (mixing trailer, pumps, hoses, etc.). Liang *et al.* (2011a, 2011b) developed slow-release PS in the form of a PS cement cube (4×6×7 cm) and a PS barrier to evaluate the PS-releasing behavior in column experiments, to quantify their efficacy in removing petroleum hydrocarbons. Their results showed that ~95–99% of the benzene and 86–92% of methyl tert-butyl ether were removed during the initial stage of the column experiment. Recently, paraffin wax has been used as the releasing material for oxidants such as permanganate (Christenson *et al.*, 2012; Rauscher *et al.*, 2012) and PS (Kambhu *et al.*, 2012; Eyerdorn, 2014). Christenson *et al.* (2012) was one of the first researchers to field test the use of slow-release oxidant by inserting it into a trichloroethylene (TCE)-contaminated aquifer at an unregulated landfill. They achieved 67–85% TCE reduction in the first 15 months. Kambhu *et al.* (2012) successfully treated BTEX using ZVI-activated PS-releasing candles.

In this study, an azo dye methyl orange (MO) was selected as a representative organic pollutant in the subsurface. Although ~15% of dye is lost to the wastewater during dyeing processes (Daneshvar *et al.*, 2006; Inoue *et al.*, 2006; Gomare *et al.*, 2008), dyeing waste deposited in landfills has also built-up and can cause a possible contamination route to groundwater and drinking water supplies (Riu *et al.*, 1998; Sureshvarr *et al.*, 2010). The removal of this contaminant group is of great interest due to its carcinogenic potential, toxicity, and perturbation in aquatic life, as well as recalcitrance in the biodegradation process (Coughlin *et al.*, 1999; Guetta and Ait, 2005; Puvaneswari *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2008). Therefore, the need to oxidize the azo dye into smaller molecules is necessary before the biodegradation process can be employed (Gayathri *et al.*, 2010; Pi *et al.*, 2014). Furthermore, the use of dyes allows visualization of the hydrodynamic behavior plus the radius of influence of the PS + ZVI candles during the transport experiment.

To the best of our knowledge, the degradation of an azo dye using PS + ZVI slow-release candles in a laboratory scale

has not been studied; little effort has been made to demonstrate the PS-releasing pattern and MO decolorization with advection in a two-dimensional tank (2D tank); and there is no report on the longevity of the PS + ZVI candles. Therefore, this research attempts to close these knowledge gaps and to expand on the works reported by Kambhu *et al.* (2012).

Materials and Methods

Chemicals

MO (Ajax Finechem; CAS 547-58-0) was selected as a target compound; it has several synonyms such as *p*(*p*-dimethyl amino phenyl azo)-benzene sulfonate of sodium, orange III, and gold orange (Supplementary Table S1). Sodium persulfate (Na₂S₂O₈, reagent grade ≥98%; Panreac) and paraffin (Suksapananit) were used to make a slow-release candle. Iron powder (Ajax Finechem) was used as the activator iron species. Sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃), potassium iodide (KI), and potassium chloride (KCl) were purchased from Carlo Erba. Ottawa sand (Humboldt) was used as a packing material in transport experiments. All stock solutions were prepared in deionized water.

Slow-release PS + ZVI candles

Slow-release PS candles were manufactured for laboratory experiments and produced in batches by mixing solid paraffin with Na₂S₂O₈ (Supplementary Fig. S1). The paraffin wax of 5 g was placed into a ceramic bowl on a hot plate adjusted to 65°C. Once the wax had melted, various amounts of Na₂S₂O₈ ranging from 8.75 to 17.5 g were quickly added to the wax. Each mixture was slowly stirred by a glass rod until all PS particles had blended with the wax and the mixture texture had reached a milkshake-like consistency. The mixture was then poured into a cylindrical mold and tapped gently to eliminate air pockets. The candles were allowed to cool in their molds for 5 min and then removed. Candles shaped as cylinders were 1.0 cm in diameter and 3.0 cm in length. The final ratio by mass of paraffin to PS ranged from 1:1.75 to 1:3.5 (wt/wt). Individual PS candles were weighed for each experiment and maintained at ~5 g.

A slow-release ZVI candle was made in the same manner as the PS candles by mixing melted paraffin and ZVI in a 1:4.7 ratio (23.5 g ZVI and 5 g paraffin wax) (Supplementary Fig. S1). ZVI candles were trimmed to a weight of either 1.25 or 2.5 g. ZVI candles were smaller and of lighter weight (i.e., 1.25 and 2.5 g) compared to the PS candles (i.e., 5 g). When control candles were needed, the candles were made in the same mold, using the same proportions, where KCl replaced the PS (Rauscher *et al.*, 2012) and the procedures used to make the PS candles were followed. Individual control candle weights were also maintained at ~5 g.

Batch experiments

The first experiment was to determine the optimum ratio of PS, paraffin, and the ZVI. The criteria used to select the most suitable mixture are that the slow-release oxidant should provide a continuous supply of PS and maintain its cylindrical shape in the wells. The second experiment was designed to determine the candle lifetime. The final batch test was conducted to compare

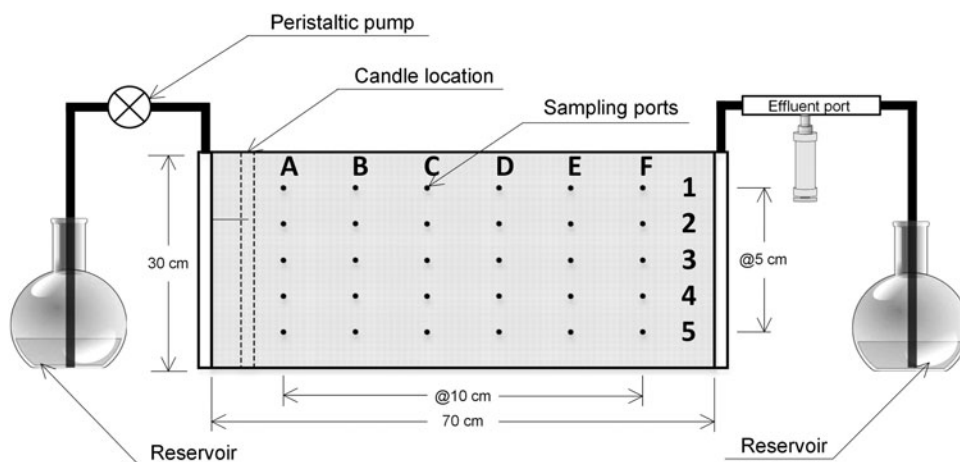


FIG. 1. Schematic diagram of two-dimensional (2D) sand dimensions.

the kinetics of MO destruction from the pairing of PS candles with different lengths of ZVI candles.

Chemical release rates from PS+ZVI candles. To quantify the PS release rates, batch experiments were conducted with 3.0 cm lengths of different proportions of candles. Each candle was placed in a separate Erlenmeyer flask filled with 500 mL distilled water, which was maintained at room temperature. Candles were adjusted so that they were completely immersed in the water. Each treatment mixture of candle was replicated thrice. Immediately before sampling, candles were removed and the solutions were gently mixed by swirling. Aliquots were withdrawn at selected times, and the PS concentration was measured colorimetrically using iodine at a wavelength of 450 nm (Kambhu *et al.*, 2012) with a Spectronic 21 spectrophotometer (Milton Roy). Samples were diluted when necessary to fall within the linear range of the PS standard curve.

The effect of the ZVI candles on PS dissolution rates was also quantified to represent the two candle system (PS and activator). Before placing the PS and ZVI candles in the Erlenmeyer flask filled with 500 mL distilled water, they were joined together with a layer of pure wax. Temporal samples were taken to measure PS release rates.

PS+ZVI candle longevity study. To quantify PS release rates and predict the candle lifetime, a PS+ZVI candle that was 1.7 cm in length and 4.7 cm in diameter was created. This joined candle was sealed on the flat top and bottom with a layer of pure paraffin to ensure the radial diffusion direction of PS. The proportions of PS, ZVI, and paraffin in the candles were chosen from the results based on previous experiments. Candles were placed in 25 L polyethylene carboy containing 20 L deionized water. Solution samples were periodically collected to quantify the PS concentration over 10 weeks. An empirical function used to calculate the concentration ratio (C_r) to characterize release of PS was as follows:

$$C_r = \frac{CV}{M} \tag{4}$$

where C and V are concentration and volume at predicted time; M is the initial mass of PS in the candle. C_r was plotted and fitted using nonlinear regression to a two-parameter power function using the SigmaPlot scientific analysis and

graphing software. The fitted equation was used to characterize and predict the release of PS from the candles (Christenson *et al.*, 2012).

MO degradation kinetics. To determine the kinetic degradation of MO by ZVI-activated PS, an aqueous solution of 500 mL of 100 mg/L MO was treated with a selected mixture of PS candle and ZVI candle. Batch experiments were run in triplicate. Samples were periodically collected through a pipette every hour for the first 6 h and approximately every 6 h for the remainder of the experiment. Candles were removed, and the solutions were gently swirled before each sampling. When needed, samples were diluted with distilled water before analysis at the isosbestic wavelength of MO at 464 nm (Parthasarathy and Sanghi, 1958; Al-Qaradawi and Salman, 2002).

Transport experiments

Construction of 2D tank. Transport experiments were conducted to investigate the effectiveness of selected PS+ZVI candles for contaminant removal in the specifically designed rectangular acrylic tank (2D tank) consisting of three chambers.

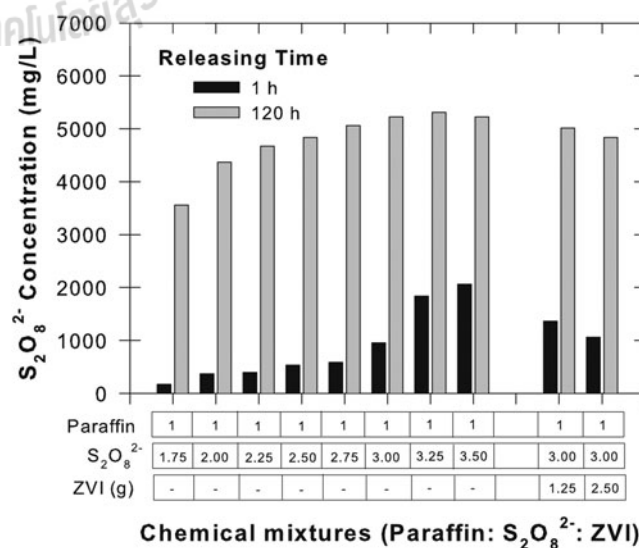


FIG. 2. Persulfate (PS) release characteristics from PS candles and PS+zero-valent iron (ZVI) candles at 1 and 120 h.

The main chamber housed the transmissive zone, which was packed with Ottawa sand, and had internal dimensions of $70 \times 30 \times 3$ cm (Fig. 1). The other two chambers were upgradient and downgradient of the main chamber. Titanium mesh was used in the inlet and main chambers to prevent clogging of the array of tank openings between chambers and to contain the sand. The 2D tank was equipped with a grid of 30 septa-sealed sampling ports on the front, spaced 10 cm vertically and 5 cm horizontally, and arranged in a 5 by 6 array (Fig. 1). The packed systems had a total pore volume (PV) of ~ 2.5 L. Liquid flow was controlled using a peristaltic pump that provided a constant flow rate of 2 mL/min from the 5 L Erlenmeyer flask as a solution reservoir. The effluent connection was constructed with the separate sampling port before the solution was flooded to the final reservoir (Fig. 1).

The remediation experiment. To determine the radius of influence of the PS + ZVI candles when the hydraulic gradient was present, a well assembly was placed 5 cm upgradient from the first sampling column (Fig. 1). A well was fabricated using a 1.6 cm id polypropylene tube slotted along the length of the tube. Slow-released candles were slowly inserted into the well assembly before the start of the experiments. Seven pairs of PS + ZVI candles were aligned vertically by attaching each one with a thin layer of paraffin to hold each candle, such that the PS could only diffuse by radial influence. Two transport experiments, which differed in the initial flooding solution, were performed separately. The experiments were either flooded with deionized water or MO solution (100 mg/L) with a consistent flow rate for at least 2 PV to confirm the flow consistency. One mL samples were collected periodically at each sampling point array using a 3 mL syringe connected with a 21G needle. Samples from the first experiment were measured colorimetrically for PS, while when MO was used, samples were measured for MO concentration. At the same sampling time, samples were also taken at the effluent outlet to quantify total removal (%).

Results and Discussion

Chemical release rates from PS+ ZVI candles

The release of the PS concentration from a series of tests with varied mass ratios of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and paraffin was carried out in an attempt to select the most suitable mixture for the entire study. We tested the release rate for 120 h and reported results as short-term release (i.e., 0–1 h) and long-term release (i.e., 24–120 h) (Fig. 2; Supplementary Fig. S2; Supplementary Table S2). In the initial phase, only three mixtures (Paraffin:PS: 1:3.00, 1:3.25, and 1:3.50) showed distinct differences in PS release rates. By doubling the mass of PS in the formulation (1:3.50 vs. 1:1.75), we observed approximately a 10-fold higher PS concentration (Fig. 2; Supplementary Fig. S2A). In this study, a large flux of oxidant released from the candles was initially observed and similar results have been reported by other researchers (Dhananjeyan *et al.*, 2000; Kang *et al.*, 2004; Lee and Schwartz, 2007a, 2007b). After this initial release, the PS concentrations were much more consistent ($\sim t > 48$ h). This finding was similar to Liang *et al.* (2011a) who found that the release rate of PS dropped rapidly within the first 6 days (i.e., 144 h) and then declined for the remainder of their experiment (i.e., 50 days). While the initial PS concentration varied

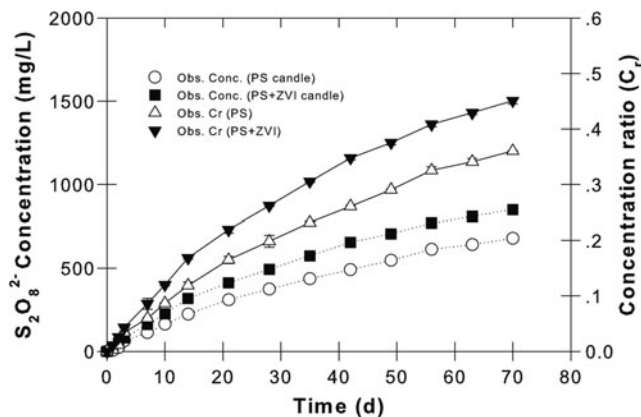


FIG. 3. Observed PS concentrations and concentration ratio (C_r) in water.

depending on the amount of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, apart from the lowest mixture of PS (i.e., 1:175), all mixtures were in the range of 4,000–5,000 mg/L at 120 h (Fig. 2). Several researchers have demonstrated that these concentrations would be sufficient to remove most prominent organic contaminants in the aqueous solution (Huang *et al.*, 2005; Tsitonaki *et al.*, 2010; Petri *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2012).

To successfully create a reactive barrier to treat contaminated groundwater, the slow-release oxidant should provide a continuous supply of PS and maintain its cylindrical shape in the wells. Although the highest mixture of 1:3.50 was able to release sufficient concentration, due to higher PS mass, the candle lost its shape after releasing PS. This could impede removal of the spent candles from wells. By contrast, the higher paraffin composition encapsulated the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ granules and prevented complete release of PS (Fig. 2). Therefore, we selected the 1:3.0 mixtures for further study.

Once the mixture of paraffin and PS was finalized, we further evaluated the suitable mixture of the activator candle (i.e., ZVI) with PS candles. As PS was released from the top candle in the perpendicular-to-the-axis direction, it slowly reacted with the released ZVI from the bottom candle. Since

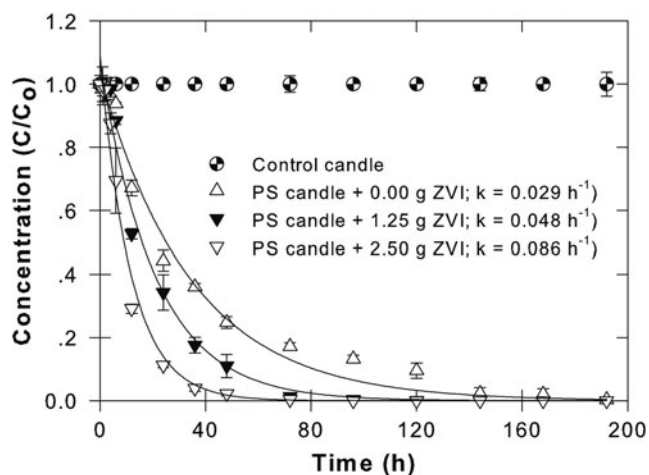


FIG. 4. Temporal changes in methyl orange (MO) concentration (100 mg/L) when treated with PS and varying mass of ZVI candles.

the iron activation process involves both sulfate radical generation [Eq. (2)] and radical scavenging [Eq. (3)], the optimum amount of ZVI is important to avoid excess scavenging (Tsitonaki *et al.*, 2010; Liang *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014). To produce $\text{SO}_4^{\bullet-}$, an equal amount of PS and ZVI for one candle is unnecessary. Previous research has found that an excess amount of Fe^{2+} could reduce $\text{SO}_4^{\bullet-}$ from the solution as it acts as an intrinsic scavenger (Kolthoff and Miller, 1951; Anipsitakis and Dionysiou, 2003; Teel *et al.*, 2011). In addition, the concentration of Fe^{2+} of <250 mg/L was sufficient for the PS activation; otherwise it would compete with $\text{SO}_4^{\bullet-}$ for target contaminants (Block *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009).

To determine the appropriate mass of ZVI candle to use, a PS candle of 1:3.0 mixtures was paired with two different ZVI candle weights (1.25, 2.50 g). This ZVI mass reflects 25% and 50% of the PS candle weight (i.e., 5 g). Results showed that the 2.50 g ZVI+PS candle pairing released a twofold increase in PS concentration over the PS only candle at 0.25 h (Supplementary Fig. S2B). This is likely due to the fact that ZVI not only activated PS in the solution but also activated PS at the candle surface to generate $\text{SO}_4^{\bullet-}$. When PS is released from the candles, it leaves tiny voids, which later serve as activating sites for subsequent PS particles, causing PS embedded in the nearby surface of the wax to be released rapidly into solution. While the initial release rate of PS was affected by ZVI, the concentration of PS observed at 120 h was similar between the 2.5 and 0 g ZVI candle (Fig. 2). Thus, we confirmed that the ZVI candle had no effect on the PS release at 120 h after initiation.

Longevity of PS candles

To take advantage of the merits of the slow-release candles for field application, the performance of the PS + ZVI candles must first be characterized. The results from the longevity experiment showed that the PS concentration reached 850 mg/L within 70 days (Fig. 3). This longer timeframe, compared to the earlier batch experiment, was due to the larger experimental setup (~20 L). We used C_r data from our longevity experiment and fit the dissolution data to a power function to extrapolate data from the 70-day experiment (Kang *et al.*, 2004). Results showed that, with our candle size and formulation, the PS + ZVI candles would possibly release most PS to the subsurface (i.e., $C_r=1.0$) at 210, and 270 days for the PS candle (Supplementary Fig. S3). Comparing our longevity study of PS with that of slow-release permanganate (Christenson *et al.*, 2012), we found a similar pattern of oxidant release. However, the release ratios in both results are not proportional because both the candle system and oxidant mass differ. Besides solid paraffin wax, a mixture of cement/sand/water (Liang *et al.*, 2011a) and stearic acid (Yuan *et al.*, 2013) had also been used to bind these oxidant granules. Although different materials were selected, all results indicated that these release materials would be able to release oxidant for a long time.

Treatment of MO by PS+ZVI candles

Two questions regarding using the selected PS candle (1:3.0) for treating contaminant are as follows: what ratio of PS and ZVI should be used and will this dual candle

TABLE 1. TEMPORAL CHANGES IN pH OF TREATMENT SOLUTIONS UNDER BATCH CONDITIONS

Treatment	pH following treatment of methyl orange											
	Time (min)											
	0 min	15	30	45	60	90	120	180	270	360	360	360
PS slow-release experiment												
Control (KCl)	6.70	7.48 (0.03)	7.03 (0.06)	7.12 (0.07)	6.92 (0.11)	7.12 (0.08)	7.10 (0.07)	7.08 (0.06)	6.93 (0.05)	6.54 (0.03)	6.11 (0.03)	6.11 (0.03)
MO + PS	6.70	3.55 (0.09)	3.42 (0.10)	3.34 (0.09)	3.30 (0.11)	3.26 (0.11)	3.21 (0.09)	3.16 (0.10)	3.09 (0.09)	3.03 (0.11)	2.83 (0.10)	2.83 (0.10)
MO + ZVI	6.70	5.92 (0.02)	5.98 (0.01)	6.09 (0.05)	5.76 (0.11)	5.97 (0.02)	5.94 (0.03)	5.89 (0.02)	5.96 (0.15)	5.80 (0.13)	5.77 (0.19)	5.77 (0.19)
MO + PS + ZVI	6.70	3.37 (0.05)	3.28 (0.09)	3.17 (0.08)	3.12 (0.03)	3.05 (0.01)	2.94 (0.03)	2.86 (0.05)	2.70 (0.02)	2.55 (0.05)	2.33 (0.04)	2.33 (0.04)

Values in parenthesis are standard deviation.

KCl, potassium chloride; PS, persulfate; ZVI, zero-valent iron; MO, methyl orange.

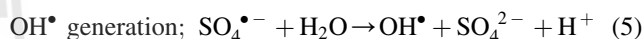
effectively treat MO-contaminated solution? In an attempt to answer these questions, MO degradation by a PS candle with a varied mass of ZVI was tested. The results showed an increase in first-order degradation with increasing mass of ZVI ($k=0.029\text{ h}^{-1}$, 0 g ZVI; $k=0.048\text{ h}^{-1}$, 1.25 g ZVI; $k=0.086\text{ h}^{-1}$, 2.50 g ZVI) (Fig. 4). PS alone reduced the MO concentration from 100 mg/L to nearly zero in 200 h (Fig. 4), while with PS + ZVI candles, MO degradation was completed within 50 h for 2.50 g ZVI and within 90 h for 1.25 g ZVI. These results confirmed that if PS candles with 2.50 g ZVI candles generate and sustain PS concentration $\geq 4,000\text{ mg/L}$ at 50 h (Supplementary Fig. S2B), most organic contaminant degradation would be possible within the chemically active zone (Huang *et al.*, 2005; Tsitonaki *et al.*, 2010; Petri *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2012).

Given that the PS + ZVI candles released a large pulse of PS immediately after placing the candles in the solution (Supplementary Fig. S2B), the MO concentration did not dramatically decrease as expected. Rather, the MO concentration slowly decreased and followed a first-order degradation rate after 3 h (Fig. 4). We first suspected that the adsorption of MO on the paraffin may have been responsible, so we conducted a parallel experiment using a control candle with KCl instead of PS. The result showed no reduction in the MO concentration (Fig. 4). Similar work by Rauscher *et al.* (2012) and Kambhu *et al.* (2012) using paraffin as the mixture media reported mixed results on chemical adsorption. Neither adsorption of PS nor benzene by paraffin was observed by Kambhu *et al.* (2012). In contrast, Rauscher *et al.* (2012) found that paraffin was responsible for the adsorption of phenanthrene onto the permanganate candle surface, which later desorbed as a degradation product.

Temporal changes in pH were monitored for 360 h (Table 1). The results showed that the pH measurements dropped from 6.7 to 2.8 for the treatment of MO with PS candles and to pH 2.3 for the treatment of MO with PS + ZVI candles. This reduction in pH likely resulted from the production of sulfate and, subsequently, sulfuric acid (House, 1962; Petri

et al., 2011). In contrast, an increase in the pH from 6.7 to 7.1 was observed when PS and ZVI became limited (data not shown). The differences here were from the continual supply of PS ions and ZVI, which is the main advantage of using slow-release candles. The solution, therefore, received an excess amount of $\text{SO}_4^{\bullet-}$, thereby continually reducing the solution pH. This is attributed to the continued generation of HSO_4^- with the progress of the reaction (Liang and Lai, 2008). Given that a pH decrease usually occurs following PS + ZVI treatment, the intrinsic groundwater buffering system and dilution capacity would eventually adjust the overall pH to normal (ITRC, 2005).

In the MO and PS + ZVI candle system, MO decolorization was observed during the degradation experiment. It was proposed that the MO decolorization was a direct result of the destruction of the azo bond ($-N=N-$) in the chromophore of the azo dyes by $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Gomathi Devi *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2014; Rodriguez *et al.*, 2014). Another possible mechanism is from the $\text{SO}_4^{\bullet-}$ induction of the formation of other active species, that is, hydroxyl radicals (OH^\bullet) as shown in Equation (5) (Waldemer *et al.*, 2007):

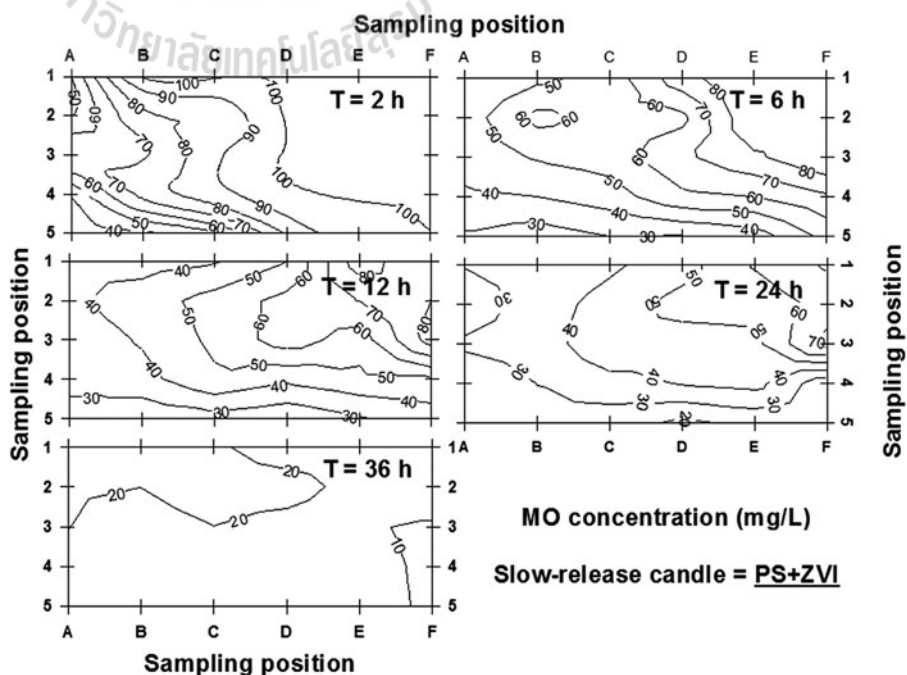


The OH^\bullet generation would also cause a decrease in solution pH during treatment (Table 1). Although this reaction is slow, past research has shown that the MO azo bond started to break 25 min after starting the experiment (Naderpour *et al.*, 2013). Therefore, we proposed the breakage of $-N=N-$ in MO molecules by ZVI-activated PS as similar to the breakage of the $-N=N-$ bond of orange G, one of the prominent azo dyes (Rodriguez *et al.*, 2014).

The 2D tank experiment

In the second part of this study, 2D tank experiments were conducted to investigate the following: (1) the PS release pattern in the 2D tank with advection, and (2) the removal

FIG. 5. Changes in spatial MO concentration in 2D tank when treated with PS + ZVI candles at $T=2, 6, 12, 24,$ and 36 h .



percentage of MO and the delineation of MO degradation in the tank. PS and ZVI candles were sealed on top of each other, which imitated how they would be inserted into an aquifer (Supplementary Fig. S4). PS concentrations from any sampling points in the 2D tank (i.e., A1 to F5, Supplementary Fig. S4) were representative of the PS plume at the time of collection. The PS concentration observed from the tank was highest at 8,000 mg/L in the first 2 h and slowly decreased as the fresh water came in. These large initial amounts of PS in the initial phase were in agreement with the PS release in the batch experiment (Supplementary Fig. S2B). At 72 h, PS concentration from 2,000 to 7,000 mg/L was observed throughout the 2D tank. The uneven PS distribution can be explained by the gaps between the well casing and the outer surface of the candles and that the oxidant releases only downward in the tank through density-driven advection. These release patterns also manifested that the contaminant embedded under the candle location would likely be first affected and the treatment zone increased vertically.

To qualitatively visualize the MO decolorizing pattern, we saturated a 2D tank with MO and analyzed the temporal changes in color disappearance following treatment with the PS + ZVI candles. Using a spatial array of sampling ports, in 2 h, MO adjacent to the candle location had decreased ~45%, and in 24 h, ~75% of MO had been removed at the bottom of the tank (Fig. 5). By 36 h, >85% had been removed from most of the tank, except the top two rows of the tank where between 70% and 80% removal was recorded (Fig. 5). Since we did not apply any agitation and had less control on the preferential flow compared to the batch experiment, an uneven pattern of hydrodynamic behavior in the 2D tank was expected.

To quantify the overall removal percentage, the effluent samples were collected from the effluent port (Fig. 1). We only recovered ~50% after 36 h of flushing (data not shown). The MO concentration in the outflow water was higher than in the water samples collected from the sampling ports alongside the 2D tank, suggesting that MO was not completely degraded from the slow release in the tank. This is not uncommon as it is often difficult to quantify treatment differences in short finite-length tanks (Lee and Schwartz, 2007a; Chokejaroenrat *et al.*, 2013). MO is pushed out while the $\text{SO}_4^{\bullet-}$ is dissolved in, and the area for interaction between the $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and MO is generally confined to the interface between the oxidant and the contaminant plume. To evaluate the efficacy of using PS + ZVI candle, we selectively collected samples from the effluent reservoir. Approximately 90% of MO removal was observed within 120 h, suggesting a beneficial use of PS + ZVI in the form of a slow-release oxidant. This reveals that the release of PS from the PS + ZVI candles was able to oxidize MO effectively in the down-gradient area. Therefore, the candles can also be used as a containment of organic contaminant plume.

Our experimental conditions included a flow rate of 2 mL/min, while the others had no flow rate (Kambhu *et al.*, 2012). In addition, in our case, the density-driven flow was minor compared with advection. Given that natural groundwater flow is slower than under our experimental conditions, chemical oxidants may bypass the contaminated zone resided in LPZ during treatment. Once the porous zones surrounding a LPZ are treated, contaminants diffuse out of the LPZ and contaminate flowing water (Bass *et al.*, 2000; McGuire *et al.*,

2006). To overcome both a density-driven oxidant and to ensure uniformity of oxidant throughout the treatment zone, the PS concentration should remain high and continuously be released. Therefore, with time, the PS + ZVI candles would be capable of creating larger treatment zones in the aquifer. However, the efficiency of ZVI-activated PS toward other organic contaminants depends on the competition kinetic between contaminants and reactive species that may be resided in the soil and groundwater system. To effectively use PS + ZVI candles in the subsurface, the candles were needed to be optimized for the hydrologic and environmental conditions of the target treatment zone before extrapolate batch treatability studies for practical application.

Conclusion

Slow-release PS + ZVI candles were encapsulated in paraffin and tested under batch and transport conditions to evaluate the sustainable release of activated PS and its ability to degrade the test pollutant, MO, in solution. The composition ratio of release material and PS was selected at 1:3.0 by weight in our study and can be adjusted depending on the designed PS release rate and field conditions. Differing amounts of ZVI as an activator were also tested. Early in the experiment, the initial release rate was high and then it slowed, but was sustained with time. The degradation results showed that the activated PS was able to degrade ~98% of the MO in 48 h under the batch condition, while 90% removal was observed within 120 h in the 2D tank. Although a number of factors associated with the subsurface hydrogeology of the contaminated site must first be considered before using slow-release PS + ZVI candles under field conditions, our laboratory-scale results supported that slow-release PS + ZVI candles could be used as an alternative means for long-term *in situ* remediation of contaminated aquifers.

Acknowledgments

Funding was provided by the Institute of Research and Development (IRD), Suranaree University of Technology and the School of Environmental Engineering, Institute of Engineering at Suranaree University of Technology.

Author Disclosure Statement

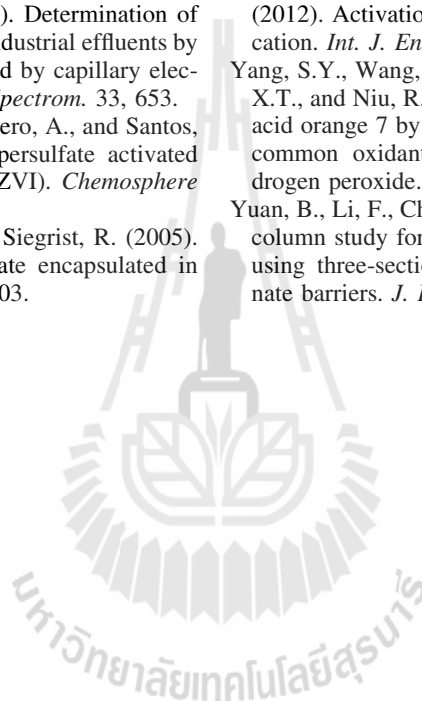
No competing financial interests exist.

References

- Al-Qaradawi, S., and Salman, S.R. (2002). Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *J. Photochem. Photobiol. A* 148, 161.
- Anipsitakis, G.P., and Dionysiou, D.D. (2003). Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4790.
- Bass, D.H., Hastings, N.A., and Brown, R.A. (2000). Performance of air sparging systems: A review of case studies. *J. Hazard. Mater.* 72, 101.
- Block, P.A., Brown, R.A., and Robinson, D. (2004). In Novel activation technologies for sodium persulfate *in situ* chemical oxidation. *Proceedings of the 4th International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey, CA, May 24.

- Chen, K.F., Kao, C.M., Wu, L.C., Surampalli, R.Y., and Liang, S.H. (2009). Methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation by ferrous ion-activated persulfate oxidation: Feasibility and kinetics studies. *Water Environ. Res.* 81, 687.
- Chokejaroenrat, C., Kananizadeh, N., Sakulthaew, C., Comfort, S., and Li, Y. (2013). Improving the sweeping efficiency of permanganate into low permeable zones to treat TCE: Experimental results and model development. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13031.
- Christenson, M.D., Kambhu, A., and Comfort, S.D. (2012). Using slow-release permanganate candles to remove TCE from a low permeable aquifer at a former landfill. *Chemosphere* 89, 680.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., and Bishop, P.L. (1999). Degradation of azo dyes containing aminonaphthol by *Sphingomonas* sp. strain 1CX. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 23, 341.
- Crimi, M.L., and Siegrist, R.L. (2004). Impact of reaction conditions on MnO₂ genesis during permanganate oxidation. *J. Environ. Eng. ASCE* 130, 562.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., and Djafarzadeh, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* 129, 116.
- Deng, D., Peng, L., Guan, M., and Kang, Y. (2014). Impact of activation methods on persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether. *J. Hazard. Mater.* 264, 521.
- Dhananjeyan, M.R., Fine, E., and Kiwi, J. (2000). Synthetic polymer delivery system: Sustained release of persulfate during the photo-oxidation of an azo-dye. *J. Photochem. Photobiol. A* 136, 125.
- Eberson, L. (1982). Electron-transfer reactions in organic chemistry. *Adv. Phys. Org. Chem.* 18, 79.
- Eyerdom, T.J. (2014). *Treating Organic Pollutants in Urban Runoff Using Slow-Release Oxidants: Laboratory and Field Investigations*. MS thesis. Ohio University. Available at: https://etd.ohiolink.edu/ap/1070::NO:10:P10_ACCESSION_NUM:ohiou1398683119 (accessed February 14, 2015)
- Gayathri, S., Ayten, Q., and Meysun, A. (2010). Bioprospecting potential of fast growing endophytic bacteria from leaves of mangrove and salt-marsh plant species. *Ind. J. Biotechnol.* 9, 397.
- Ghauch, A., Tuqan, A.M., Kibbi, N., and Geryes, S. (2012). Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 213, 259.
- Gomare, S., Jadhav, J., and Govindwar, S. (2008). Degradation of sulfonated azo dyes by the purified lignin peroxidase from *Brevibacillus laterosporus* MTCC 2298. *Biotechnol. Bioproc. E* 13, 136.
- Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K., and Munikrishnappa, C. (2009). Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 164, 459.
- Guettaï, N., and Ait, A. H., (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: Kinetics study. *Desalination* 185, 439.
- House, D.A. (1962). Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.* 62, 185.
- Huang, K.C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., and Block, P.A. (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 61, 551.
- Hussain, I., Zhang, Y., Huang, S., and Du, X. (2012). Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 203, 269.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A., and Sakakibara, M. (2006). A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13, 313.
- ITRC. (2005). *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation Of Contaminated Soil And Groundwater*. Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, DC, Available at: <http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=45> (Accessed February 2, 2015)
- Kambhu, A., Comfort, S., Chokejaroenrat, and C., Sakulthaew, C. (2012). Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere* 89, 656.
- Kang, N., Hua, I., and Rao, P.S.C. (2004). Production and characterization of encapsulated potassium permanganate for sustained release as an *in situ* oxidant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5187.
- Kolthoff, I.M., and Miller, I.K. (1951). The chemistry of persulfate I: The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3055.
- Krembs, F.J., Siegrist, R.L., Crimi, M.L., Furrer, R.F., and Petri, B.G. (2010). ISCO for groundwater remediation: Analysis of field applications and performance. *Ground Water Monit. R* 30, 42.
- Lee, E.S., and Schwartz, F.W. (2007a). Characteristics and applications of controlled-release KMnO₄ for groundwater remediation. *Chemosphere* 66, 2058.
- Lee, E.S., and Schwartz, F.W. (2007b). Characterization and optimization of long-term controlled release system for groundwater remediation: A generalized modeling approach. *Chemosphere* 69, 247.
- Lee, E.S., Woo, N.C., Schwartz, F.W., Lee, B.S., Lee, K.C., Woo, M.H., Kim, J.H., and Kim, H.K. (2008). Characterization of controlled-release KMnO₄ (CRP) barrier system for groundwater remediation: A pilot-scale flow-tank study. *Chemosphere* 71, 902.
- Li, H., Guo, J., Yang, L., and Lan, Y. (2014). Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc. *Sep. Purif. Technol.* 132, 168.
- Liang, C.J., and Lai, M.C. (2008). Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation. *Environ. Eng. Sci.* 25, 1071.
- Liang, S.H., Chen, K.F., Wu, C.S., Lin, Y.H., and Kao, C.M. (2014). Development of KMnO₄-releasing composites for *in situ* chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. *Water Res.* 54, 149.
- Liang, S.H., Kao, C.M., Kuo, Y.C., and Chen, K.F. (2011a). Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater. *J. Hazard. Mater.* 185, 1162.
- Liang, S.H., Kao, C.M., Kuo, Y.C., Chen, K.F., and Yang, B.M. (2011b). *In situ* oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. *Water Res.* 45, 2496.
- McGuire, T.M., McDade, J.M., and Newell, C.J. (2006). Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites. *Ground Water Monit. R* 26, 73.
- Naderpour, H., Noroozifar, M., and Khorasani-Motlagh, M. (2013). Photodegradation of methyl orange catalyzed by nanoscale zerovalent iron particles supported on natural zeolite. *J. Iran Chem. Soc.* 10, 471.
- Peng, Y., Fu, D., Liu, R., Zhang, F., and Liang, X. (2008). NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye acid orange 7. *Chemosphere* 71, 990.

- Petri, B.G., Watts, R.J., Tsitonaki, A., Crimi, M., Thomson, R., and Teel, A.L. (2011). Fundamentals of ISCO using persulfate. In R.L. Siegrist, R.L., Crimi, and T.J. Simpkin, Eds., *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. New York: Springer, p. 147.
- Pi, K.-W., Xiao, Q., Zhang, H.-Q., Xia, M., and Gerson, A. R. (2014). Decolorization of synthetic methyl orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Saf. Environ. Protect.* 92, 796.
- Parthasarathy, N.V., and Sanghi, I.A. (1958). A simple technic for the calibration of the wavelength scale of spectrophotometers. *Nature* 182, 44.
- Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., and Gunasekaran, P. (2006). Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. *Indian J. Exp. Biol.* 44, 618.
- Rauscher, L., Sakulthaew, C., and Comfort, S. (2012). Using slow-release permanganate candles to remediate PAH-contaminated water. *J. Hazard. Mater.* 241–242, 441–449.
- Riu, J., Schonss, I., and Barcelo, D. (1998). Determination of sulfonated azo dyes in groundwater and industrial effluents by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis/mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 33, 653.
- Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A., and Santos, A. (2014). Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 101, 86.
- Ross, C., Murdoch, L., Freedman, D., and Siegrist, R. (2005). Characteristics of potassium permanganate encapsulated in polymer. *J. Environ. Eng. ASCE* 131, 1203.
- Sureshvar, K., Bharathiraja, B., Jayakumar, M., Jayamuthunagai, J., and Balaji, L. (2010). Removal of azo dye compounds from paper industries wastes using phytoremediation methodology. *Int. J. Chem. Sci.* 8, 687.
- Teel, A.L., Ahmad, M., and Watts, R.J. (2011). Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. *J. Hazard. Mater.* 196, 153.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R.L., and Bjerg, P.L. (2010). *In situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 55.
- Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., and Nurmi, J.T. (2007). Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1010.
- Wang, C.W., and Liang, C. (2014). Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chem. Eng. J.* 254, 472.
- Xu, X.R., Li, S., Hao, Q., Liu, J.L., Yu, Y.Y., and Li, H.B. (2012). Activation of persulfate and its environmental application. *Int. J. Environ. Bioenerg.* 1, 60.
- Yang, S.Y., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W.Y., Shao, X.T., and Niu, R. (2010). Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* 179, 552.
- Yuan, B., Li, F., Chen, Y., and Fu, M. (2013). Laboratory-scale column study for remediation of TCE-contaminated aquifers using three-section controlled-release potassium permanganate barriers. *J. Environ. Sci.* 25, 971.



ประวัติผู้วิจัย

ดร. ชนัตต์ โชคเจริญรัตน์

Chanat Chokejaroenrat, Ph.D.



Educational Background:

2008 – 2012	Ph.D. Major: Engineering University of Nebraska – Lincoln, Nebraska, USA
2005 – 2008	M.S. Major: Environmental Engineering University of Nebraska – Lincoln, Nebraska, USA
1996 – 2000	B.Eng. Civil Engineering (2nd Honor) King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

Research Grants:

- (4) 2015 Project Leader - Removing a potent natural hormone (17 β -Estradiol) from water by ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation, Suranaree University of Technology **(394,000 THB)**
- (3) 2014 Co-PI - Using combined approach between slow-release permanganate candles and biodegradation to remediate 17 β -Estradiol (E2) in contaminated water, National Science and Technology Development Agency **(250,000 THB)**
- (2) 2014 Co-PI - Treatment of chromium (VI) from contaminated water by chemical and biological approaches, Department of Veterinary technology, Faculty of Veterinary Technology, Kasetsart University **(250,000 THB)**
- (1) 2013 Project Leader - Evaluation of enhanced persulfate-ISCO performance by using controlled-release activated persulfate to remove chemical residuals in the subsurface, Institute of Research and Development, Suranaree University of Technology **(100,000 THB)**

International Publications:

- (10) 2016 C. Sakulthaew, and **C. Chokejaroenrat**. Oxidation of 17 β -estradiol in water by slow-release permanganate candles. Environmental Engineering Science (Submitted)
- (9) 2015 C. Sakulthaew, S.D. Comfort, **C. Chokejaroenrat**, C. Harris, and X. Li Removing PAHs from urban runoff water by combining ozonation, adsorption and biodegradation. Chemosphere 141, 265–273.
- (8) 2015 **C. Chokejaroenrat**, C. Sakulthaew, T. Satapanajaru, T. Tikhamram, A. Pho-Ong, and T. Mulseesuk. Treating methyl orange in a two-dimensional flow tank by in situ chemical

oxidation using slow-release persulfate activated with zero-valent iron. *Environmental Engineering Science* 32(12) 1007-1015.

- (7) 2015 N. Kananizadeh, **C. Chokejaroenrat**, S.D. Comfort, and Y. Li. Modeling Improved ISCO treatment of low permeable zones via viscosity modification: Assessment of system variables. *Journal of Contaminant Hydrology* 173: 25-37.
- (6) 2014 C. Sakulthaew, S.D. Comfort, **C. Chokejaroenrat**, C. Harris, and X. Li. A combined chemical and biological approach to transforming and mineralizing PAHs in runoff water. *Chemosphere* 117: 1 – 9.
- (5) 2014 **C. Chokejaroenrat**, S.D. Comfort, C. Sakulthaew, and B.I. Dvorak. Improving the treatment of non-aqueous phase TCE in low permeable zones with permanganate. *Journal of Hazardous Material* 268:177 – 184.
- (4) 2013 **C. Chokejaroenrat**, N. Kananizadeh, C. Sakulthaew, S.D. Comfort, and Y. Li. Improving the sweeping efficiency of permanganate into low permeable zones to treat TCE: Experimental results and model development. *Environmental Science and Technology* 47:13031-13038.
- (3) 2012 A. Kambhu, S.D. Comfort, **C. Chokejaroenrat**, and C. Sakulthaew. Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere* 89:656–664.
- (2) 2011 **C. Chokejaroenrat**, S.D. Comfort, C. Harris, D. Snow, D. Cassada, C. Sakulthaew, and T. Satapanajaru. Transformation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by permanganate. *Environmental Science and Technology* 45:3643-3649.
- (1) 2010 J.A. Albano, S.D. Comfort, V. Zlotnik, T. Halihan, M. Burbach, **C. Chokejaroenrat**, S. Onanong, and W. Clayton. In situ chemical oxidation of RDX-contaminated ground water with permanganate at the Nebraska Ordnance Plant. *Ground Water Monitoring & Remediation* 30:96-106.